



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102083785 A

(43) 申请公布日 2011.06.01

(21) 申请号 200980125706.8

代理人 孟慧岚 李炳爱

(22) 申请日 2009.06.23

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C07C 69/65 (2006.01)

12/165824 2008.07.01 US

C07C 69/653 (2006.01)

C07C 69/657 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C07C 235/08 (2006.01)

2010.12.31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/048204 2009.06.23

(87) PCT申请的公布数据

W02010/002625 EN 2010.01.07

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 P·M·墨菲 T·赫沃特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

权利要求书 1 页 说明书 25 页

(54) 发明名称

氟化酯

(57) 摘要

本发明公开了具有式 2A、2B 或 2C 的化合物或它们的混合物, $(R_a-O-CO-)_2Y$ 式 2A; $R_a-O-CO-Y-CO-O-(CH_2CH_2)R_f$ 式 2B; $R_a-O-CO-Y-CO-O-R$ 式 2C; 其中 R_a 为基团 (i) $R_f(CH_2CF_2)_d-(C_6H_{2g})-$, (ii) $R_fOCF_2CF_2-(C_6H_{2g})-$, (iii) $R_fOCFHCFCF_2O(CH_2CH_2O)_v-(C_6H_{2g})-$, (iv) $R_fOCFHCFCF_2O(C_6H_{2w})-$, (v) $R_fOCF(CF_3)CONH-(C_6H_{2g})-$, 或 (vi) $R_f(CH_2)_h[(CF_2CF_2)_i(CH_2CH_2)_j]_k$; 每个 R_f 独立地为 $C_eF_{(2e+1)}$; e 为 2 至约 6; d 为 1 至约 3; g 为 1 至 4; v 为 1 至约 4; w 为约 3 至约 12; h 为 1 至约 6; i 、 j 和 k 各自独立地为 1、2 或 3; 前提条件是基团 (vi) 中的碳原子总数为约 8 至约 22; Y 为具有烯属不饱和度的直链或支链二价基团, 其具有式 $-C_eH_{(2e-2)}-$, 其中 e 为 2 或 3; R 为 H 或直链或支链烷基 $C_bH_{(2b+1)}-$; 并且 b 为 1 至约 18。

1. 式 2A、2B 或 2C 的化合物或它们的混合物

$(R_a-O-CO-)_2Y$ 式 2A

$R_a-O-CO-Y-CO-O-(CH_2CH_2)R_f$ 式 2B

$R_a-O-CO-Y-CO-O-R$ 式 2C

其中

R_a 为基团

(i) $R_f(CH_2CF_2)_d-(C_gH_{2g})-$;

(ii) $R_fOCF_2CF_2-(C_gH_{2g})-$;

(iii) $R_fOCFHCF_2O(CH_2CH_2O)_v-(C_gH_{2g})-$;

(iv) $R_fOCFHCF_2O(C_wH_{2w})-$;

(v) $R_fOCF(CF_3)CONH-(C_gH_{2g})-$;或

(vi) $R_f(CH_2)_h[(CF_2CF_2)_i(CH_2CH_2)_j]_k$

每个 R_f 独立地为 $C_cF_{(2c+1)}$;

c 为 2 至约 6 ; d 为 1 至约 3 ; g 为 1 至 4 ; v 为 1 至约 4 ;

w 为约 3 至约 12 ; h 为 1 至约 6 ; i 、 j 和 k 各自独立地为 1、2 或 3 ;

前提条件是基团 (vi) 中的碳原子总数为约 8 至约 22 ;

Y 为下式的具有烯属不饱和度的直链或支链二价基团 $-C_eH_{(2e-2)}-$

其中 e 为 2 或 3 ;

R 为 H 或直链或支链烷基 $C_bH_{(2b+1)}-$; 并且

b 为 1 至约 18。

2. 权利要求 1 的化合物, 其中 R_a 为 $R_f(CH_2CF_2)_d-(C_gH_{2g})-$; $R_fOCF_2CF_2-(C_gH_{2g})-$; $R_fOCFHCF_2O(CH_2CH_2O)_v-(C_gH_{2g})-$; 或 $R_fOCFHCF_2O(C_wH_{2w})-$ 。

3. 权利要求 1 的化合物, 其中 c 为 3 或 4。

4. 权利要求 1 的化合物, 其中 Y 为 $CH=CH$ 、 $CH_2C(=CH_2)$ 、 $C(CH_3)=CH_2$ 、 $CH=CHCH_2$ 、或 $CH_2CH=CHCH_2$ 。

5. 权利要求 2 的化合物, 其中 d 为 1, g 为 1, 并且 R_f 为 C_3F_7 或 C_4F_9 。

6. 权利要求 5 的化合物, 其中 Y 为 $CH=CH$ 、 $CH_2C(=CH_2)$ 、或 $C(CH_3)=CH_2$ 。

7. 权利要求 1 的化合物, 其中 R_a 为 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2$ 或 $C_3F_7CH_2CF_2CH_2CH_2$, 并且 R_f 为 $(CF_2)_6F$ 。

氟化酯

[0001] 发明背景

[0002] 过去,许多氟代烷基表面活性剂基于全氟烷基乙醇 $F(CF_2CF_2)_qCH_2CH_2OH$ (所谓的“调聚物 B 醇”),其中 q 通常为约 2 至 10。所述调聚物 B 醇及其制备方法由 Kirchner 等人描述于美国专利 5,202,506 中。其它基于调聚物 B 醇的氟代烷基表面活性剂包括“双尾”阴离子表面活性剂,如 $F(CF_2CF_2)_q(CH_2CH_2)OC(=O)CH_2CH(SO_3Na)COO(CH_2CH_2)(CF_2CF_2)_qF$, 其中 q 如上定义,其通过首先使两摩尔的一种或多种全氟烷基乙醇与一摩尔马来酸酐反应,接着使二酯产物与亚硫酸氢钠溶液反应来制备,如例如 Yoshino 等人在“Surfactants having polyfluoroalkyl chains.II.Syntheses of anionic surfactants having two polyfluoroalkyl chains including a trifluoromethyl group at each tail and their flocculation-redispersion ability for dispersed magnetite particles in water”, Journal of Fluorine Chemistry(1995),70(2),187-91 中所述。Yoshino 等人报导了用于超临界二氧化碳的实例,其中 q 为 2、3 和 4。Yoshino 等人报导了双尾表面活性剂,其中两个端基均限于全氟烷基。

[0003] Nagai 等人在美国专利申请 2008/0093582 中描述了具有 $R_f-(CH_2)_m-(X^1)_{p1}-CH(SO_3M)(X^2)_{q1}-R_h$ 结构的双尾表面活性剂,其中 R_f 为可包含醚键的氟代烷基, X^1 和 X^2 为相同或不同的二价连接基团; M 为 H、碱金属、半碱土金属、或铵; R_h 为烷基; $n1$ 为 1 至 10 的整数;并且 $p1$ 和 $q1$ 各自为 0 或 1。

[0004] 用于制备此类表面活性剂的全氟烷基乙醇的一种常见合成途径是使用四氟乙烯的多步方法。四氟乙烯是有限的、危险的且昂贵的中间体。希望提供在它们的制备中较少使用或不使用四氟乙烯的氟化表面活性剂。还期望提供新型以及改进的氟化表面活性剂,其中现有技术中的全氟烷基被部分氟化的端基替代,所述部分氟化的端基需要较少的四氟乙烯并且显示出提高的氟效率。“氟效率”是指在施用到基底上时使用最少量的含氟化合物来获得期望的表面效果或表面活性剂特性的能力,或使用相同量的氟来获得更佳性能的能力。与比较聚合物相比,具有高度氟效率的聚合物使用更少量的氟来产生相同程度或更高层次的表面效果。本发明提供了此类改进的氟化表面活性剂。

[0005] 发明概述

[0006] 本发明还包括式 2A、2B 或 2C 的化合物或它们的混合物

[0007] $(R_a-O-CO-)_2Y$ 式 2A

[0008] $R_a-O-CO-Y-CO-O-(CH_2CH_2)R_f$ 式 2B

[0009] $R_a-O-CO-Y-CO-O-R$ 式 2C

[0010] 其中

[0011] R_a 为基团 (i) $R_f(CH_2CF_2)_d-(C_gH_{2g})-$, (ii) $R_fOCF_2CF_2-(C_gH_{2g})-$, (iii) $R_fOCFHCF_2O(CH_2CH_2O)_v-(C_gH_{2g})-$, (iv) $R_fOCFHCF_2O(C_wH_{2w})-$, (v) $R_fOCF(CF_3)CONH-(C_gH_{2g})$, 或 (vi) $R_f(CH_2)_h[(CF_2CF_2)_i(CH_2CH_2)_j]_k$;

[0012] 每个 R_f 独立地为 $C_cF_{(2c+1)}$; c 为 2 至约 6; d 为 1 至约 3; g 为 1 至约 4; v 为 1 至约 4; w 为约 3 至约 12; h 为 1 至约 6; i 、 j 和 k 各自独立地为 1、2 或 3;前提条件是基团 (vi)

中的碳原子总数为约 8 至约 22；

[0013] Y 为具有烯属不饱和度的直链或支链二价基团，其具有式 $-C_eH_{(2e-2)}-$ ，其中 e 为 2 或 3；R 为 H 或直链或支链烷基 $C_bH_{(2b+1)}-$ ；并且 b 为 1 至约 18。

[0014] 发明详述

[0015] 本文商标以大写体表示。

[0016] 本发明的表面活性剂具有式 1A、1B、或 1C 或它们的混合物的结构。

[0017] $(R_a-O-CO-)_2X$ 式 1A

[0018] $R_a-O-CO-X-CO-O-(CH_2CH_2)R_f$ 式 1B

[0019] $R_a-O-CO-X-CO-O-R$ 式 1C

[0020] 其中

[0021] R 为 H 或直链或支链烷基 $C_bH_{(2b+1)}-$ ，其中 b 为 1 至约 18，优选约 6 至约 18；

[0022] 每个 R_f 独立地为 $C_cF_{(2c+1)}$ ，c 为约 2 至约 6，优选 2 至 4，并且更优选 4；

[0023] X 为直链或支链双官能烷基磺酸盐基团

[0024] $-C_eH_{(2e-1)}(SO_3M)-$ ，

[0025] 其中 e 为 2 或 3，优选 3；并且 M 为一价阳离子，该一价阳离子为氢、铵、碱金属、或碱土金属，并且优选为 Na；

[0026] R_a 选自结构 (i) 至 (vi)，其中 R_f 如上定义，并且 g 为 1 至约 4，优选 1 至 3，并且更优选 2；

[0027] (i) $R_f(CH_2CF_2)_d-(C_6H_{12})-$ ，其中 d 为 1 至约 3，优选 1 至 2，并且更优选 1；

[0028] (ii) $R_fOCF_2CF_2-(C_6H_{12})-$ ；

[0029] (iii) $R_f OCFHCF_2O(CH_2CH_2O)_v-(C_6H_{12})-$ ，其中 v 为 1 至约 4，优选 1 至 2，并且更优选 2；

[0030] (iv) $R_fOCFHCF_2O(C_wH_{2w})-$ ，其中 w 为约 3 至约 12，优选 4 至 6，并且更优选 4；

[0031] (v) $R_fOCF(CF_3)CONH-(C_6H_{12})-$ ；或

[0032] (vi) $R_f(CH_2)_h[(CF_2CF_2)_i(CH_2CH_2)_j]_k$ ，其中 h 为 1 至约 6，优选 1 至 3，并且更优选 1；并且 i、j 和 k 各自独立地为 1、2 或 3，优选 1 或 2，并且更优选 1；前提条件是基团 (vi) 中的碳原子总数为约 8 至约 22。

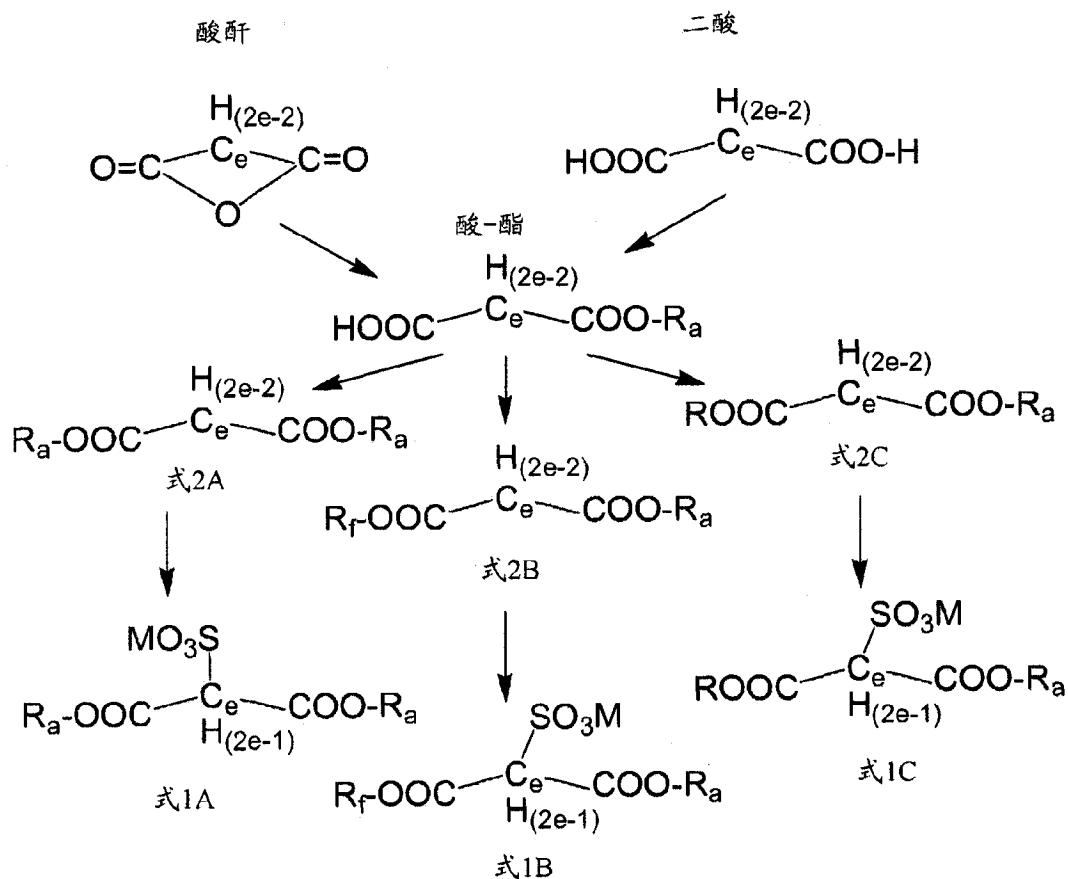
[0033] 优选的 R_a 基团为 (i)、(ii)、(iii)、和 (iv)。式 1A、1B 和 1C 的优选实施方案是下列那些：其中 R_a 为基团 (i) $R_f(CH_2CF_2)_d-(C_6H_{12})-$ ，(ii) $R_fOCF_2CF_2-(C_6H_{12})-$ ，(iii) $R_f OCFHCF_2O(CH_2CH_2O)_v-(C_6H_{12})-$ ，或 (iv) $R_fOCFHCF_2O(C_wH_{2w})-$ ；c 为 3 或 4；并且 X 为 $CH_2CH(SO_3M)$ 、 $CH_2CH(CH_2SO_3M)$ 、 $CH(CH_3)CH(SO_3M)$ 、 $CH_2CH(SO_3M)CH_2$ 、或 $CH_2CH(SO_3M)CH_2CH_2$ 。更具体地讲，式 1A、1B 和 1C 的优选实施方案是下列这些：其中 d 为 1，g 为 1 或 2，并且 R_f 为 C_3F_7 或 C_4F_9 。还具体地讲，优选下列化合物，其中 R_f 为 C_3F_7 或 C_4F_9 ，并且 X 为 $C_3H_5(SO_3Na)$ 或 $CH_2CH(SO_3Na)$ 。还优选式 1B 的化合物，其中 R_a 为 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2$ 或 $C_3F_7CH_2CF_2CH_2CH_2$ ，并且 R_f 为 $(CF_2)_6F$ 。

[0034] 式 1A ($R_aOCO-X-COOR_a$) 的优选实施方案是 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OC(O)C_3H_5(SO_3Na)C(O)OCH_2CH_2CF_2CH_2C_4F_9$ 。式 1B 的优选实施方案是 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OC(O)CH_2-CH(SO_3Na)C(O)OCH_2CH_2(CF_2)_6F$ 。式 1C 的优选实施方案是 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OC(O)CH_2CH(SO_3Na)C(O)O(CH_2)_6H$ 。

[0035] 与衍生自调聚物 B 醇的现有技术表面活性剂相比，式 1A、1B 和 1C 的表面活性剂降低了四氟乙烯在它们的制备中的使用，并且提供等同的或改进的表面活性剂特性。

[0036] 根据下列反应方案 A, 经由式 2A、2B 和 2C 的不饱和中间体来制备式 1A、1B 和 1C 的表面活性剂:

[0037]



[0038] 方案 A

[0039] 用于制备式 1A、1B 和 1C 的不饱和中间体是式 2A、2B 和 2C 或它们的混合物的化合物:

[0040] $(R_a-O-CO-)_2Y$ 式 2A

[0041] $R_a-O-CO-Y-CO-O-(CH_2CH_2)R_f$ 式 2B

[0042] $R_a-O-CO-Y-CO-O-R$ 式 2C

[0043] 其中

[0044] R_a 为基团

[0045] (i) $R_f(CH_2CF_2)_d-(C_gH_{2g})-$;

[0046] (ii) $R_fOCF_2CF_2-(C_gH_{2g})-$

[0047] (iii) $R_fOCFHCF_2O(CH_2CH_2O)_v-(C_gH_{2g})-$;

[0048] (iv) $R_fOCFHCF_2O(C_wH_{2w})-$;

[0049] (v) $R_fOCF(CF_3)CONH-(C_gH_{2g})-$; 或

[0050] (vi) $R_f(CH_2)_h[(CF_2CF_2)_i(CH_2CH_2)_j]_k-$

[0051] 每个 R_f 独立地为 $C_cF_{(2c+1)}$;

[0052] c 为 2 至约 6, 优选 2 至 4, 更优选 4;

[0053] d 为 1 至约 3, 优选 1 至 2, 更优选 1;

[0054] g 为 1 至 4, 优选 1 至 3, 更优选 2;

[0055] v 为 1 至约 4, 优选 2 至 3, 更优选 2;

[0056] w 为约 3 至约 12, 优选 4 至 6, 更优选 4;

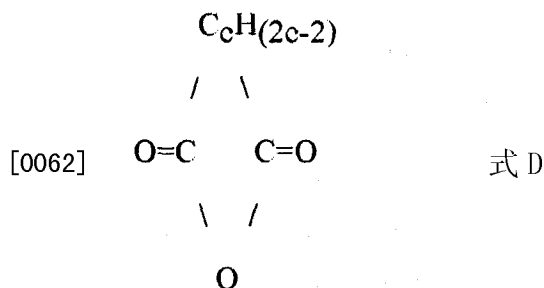
[0057] h 为 1 至约 6, 优选 1 至 3, 更优选 2;

[0058] i、j 和 k 各自独立地为 1、2 或 3, 优选 1 或 2, 更优选 1;

[0059] 前提条件是基团 (vi) 中的碳原子总数为约 8 至约 22;

[0060] Y 为具有烯属不饱和度的直链或支链二价基团, 其具有式 $-C_eH_{(2e-2)}-$ 其中 e 为 2 或 3, 优选 2; R 为 H 或直链或支链烷基 $C_bH_{(2b+1)}-$; 并且 b 为 1 至约 18, 优选 6 至 18。

[0061] 如下制备式 1A 的表面活性剂: 使两摩尔的式 R_a-OH 氟醇 (其中 R_a 如上定义) 与一摩尔的具有 $C_eH_{(2e-2)}-(COOH)_2$ 结构的不饱和直链或支链二元酸或其具有式 D 结构的酸酐反应以形成式 2A 不饱和二酯作为中间体



[0063] 其中 e 为 2 或 3。羧酸酯化方法是常规的, 如 Jain 和 Masse 在“Carboxylic acid esters: synthesis from carboxylic acids and derivatives” (Science of Synthesis (2006), 20b, 711-723) 中所论述的。当使游离酸基团与醇反应时, 优选酸催化剂或脱水剂。酸催化剂的实例是对苯甲磺酸的甲苯溶液, 而脱水剂的实例是二环己基碳二亚胺的二氯甲烷溶液。优选的不饱和二元酸和相应的酸酐是马来酸、衣康酸 (亚甲基丁二酸)、柠康酸 (甲基马来酸)、反式-戊烯二酸 ($HOOCCH_2CH=CHCOOH$)、和反式-β-氢化己二烯二酸 ($HOOCCH_2CH=CHCH_2COOH$) 以及酸酐。然后使式 2A 的不饱和二酯与亚硫酸氢钠水溶液反应形成磺酸。磺化技术由 Roberts 描述于“Sulfonation Technology for Anionic Surfactant Manufacture” (Organic Process Research & Development, 1998, 2, 194-202) 以及由 Sekiguchi 等人描述于美国专利 4, 545, 939 中。作为另外一种选择, 通过将三氧化硫加成到双键上, 可使上述烯烃前体转变成式 1A、1B 和 1C 的磺酸盐。游离的磺酸可用作表面活性剂, 或可将磺酸转变成铵盐、碱金属盐、或碱土金属盐, 并且优选转变成钠盐。本领域的技术人员将认识到, 可采用其它磺化方法如由 Roberts 和 Sekiguchi 所述的那些 (上文) 并且将其包括在本发明中。

[0064] 将磺酸根基团加成到式 1A、1B 和 1C 的双键上而制备式 2A、2B 和 2C 的表面活性剂, 致使形成立体异构体和区域异构体。出于本发明的目的, 所有异构体均是等效的, 并且所有均包括在式 2A、2B 和 2C 的定义中。

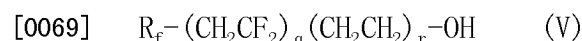
[0065] 如下所述来制备式 1B 和 1C 的表面活性剂: 在较低的温度 (介于约 50-85°C) 下, 使一摩尔式 R_a-OH 氟醇与一摩尔具有式 D 结构的不饱和直链或支链二元酸酸酐反应。然后在较高的温度 (介于约 100-120°C) 下, 用一摩尔氟醇 (优选具有式 $R_fCH_2CH_2-OH$ 结构) 持续酯化, 制备式 2B, 或用一摩尔式 $R-OH$ 醇持续酯化, 制备式 2C。在所述方法的这一阶段, 多

种常规氟化醇中的任一种均是适用的。在此之后,转变成磺酸盐。在式 1B 和 1C 的表面活性剂的制备中,优选酸酐。经由第一酯化反应使酸酐环开环是比中间体酸酐第二酯化反应更快的反应。如上文所述,在第二酯化反应中,使用酸催化剂或脱水剂。因此,使用二元酸趋于获得产物的混合物。酯化反应中两种醇的使用顺序可颠倒。

[0066] 式 1A 的表面活性剂还可采用就式 1B 和 1C 所述的相同醇两次加成和两个温度方法制备,然后转变成磺酸盐。然而,该两步方法不是优选的。

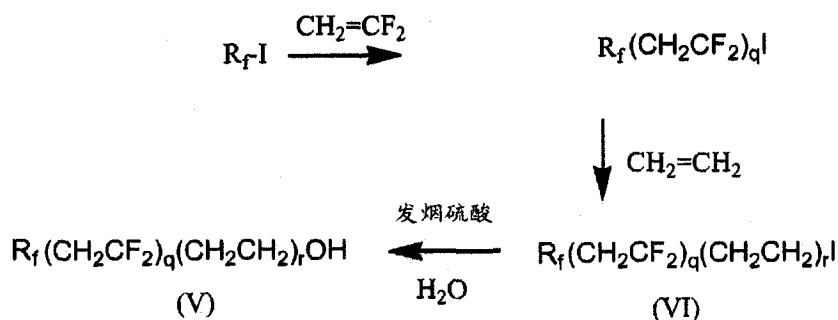
[0067] 可使用两摩尔的两种或更多种 R_a -OH、 R_f -CH₂CH₂-OH 和 R-OH 醇的混合物,制备式 1A、1B 和 1C 的组合物表面活性剂的混合物。如上文式 1A 的表面活性剂制备所述,使两摩尔的两种或更多种醇的混合物与一摩尔的具有 C₆H_(2e-2)(COOH)₂ 结构的不饱和直链或支链二元酸或其酸酐(式 D)反应,然后转变成磺酸盐。此类表面活性剂混合物可按原样使用,或将其分离成若干组分。此分离不是优选的。

[0068] 可用于本发明的包含 R_a 基团 (i) R_f (CH₂CF₂)_d-CH₂CH₂- 的醇包括式 (V) 的氟化调聚醇:



[0070] 其中 R_f 为具有 2 至 6 个碳原子的直链或支链全氟烷基,并且下标 q 和 r 各自独立地为 1 至 3 的整数。这些调聚醇可根据方案 1,经由合成获得,其中 R_f 、q 和 r 如式 (V) 所定义。

[0071]

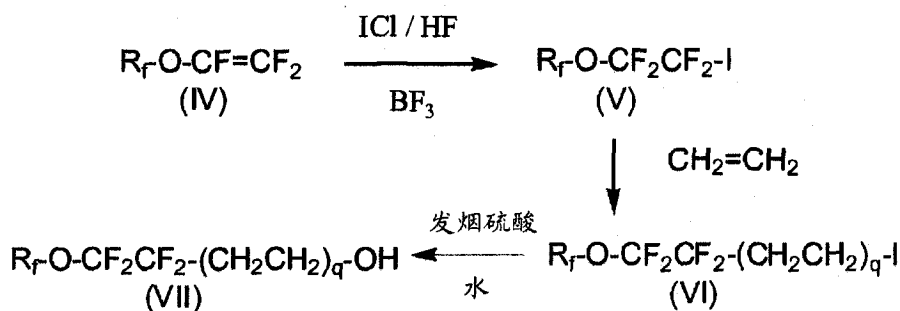


[0072] 方案 1

[0073] 偏二氟乙烯与直链或支链全氟烷基碘的调聚反应生成具有 R_f (CH₂CF₂)_qI 结构的化合物,其中 q 为 1 或更大,并且 R_f 为 C₂ 至 C₆ 全氟烷基。例如,参见 Balague 等人的“Synthesis of fluorinated telomers”第 1 部分“Telomerization of vinylidene fluoride with perfluoroalkyl iodides”(J. Fluorine Chem., 1995, 70 (2), 215-23)。可通过分馏来分离特定的调聚碘化物。通过美国专利 3,979,469 中所述的方法用乙烯处理调聚碘化物以获得调聚乙烯碘化物(方案 1 中的 VI),其中 r 为 1 至 3 或更大。根据 WO 95/11877 中公开的方法,用发烟硫酸处理调聚乙烯碘化物(方案 1 中的 VI)并且水解获得相应的调聚醇(方案 1 中的 V)。作为另外一种选择,可用 N-甲基甲酰胺处理调聚乙烯碘化物(方案 1 中的 VI),然后乙醇/酸水解。

[0074] 式 (ii) 的 R_a 基团 $R_fOCF_2CF_2$ (C₆H₁₃)- 可通过制备式 $R_fOCF_2CF_2$ -CH₂CH₂OH 的氟醇获得,所述氟醇可通过下列一系列反应获得,其中 R_f 为任选被一至三个氧原子间杂的直链或支链 C₂-C₆ 全氟烷基,并且 q 为 1 至 3 的整数:

[0075]



[0076] 方案 2

[0077] 上式 (方案 2 中的 V) 全氟烷基醚碘化物可根据美国专利 5,481,028 实施例 8 中所述的方法制备,将所述文献以引用方式并入本文,其公开了由全氟正丙基乙烯基醚制备式 (方案 2 中的 V) 化合物的方法。在高温和高压下,使全氟烷基醚碘化物 (方案 2 中的 V) 与过量的乙烯反应。在加热实施乙烯加成反应时,优选使用适宜的催化剂。所述催化剂优选为过氧化物催化剂,诸如过氧化苯甲酰、过氧化异丁酰、过氧化丙酰、或过氧化乙酰。所述过氧化物催化剂更优选为过氧化苯甲酰。反应温度不受限制,但是优选 110°C 至 130°C 范围内的温度。反应时间可随催化剂和反应条件而变化,但 24 小时通常是足够的。通过将未反应的原料从最终产物中分离出来的任何方法将产物纯化,但蒸馏是优选的。每摩尔全氟烷基醚碘化物使用约 2.7 摩尔的乙烯,使用 110°C 的温度和自生压力,24 小时的反应时间,并且通过蒸馏纯化产物,获得了令人满意的最高达 80% 的收率。

[0078] 根据 WO 95/11877 (Elf Atochem S.A.) 中公开的方法,用发烟硫酸处理全氟烷基醚乙烯碘化物 (方案 2 中的 VI) 并且水解获得相应的醇 (方案 2 中的 VII)。作为另外一种选择,所述全氟烷基醚乙基碘化物可以用 N-甲基甲酰胺处理,随后用乙醇/酸水解。约 130°C 至 160°C 的温度是优选的。

[0079] 式 (iii) 的 R_f 基团 $R_f\text{-OCFHCF}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_v\text{-(C}_6\text{H}_5)_g\text{-}$ 可通过氟化乙烯基醚与聚乙二醇的反应制备。通常以约 1 : 1 至约 3 : 1, 优选约 2 : 1 的摩尔比将乙烯基醚缓慢加入到乙二醇中。所述反应在氢化钠的存在下进行,所述氢化钠是催化剂,其具有足够的碱性以由乙二醇生成平衡量的烷氧基阴离子。其它适宜的碱性催化剂包括氢化钾、氨基钠、氨基锂、叔丁醇钾和氢氧化钾。所述反应在惰性气氛诸如氮气下进行。适宜的溶剂包括二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、乙腈、四氢呋喃和二氧杂环己烷。优选二甲基甲酰胺。实施冷却,以将反应温度保持在约 0°C 至约 30°C。所述反应通常进行 1 至约 18 小时。然后采用常规技术如在旋转蒸发器上真空蒸发来移除溶剂,或在产物为水不溶性并且溶剂为水溶性的情况下向所述混合物中加入过量的水然后分层来移除溶剂。

[0080] 全氟丙基乙烯醚与聚乙二醇的反应不总是进行完全的。聚乙二醇羟基的平均转化率可由 ^1H NMR 光谱确定。通常可获得未反应的聚乙二醇、加在聚乙二醇一端上的氟化乙烯醚产物 (例如下文结构 B)、和加在聚乙二醇两端上的氟化乙烯醚产物 (例如下文结构 A) 的混合物。混合物中组分的相对量受反应物比率、反应条件和产物分离方法的影响。乙烯醚与乙二醇的比率高并且反应时间长有利于下文所示的结构 A。乙烯醚与乙二醇的比率低并且反应时间短使得下文所示结构 B 的量和未反应聚乙二醇的量增加。有时可能利用结构 A、B 与起始乙二醇间溶解度的差异,来进行混合物的选择性溶剂萃取,以获得高度富集结构 A 或 B 的样本。具有结构 B 的醇是基团 R_a (iii) 所需的组合物。

[0081] $R_f\text{OCFHCF}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-\text{CF}_2\text{CHF}\text{OR}_f$ (结构 A)

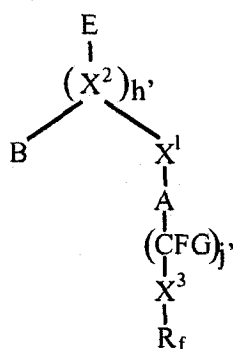
[0082] $R_f\text{OCFHCF}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$ (结构 B)

[0083] 适用的聚乙二醇可从 Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI) 商购获得。用于上述反应中的氟化乙烯醚可由多种方法制备。这些方法包括在金属碳酸盐固定床(填充干燥金属碳酸盐并且配备螺旋刀片的管式反应器,所述螺旋刀片在所述管内移动)或金属碳酸盐流化床中,使 2-烷氧基丙酰氟反应来制备氟化乙烯醚。美国专利申请 2007/0004938 描述了制备氟化乙烯醚的方法,所述方法为在无水条件下,在搅动床反应器中,使 2-烷氧基丙酰氟与金属碳酸盐在高于羧酸盐中间体脱羧温度的温度下反应,以制备氟化乙烯醚。适用的氟化乙烯基醚的实例包括 $\text{CF}_3\text{-O-CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-O-CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF}=\text{CF}_2$ 、和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF}=\text{CF}_2$, 其中每一种均得自 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE)。

[0084] 式 (iv) 的 R_a 基团 $R_f\text{OCFHCF}_2\text{O}(\text{C}_w\text{H}_{2w})-$ (其中 w 为约 3 至约 12) 可通过在碱金属化合物的存在下全氟烃乙烯基醚与二醇的反应制备。优选的醚包括具有式 $R_f\text{-O-CF}=\text{CF}_2$ 结构的那些,其中 R_f 为具有二至六个碳的全氟烷基。所述二醇的用量为约 1 至约 15 摩尔每摩尔醚,优选约 1 至约 5 摩尔每摩尔醚。适宜的碱金属化合物包括碱金属、碱土金属、碱金属氢氧化物、碱金属氢化物、或碱金属氮化物。优选碱金属如 Na、K 或 Cs,或碱金属氢化物如 NaH 或 KH。反应在约 40°C 至约 120°C 的温度下进行。可在任选溶剂如醚或腈中实施反应。

[0085] 式 (v) 的 R_a 基团 $R_f\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CONH-CH}_2\text{CH}_2-$ 可通过制备式 4 的氟化醇来制备:

[0086]



[0087] 其中

[0088] R_f 为具有约 2 至约 6 个碳原子的直链或支链全氟烷基、或它们的混合物,

[0089] X^3 为氧或 X^1 ,

[0090] 每个 X^1 独立地为任选包含氧、氮或硫或它们组合的具有约 1 至约 20 个碳原子的有机二价连接基团,

[0091] G 为 F 或 CF_3 , A 为酰胺, j' 为零或正整数, X^2 为有机连接基团, h' 为零或一, B 为 H , 并且 E 为羟基。

[0092] 式 4 的化合物可在存在或不存在溶剂的情况下,由全氟化酯(根据美国专利 6,054,615 和美国专利 6,376,705 中报导的方法制备,每篇文献均以引用方式并入本文)与三胺或二胺醇间的反应制备。此反应的条件取决于酯的结构。 α , α -二氟取代的酯与二胺的反应在约 5°C 至约 35°C 的温度下进行。适用于此反应的溶剂包括四氢呋喃、甲基异丁基酮、丙酮、 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 、或醚。无 α -氟取代的酯与二胺的反应在约 90°C 至约 160°C, 优

选约 100℃至约 140℃的温度下进行。就此反应而言,优选不使用溶剂,但是适宜的溶剂包括氯苯、二甲基甲酰胺、或 2- 甲氧基乙基醚。

[0093] 式 4 化合物还可由全氟化酰氟与二胺醇或胺醇间的反应制备。此反应在约 -30℃至约 40℃,优选约 5℃至约 25℃的温度下进行。适用于此反应的溶剂包括四氢呋喃、甲基异丁基酮、丙酮、CHCl₃、CH₂Cl₂、或 2- 甲氧基乙基醚、乙醚。

[0094] 式 (vi) 的 R_a 基团 R_f(CH₂)_h[(CF₂CF₂)_i(CH₂CH₂)_j]_k- 可通过制备式 R_f(CH₂)_h[(CF₂CF₂)_i(CH₂CH₂)_j]_kOH 的氟醇来获得,其中 R_f 为 C₂-C₆ 全氟烷基,下标 h 为 1 至约 6,并且下标 i、j 和 k 各自独立地为 1、2、3、或它们的混合。这些醇可通过使用发烟硫酸处理以及水解,由低聚碘化物 (C_nF_{2n+1}C₂H₄I、C_nF_{2n+1}CH₂I、或 C_nF_{2n+1}I) 制备,其中下标 n 为 1 至约 6 的整数。已发现,例如在约 60℃下与发烟硫酸 (15% SO₃) 反应约 1.5 小时,然后使用冰冷的稀 K₂SO₃ 溶液水解,接着在约 100℃下加热约 30 分钟,可获得满意的结果。但是,同样能够使用其他反应条件。冷却至环境室温后,沉淀出固体,分离然后纯化。例如,将液体倾析出然后将固体溶于醚然后用饱和 NaCl 水溶液洗涤、无水 Na₂SO₄ 干燥,然后浓缩并真空干燥。能够采用其他的常规纯化步骤。

[0095] 作为另外一种选择,如上定义的式 R_f(CH₂)_h[(CF₂CF₂)_i(CH₂CH₂)_j]_kOH 醇可通过将低聚碘化物 R_f(CH₂)_h[(CF₂CF₂)_i(CH₂CH₂)_j]_kI (其中 R_f 以及下标 h、i、j 和 k 与上文对相应醇的定义相同) 与 N- 甲基甲酰胺加热至约 150℃并且保持约 19 小时来制备。用水洗涤反应混合物获得残留物。使此残留物与乙醇和浓盐酸的混合物温和回流 (在约 85℃浴温下) 约 2.5 小时。用水洗涤反应混合物,用二氯甲烷稀释,并且在硫酸钠上干燥。将二氯甲烷溶液浓缩并且减压蒸馏,获得所述醇。任选使用 N, N- 二甲基甲酰胺来替代 N- 甲基甲酰胺。可使用其它常规纯化方法。

[0096] 式 R_f(CH₂)_h[(CF₂CF₂)_i(CH₂CH₂)_j]_kI 碘化物优选通过使用乙烯与四氟乙烯的混合物,由 C_nF_{2n+1}C₂H₄I、C_nF_{2n+1}CH₂I、或 C_nF_{2n+1}I (其中 n 为 1 至约 6) 的低聚反应制备。在室温至约 150℃的任意温度下,使用适宜的自由基引发剂能够进行该反应。优选在约 40° 至约 100℃的温度下使用半衰期在约 10 小时范围内的引发剂进行该反应。可采用气相原料的进料比率来控制反应的转化率,所述进料比率为 C_nF_{2n+1}C₂H₄I、C_nF_{2n+1}CH₂I 或 C_nF_{2n+1}I (其中 n 为 1 至约 6) 的摩尔数与乙烯和四氟乙烯加和摩尔数的比值。所述摩尔比为约 1 : 3 至约 20 : 1,优选为约 1 : 2 至 10 : 1,更优选约 1 : 2 至约 5 : 1。乙烯与四氟乙烯的摩尔比为约 1 : 10 至约 10 : 1,优选为约 3 : 7 至约 7 : 3,并且更优选为约 4 : 6 至约 6 : 4。

[0097] 本发明还包括用于制备本发明表面活性剂的不饱和中间体,所述中间体在磺酸基团加成之前形成。所述不饱和中间体具有式 2A、2B 和 2C 或它们的混合物的结构:

[0098] (R_a-O-CO-) ₂Y 式 2A

[0099] R_a-O-CO-Y-CO-O-(CH₂CH₂) R_f 式 2B

[0100] R_a-O-CO-Y-CO-O-R 式 2C

[0101] 其中

[0102] R_a 为基团

[0103] (i) R_f(CH₂CF₂)_d-(C_gH_{2g})-;

[0104] (ii) R_fOCF₂CF₂-(C_gH_{2g})-;

[0105] (iii) R_f OCFHCF₂O(CH₂CH₂O)_v-(C_gH_{2g})-;

- [0106] (iv) $R_f\text{OCFHCF}_2\text{O}(\text{C}_w\text{H}_{2w})-$;
- [0107] (v) $R_f\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CONH}-(\text{C}_g\text{H}_{2g})-$;或
- [0108] (vi) $R_f(\text{CH}_2)_h[(\text{CF}_2\text{CF}_2)_i(\text{CH}_2\text{CH}_2)_j]_k$
- [0109] 每个 R_f 独立地为 $\text{C}_c\text{F}_{(2c+1)}$;
- [0110] c 为 2 至约 6, 优选 2 至 4, 更优选 4;
- [0111] d 为 1 至约 3, 优选 1 至 2, 更优选 1;
- [0112] g 为 1 至 4, 优选 1 至 3, 更优选 2;
- [0113] v 为 1 至约 4, 优选 2 至 3, 更优选 2;
- [0114] w 为约 3 至约 12, 优选 4 至 6, 更优选 4;
- [0115] h 为 1 至约 6, 优选 1 至 3, 更优选 2;
- [0116] i 、 j 和 k 各自独立地为 1、2 或 3, 优选 1 或 2, 更优选 1;
- [0117] 前提条件是基团 (vi) 中的碳原子总数为约 8 至约 22;
- [0118] Y 为下式的具有烯属不饱和度的直链或支链二价基团:
- [0119] $-\text{C}_e\text{H}_{(2e-2)}-$
- [0120] 其中 e 为 2 或 3, 优选 2;
- [0121] R 为 H 或直链或支链烷基 $\text{C}_b\text{H}_{(2b+1)}-$; 并且
- [0122] b 为 1 至约 18, 优选 6 至 18。
- [0123] 式 2A、2B 和 2C 的化合物按照上文对式 1A、1B 和 1C 的描述制备, 不同的是省略了磺化步骤。式 2A、2B 和 2C 的化合物还可为单体, 所述单体独自聚合或与其它单体混合聚合以向所得聚合物以及向施用了所得聚合物的表面赋予拒污性和拒水性。
- [0124] 优选的式 2A、2B 和 2C 的化合物是其中 R_a 为 $R_f(\text{CH}_2\text{CF}_2)_d-(\text{C}_g\text{H}_{2g})-$ 、 $R_f\text{OCF}_2\text{CF}_2-(\text{C}_g\text{H}_{2g})-$ 、 $R_f\text{OCFHCF}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_v-(\text{C}_g\text{H}_{2g})-$ 、或 $R_f\text{OCFHCF}_2\text{O}(\text{C}_w\text{H}_{2w}\text{O})-(\text{C}_g\text{H}_{2g})-$ 的那些。还优选其中 c 为 3 或 4, 或其中 Y 为 $\text{CH}=\text{CH}$ 、 $\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}=\text{CHCH}_2$ 、或 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$ 的那些式 2A、2B 和 2C 化合物。更优选其中 R_a 为 $R_f(\text{CH}_2\text{CF}_2)_d-(\text{C}_g\text{H}_{2g})-$ 、 $R_f\text{OCF}_2\text{CF}_2-(\text{C}_g\text{H}_{2g})-$ 、 $R_f\text{OCFHCF}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_v-(\text{C}_g\text{H}_{2g})-$ 、或 $R_f\text{OCFHCF}_2\text{O}(\text{C}_w\text{H}_{2w}\text{O})-(\text{C}_g\text{H}_{2g})-$; d 为 1, g 为 1, R_f 为 C_3F_7 或 C_4F , 并且 Y 为 $\text{CH}=\text{CH}$ 、 $\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)$ 、或 $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 的那些化合物。还优选其中 R_a 为 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 或 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 并且 R_f 为 $(\text{CF}_2)_6\text{F}$ 的式 2B 的化合物。
- [0125] 式 2A、2B 和 2C 的化合物可用作中间体以制备部分氟化的磺化表面活性剂, 具体地讲是具有如上定义的式 1A、1B 和 1C 结构的那些。
- [0126] 本发明还包括在多种应用中改变液体表面行为的方法, 所述方法包括向所述液体中加入如上定义的式 1A、1B 和 1C 的化合物。式 1A、1B 和 1C 的表面活性剂通常通过简单地与水、水溶液和水乳液共混或加入到其中来使用。式 1A、1B 和 1C 的表面活性剂通常降低表面和界面的张力并且提供较低的临界胶束浓度。表面行为变化的实例包括下列特性的改进: 润湿、渗透、铺展、找平、流动、乳化、液体中分散体的稳定、排斥、释放、润滑、蚀刻和粘合。
- [0127] 其中需要低表面张力的此类应用实例包括分别用于下列材料的涂料组合物以及水性和非水性清洁产品: 玻璃、木材、金属、砖块、混凝土、水泥、天然和合成石材、瓷砖、合成地面材料、层压板、纸材、纺织材料、油毡和其它塑料、树脂、天然和合成橡胶、纤维和织物以及涂料; 聚合物; 以及用于地板、家具、鞋子、油墨和机动车护理的蜡、涂饰剂、找平剂和光

泽剂。润湿剂应用包括包含除草剂、杀真菌剂、除草剂、激素生长调节剂、驱虫剂、杀昆虫剂、杀菌剂、除菌剂、杀线虫剂、杀微生物剂、落叶剂或肥料、治疗剂、抗微生物剂、含氟化合物血液代用剂、纺织物处理溶液和纤维纺丝油剂的组合物的润湿剂。个人护理产品形式的应用包括洗发剂、调理剂、清洗液、皮肤美容产品（如治疗性或防护性霜膏和洗剂，拒油性和拒水性化妆粉、除臭剂和止汗剂）、指/趾甲油、唇膏和牙膏。其它应用包括织物护理产品（如衣服、地毯和家具被覆材料的污渍预处理剂和/或污渍移除剂）和衣物洗涤剂。其它应用包括漂洗助剂（用于汽车洗涤以及用于自动洗碗机）、油井处理剂（包括钻探泥浆和改善三次油井采油的添加剂）、极压润滑剂、改善渗透时间的润滑切削油、墨水、印刷油墨、照相显影溶液、用于扑灭森林火灾的乳液、干粉灭火剂、气溶胶型灭火剂、形成凝胶以固化或胶囊封装医药废物的增稠剂、光致抗蚀剂、显影剂、清洁溶液、蚀刻组合物、显影剂、抛光剂以及半导体和电子器件制造、加工和处理中的阻焊油墨。可将本发明的表面活性剂掺入到用作玻璃表面和胶片防雾剂的产品中，掺入到用作磁带、唱片、软盘、磁盘驱动器、橡胶组合物、PVC、聚酯薄膜和胶片抗静电剂的产品中，以及掺入到用作光学元件（如玻璃、塑料或陶瓷）表面处理剂的产品中。其它应用为下列形式：乳化剂、发泡剂、剥离剂、拒斥剂、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、焊接剂、分散助剂、微生物剂、制浆助剂、漂洗助剂、抛光剂、干燥剂、防静电剂、抗粘连剂、粘合剂和油田化学药剂。

[0128] 本发明的化合物还可用作聚氨酯泡沫、喷雾型烤箱清洁剂、厨房和浴室发泡型清洁剂和消毒剂、气溶胶剃须泡沫和纺织物处理溶液中的泡沫控制剂。本发明的表面活性剂可用作聚合反应（尤其是含氟单体聚合反应）乳化剂、胶乳稳定剂、硅酮的模具剥离剂、照相乳胶稳定剂、无机颗粒和颜料。在纳米颗粒或颜料在水中的超临界二氧化碳乳液和分散体方面，此类含氟表面活性剂也是有用的。

[0129] 液体中小于约 0.1 重量%，优选小于约 0.01 重量%的低浓度式 1A、1B 或 1C 的化合物是有效的。因此，式 1A、1B 和 1C 的表面活性剂可用于多种终端应用。

[0130] 本发明还包括式 5 的化合物

[0131] $R_f \text{ OCFHCF}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_v\text{-H}$ 式 5

[0132] 其中

[0133] R_f 为 $\text{C}_c\text{F}_{(2c+1)}$ ；

[0134] c 为 2 至约 6，优选 2 至 4，更优选 4；并且

[0135] v 为 2 至约 4，优选 2 至 3，更优选 2。

[0136] 优选的式 5 的化合物是其中 c 为 3 或 4， g 为 2，并且 v 为 2 或 3 的那些。式 5 的化合物可用作部分氟化的磺化表面活性剂制备中的中间体。具体地讲，式 5 的化合物可用于制备如前定义的式 1A、1B 和 1C 的表面活性剂。

[0137] 本发明还包括用于制备式 5 的化合物的方法

[0138] $R_f \text{ OCFHCF}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_v\text{-H}$ 式 5

[0139] 其中

[0140] R_f 为 $\text{C}_c\text{F}_{(2c+1)}$ ；

[0141] c 为 2 至约 6；并且

[0142] v 为 2 至约 4，

[0143] 所述方法包括使式 6 的化合物与式 7 的化合物接触

[0144] $R_f-O-CF=CF_2$ 式 6

[0145] 其中 R_f 为 $C_cF_{(2c+1)}$, 并且 c 为 2 至约 6,

[0146] $HO-(CH_2CH_2O)_v-H$ 式 7

[0147] 其中 v 为 2 至约 4。

[0148] 在本发明的方法中,在碱金属化合物的存在下,通过全氟烃乙烯基醚与二醇的反应来制备式 5 的化合物。优选的醚包括具有式 $R_f-O-CF=CF_2$ 结构的那些,其中 R_f 为具有一至六个碳的全氟烷基。优选的二醇包括二甘醇。所述二醇的用量为约 1 至约 15 摩尔每摩尔醚,优选约 1 至约 5 摩尔每摩尔醚。适宜的碱金属化合物包括碱金属、碱土金属、碱金属氢氧化物、碱金属氢化物、或碱金属氮化物。优选碱金属如 Na 钠、钾或铯,或碱金属氢化物如 NaH 或 KH。在约环境温度至约 120°C,优选约 40°C 至约 120°C 的温度下实施反应。可在任选溶剂如醚或腈中实施反应。所述方法可用于制备式 5 醇,所述醇用于制备衍生物如表面活性剂。

[0149] 在许多情况下,当与由调聚物 B 醇制备的常规含氟表面活性剂相比时,本发明的式 1A、1B 和 1C 表面活性剂在它们的制备中需要较少的四氟乙烯。虽然当 R_a 为 (ii) $R_fOCF_2CF_2-(C_6H_{12})-$ 、(iii) $R_fOCFHCF_2O(CH_2CH_2O)_v-(C_6H_{12})-$ 、(iv) $R_fOCFHCF_2O(C_6H_{12})-$ 、或 (v) $R_fOCF(CF_3)CONH-(C_6H_{12})$ 时,四氟乙烯可用于 R_a-OH 醇前体的 R_f 部分中,但是在别的情况下,四氟乙烯不用于式 1A、1B 或 1C 化合物或式 2A、2B 或 2C 的化合物的制备中。与由传统调聚物 B 醇制备的表面活性剂中具有 1 至 20 个碳的典型全氟烷基相比,本发明的表面活性剂的一部分氟被其它原子或单体替代。因此,在包含 R_a (i) 和 (vi) 基团的式 1A、1B 和 1C 的化合物或式 2A、2B 和 2C 的化合物的制备中,使用较少的四氟乙烯。

[0150] 在大多数情况下,替代四氟乙烯的单体部分也包含较低比例的氟。因此,在许多情况下,本发明表面活性剂的氟效率高于许多常规表面活性剂。“氟效率”是指在施用到基底上时使用最少量的含氟化合物来获得期望的表面效果或表面活性剂特性的能力,或使用相同量的氟来获得更佳性能的能力。

[0151] 材料和测试方法

[0152] 下列材料和方法用于本文实施例中。

[0153] 所有常见的有机和无机化合物得自 Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI), 并且无需纯化直接使用。这些包括马来酸酐、亚硫酸氢钠、甲苯、己烷、对甲基苯磺酸、衣康酸酐、柠康酸酐、反式-戊烯二酸、反式-β-氢化己二烯二酸、以及用于实施例中的其它常规化合物。

[0154] SIMULSOL SL8: 辛基/癸基多葡萄糖苷得自 Kreglinger Europe (Antwerp, Belgium)。

[0155] TRITON X100: 对叔辛基苯氧基多乙醇醇得自 Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO)。

[0156] DOWANOL DB: 1-丁氧基-2-乙氧基乙烷得自 Dow Chemical Company (Midland, MI)。

[0157] SOLKANE 365MFC 为 1,1,1,3,3-五氟丁烷,得自 Solvay Fluorides (Thorofare, NJ)。

[0158] 下列氟化化合物得自 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE): 全氟-2-甲基-3-氧杂己酰氟、全氟碘丁烷、偏二氟乙烯、全氟丙基乙烯基醚、和全氟乙基碘

乙烷。

[0159] 如下所示,制备下列氟化化合物:

[0160] $C_4F_9CH_2CF_2I$ 和 $C_4F_9(CH_2CF_2)_2I$ 可通过全氟碘丁烷与偏二氟乙烯的反应制备,如 Balague 等人在“Synthesis of Fluorinated Telomers”部分 1 “Telomerization of Vinylidene Fluoride with Perfluoroalkyl Iodides”(J. Fluorine Chem., 1995, 70(2), 215-23)。可通过分馏来分离特定的调聚碘化物。

[0161] $C_3F_7OCF_2CF_2I$ 可通过全氟丙基乙烯基醚与氯化碘和氢氟酸以及作为催化剂的三氟化硼的反应制备,如 Viacheslav 等人在 US 5, 481, 028 中所述。

[0162] 测试方法 1- 测定临界胶束浓度 (CMC) 和超过 CMC 时的表面张力

[0163] 使用 Kruss K11 张力计 (得自 Kruss USA, Charlotte, NC), 在不同的重量百分比下, 以 mN/m 为单位测定表面活性剂水溶液的表面张力。具有最低表面张力的化合物具有最高的效力。

[0164] 临界胶束浓度 (CMC) 被定义为提高表面活性剂浓度基本上不再降低表面张力时的浓度。为了测定 CMC, 以表面活性剂浓度函数的形式测定表面张力。然后将表面张力 (横坐标) 对浓度对数 (纵坐标) 作图。所得曲线在高于 CMC 的浓度下具有几乎水平的部分, 并且在低于 CMC 的浓度下具有负的陡斜降。CMC 是外推陡斜降与外推几乎水平线相交处的浓度。超过 CMC 时的表面张力是曲线平坦部分的值。CMC 应尽可能地低以提供达到有效性能的最低成本。

[0165] 测试方法 2- 在环己烷上的铺展性

[0166] 测试方法 2 根据 Stern 等人的 W01997046283A1 修改而成, 其中将表面活性剂施用到正庚烷表面上以提供对高级灭火泡沫 (AFFF) 的选评。在测试方法 2 中使用环己烷替代 Stern 等人所用的正庚烷。测试方法 2 测定表面活性剂溶液铺展在低密度易燃液体表面上的能力。当表面活性剂溶液铺展在表面上时 (“优异”等级), 在易燃液体与空气之间形成阻挡层。如果表面活性剂溶液没有完全铺展在表面上 (“良好”或“中等”等级, 取决于铺展不完全程度), 空气与易燃液体间的阻挡层是不完全的。如果表面活性剂溶液沉入到易燃液体中 (“较差”等级), 在空气与易燃液体间没有形成阻挡层。

[0167] 如下制备表面活性剂溶液: 将含氟表面活性剂 (0.9g/L 活性成分)、烃表面活性剂 (SIMULSOL SL8 或 TRITON X100 ; 2.4g/L 活性成分)、丁基卡必醇 (DOWANOL DB ; 4.2g/L 活性成分) 混合, 并且充分搅拌。用 75mL 环己烷将培养皿 (11.5cm 直径) 填充至约半满。在环己烷表面已完全平静后 (约 1 分钟), 用微量吸管自培养皿中心开始, 沿着径向向外延至培养皿外边缘, 滴加 100 微升含氟表面活性剂、烃表面活性剂、丁基卡必醇和水的溶液。开启计时器。

[0168] 对于性能较差的制剂, 表面活性剂溶液 “立即沉入” 到环己烷下面。对于性能中等的制剂, 表面活性剂溶液仅 “漂浮” 在环己烷表面上而不下沉。对于性能良好的制剂, 表面活性剂铺展在环己烷表面上。记录表面活性剂溶液在环己烷表面上的铺展范围不再增加时的时间, 并且记录此时的表面覆盖度 ($< 100\%$)。对于性能优异的制剂, 表面活性剂溶液快速铺展在整个环己烷表面上。对于性能优异的制剂, 记录表面活性剂溶液铺展范围首次覆盖整个表面 (100%) 时的时间。

实施例

[0169] 实施例 1

[0170] 将乙醇胺 (13g, 28mmol) 和醚 (30mL) 的混合物冷却至 15℃。滴加全氟-2-甲基-3-氧杂己酰氟 (33g, 50mL 醚溶液), 以使反应温度保持低于 25℃。滴加后, 将反应混合物在室温下搅拌一小时。通过过滤移除固体, 并且用盐酸 (0.5N, 30mL)、水 (2 次, 30mL)、碳酸氢钠溶液 (0.5N, 20mL)、水 (30mL) 和氯化钠溶液 (饱和, 20mL) 洗涤滤液。然后浓缩, 并且在室温下真空干燥过夜, 获得 35g 白色固体, 收率 95%。采用 ¹H NMR 分析产物, 并且证实结构为 N-(全氟-2-甲基-3-氧杂己酰)-2-氨基乙醇 C₃F₇OCF(CF₃)CONHCH₂CH₂OH。

[0171] 在氮气下持续搅拌马来酸酐 (0.60g, 6.1mmol)、C₃F₇OCF(CF₃)CONHCH₂CH₂OH (4.5g, 12mmol, 如上所述制备)、对甲基苯磺酸一水合物 (0.12g) 和甲苯 (50mL) 的混合物, 并且加热至回流。将温度在 111℃ 下保持约 22 小时, 直至在 Dean-Stark 分水器的辅助下共沸移除 90% 的水。测定液相色谱/质谱 (LC/MS) 以显示至二酯的完成度。分离出溶液, 并且用两份 5% 的碳酸氢钠洗涤溶液萃取。将合并的有机萃取液在无水硫酸镁 (MgSO₄) 上干燥, 然后通过旋转蒸发移除甲苯。由 ¹H NMR 和 LC/MS 分析黄色的油 (3.12g, 收率 61.9%, 纯度 90%), 证实结构为 C₃F₇OCF(CF₃)C(O)NHCH₂CH₂OC(O)-CH=CHC(O)OCH₂CH₂NHC(O)-CF(CF₃)OC₃F₇。

[0172] 实施例 2

[0173] 将乙烯 (25g) 加入到装有 C₄F₉CH₂CF₂I (217g) 和 d-(+)-柠檬烯 (1g) 的高压釜中, 并且将反应器在 240℃ 下加热 12 小时。通过真空蒸馏对产物进行分离从而得到 C₄F₉CH₂CF₂CH₂CH₂I。将发烟硫酸 (70mL) 缓慢加入到 50g C₄F₉CH₂CF₂CH₂CH₂I 中, 并且将混合物在 60℃ 下搅拌 1.5 小时。用冰冷的 1.5 重量% 的 Na₂SO₃ 水溶液将反应淬灭, 并且在 95℃ 下加热 0.5 小时。分离出底层, 并且用 10 重量% 的乙酸钠水溶液洗涤, 并且蒸馏获得 C₄F₉CH₂CF₂CH₂CH₂OH, 2mmHg (267Pa) 下的沸点为 54-57℃。

[0174] 采用实施例 1 中的酯化方法, 通过马来酸酐 (1.07g, 11mmol) 的反应来制备马来酸二 (1H, 1H, 2H, 2H, 4H, 4H-全氟辛酯) (7.76g, 收率 95%, 纯度 95%)。将 C₄F₉CH₂CF₂CH₂CH₂OH (7.13g, 22mmol, 如上所述制备) 和对甲基苯磺酸一水合物 (0.21g, 1.1mmol) 的 50mL 甲苯溶液在 111℃ 下加热 40 小时。由 ¹H NMR 和 LC/MS 分析浅黄色产物, 证实结构为 C₄F₉CH₂CF₂CH₂CH₂OC(O)-CH=CH-C(O)OCH₂CH₂CF₂CH₂C₄F₉。

[0175] 实施例 3

[0176] 将乙烯 (56g) 加入到装有 C₄F₉(CH₂CF₂)₂I (714g) 和 d-(+)-柠檬烯 (3.2g) 的高压釜中, 并且将反应器在 240℃ 下加热 12 小时。将产物通过真空蒸馏分离出来, 以得到 C₄F₉(CH₂CF₂)₂CH₂CH₂I。将 C₄F₉(CH₂CF₂)₂CH₂CH₂I (10g, 0.02mol) 和 N-甲基甲酰胺 (8.9mL, 0.15mol) 的混合物在 150℃ 下加热 26 小时。使混合物冷却至 100℃, 然后通过加入水来分离出粗制酯。加入乙醇 (3mL) 和对甲基苯磺酸 (0.09g), 并且将混合物在 70℃ 下搅拌 0.25 小时。通过蒸馏除去甲酸乙酯和乙醇以得到粗产物。将粗产物溶于乙醚中, 依次用 10 重量% 的亚硫酸钠水溶液、水和盐水洗涤, 然后用硫酸镁干燥。蒸馏获得产物 C₄F₉(CH₂CF₂)₂CH₂CH₂OH (6.5g, 收率 83%); 2mmHg (266Pa) 下沸点为 94-95℃。

[0177] 将马来酸酐 (0.65g, 6.7mmol)、C₄F₉CH₂CF₂CH₂CF₂CH₂CH₂OH (4.37g, 1.333*10⁻²mol, 如上所述制备)、对甲基苯磺酸一水合物 (0.13g, 0.67mmol) 和甲苯 (50mL) 混合在一起, 并且在 110℃ 下加热回流 48 小时。根据实施例 1 实施后处理。由 ¹H NMR 和 LC/MS 分析所得浅

黄色液体 (2.90g, 收率 51.4%, 纯度 > 99%), 证实结构为 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CF_2-CH_2CH_2OC(O)CH=CHC(O)OCH_2CH_2CF_2CH_2CF_2-CH_2C_4F_9$ 。

[0178] 实施例 4

[0179] 在氮气下将 $C_3F_7OCF_2CF_2I$ (100g, 0.24mol) 和过氧化苯甲酰 (3g) 加入到压力容器中。然后在 $-50^{\circ}C$ 下实施一系列的三次抽真空 / 充氮气程序, 然后加入乙烯 (18g, 0.64mol)。将所述容器在 $110^{\circ}C$ 加热 24 小时。将高压釜冷却至 $0^{\circ}C$ 并且在放气后打开。然后将产物收集在瓶子中。将该产物蒸馏, 以 80% 收率给出 80g 的 $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2I$ 。25mmHg (3.3kPa) 下的沸点为 $56 \sim 60^{\circ}C$ 。

[0180] 将 $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2I$ (300g, 0.68mol, 如上所述制备) 和 N-甲基甲酰胺 (300mL) 的混合物在 $150^{\circ}C$ 下加热 26 小时。然后将该反应冷却至 $100^{\circ}C$, 随后加入水以分离出粗酯。将乙醇 (77mL) 和对甲苯磺酸 (2.59g) 加入到粗酯中, 并且将反应在 $70^{\circ}C$ 搅拌 15 分钟。然后将甲酸乙酯和乙醇蒸馏出以得到粗产物。将粗产物溶于乙醚中, 依次用亚硫酸钠水溶液、水和盐水洗涤, 然后用硫酸镁干燥。然后将该产物蒸馏, 以 85% 收率给出 199g 的 $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2I$ 。40mmHg (5333Pa) 下的沸点为 $71 \sim 73^{\circ}C$ 。

[0181] 实施与实施例 1 相似的方法。将马来酸酐 (0.66g, 6.8mmol)、 $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$ (4.46g, 14mmol, 如上所述制备)、对甲基苯磺酸一水合物 (0.13g, 0.68mmol) 和甲苯 (50mL) 混合在一起, 并且在 $112^{\circ}C$ 下回流 50 小时。由 1H NMR 和 LC/MS 分析浅黄色粗产物 (4.12g, 82.4%, 纯度 > 99%), 证实结构为 $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2OC(O)-CH=CHC(O)OCH_2CH_2NHC(O)CF(CF_3)OC_3F_7$ 。

[0182] 实施例 5

[0183] 在干箱操作手套箱中, 向 500mL Pyrex 瓶中加入二甘醇 (99%, Aldrich Chemical Company) (175mL, 1.84mole) 和 80mL 无水四氢呋喃 (Aldrich Sure/Seal™)。缓慢加入 NaH (3.90g, 0.163 摩尔), 同时磁力搅拌直至氢气释放完全。将带盖的瓶从干箱操作手套箱中移出, 并且将溶液转移到氮气填充的手套袋内的 400mL 金属振荡管中。冷却振荡管至 $-18^{\circ}C$ 的内部温度, 开始振荡, 并且从金属筒加入全氟丙基乙烯基醚 (PPVE, 41g, 0.145 摩尔)。使所述混合物升至室温, 并且振荡 20 小时。使反应混合物与在单独的 400mL 振荡管中进行的重复反应混合物混合。将混合的反应混合物加入到 600mL 水中, 并且在分液漏斗中用 $3 \times 200mL$ 乙醚萃取此混合物。将醚萃取物在 $MgSO_4$ 上干燥, 过滤, 并且在旋转蒸发器上真空浓缩, 获得液体 (119.0g), 1H NMR (在 CD_3OD 中) 和气相色谱分析均显示出少量的二甘醇。将此物质溶解于 150mL 乙醚中, 并且在分液漏斗中用水 ($3 \times 150mL$) 萃取。将醚层在 $MgSO_4$ 上干燥, 过滤, 并且在高真空下, 在旋转蒸发器上真空浓缩, 获得液体 (99.1g)。 1H NMR (C_6D_6 , 距 TMS 的低场 ppm 数) 显示出 97 摩尔% 的所需一-PPVE 加合物: 1.77 (宽 s, OH), 3.08-3.12 (m, $OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$), 3.42 (t, $OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$), 3.61 (t, $OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$), 5.496 (双重三重峰, $^2J_{H-F} = 53Hz$, $^3J_{H-F} = 3Hz$ $OCF_2CHFCF_2OC_3F_7$), 和 3 摩尔% 二 PPVE 加合物: 5.470 (双重三重峰, $^2J_{H-F} = 53Hz$, $^3J_{H-F} = 3Hz$, $C_3F_7OCHFCF_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCF_2CHFCF_2OC_3F_7$)。二 PPVE 加合物的其它峰与一 PPVE 加合物的峰重叠。

[0184] 将马来酸酐 (0.59g, 6.1mmol)、 $C_3F_7OCHFCF_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ (4.5g, 12mmol, 如上制备)、对甲基苯磺酸一水合物 (0.12g, 0.61mmol) 和甲苯 (50mL) 的混合物在一起持续搅拌, 并且在 $114^{\circ}C$ 下加热回流 25 小时。通过 LC/MS 证实反应完全, 并且移除水。根据

实施例 1 实施后处理, 获得浅黄色液体 (4.48g, 收率 90.0%, 纯度 87%)。采用 ^1H NMR 和 LC/MS 证实, 完全转化成二酯, 并且结构为 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHC}_2\text{F}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$ 。

[0185] 实施例 6

[0186] 向一加仑反应器中加入全氟乙基碘乙烷 (850g)。冷排空后, 以 27 : 73 的比率加入乙烯和四氟乙烯, 直至压力达到 60psig (414kPa)。然后将反应加热至 70°C。以 27 : 73 的比率加入更多的乙烯和四氢呋喃, 直至压力达到 160psig (1.205MPa)。以 1mL/min 的流量加入过氧化月桂酰溶液 (4g 过氧化月桂酰的 150g 全氟乙基碘乙烷溶液), 持续 1 小时。将乙烯和四氟乙烯的气体进料比率调节至 1 : 1, 并且使压力保持在 160psig (1.205MPa)。在加入约 67g 乙烯后, 停止乙烯和四氟乙烯进料。将反应在 70°C 下再加热 8 小时。通过在室温下真空蒸馏除去挥发物。获得低聚物乙烯-四氟乙烯碘化物固体 $\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2)_2[(\text{CF}_2\text{CF}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2)]_k\text{I}$ (773g), 其中 k 为比率为约 2 : 1 的 2 和 3 的混合。

[0187] 无需分离出碘化物, 将如上所述制备的低聚碘化物混合物 (46.5g) 与 N-甲基甲酰胺 (NMF, 273mL) 混合, 并且在 150°C 下加热 19 小时。用水 (4×500mL) 洗涤反应混合物, 获得残余物。将此残余物、乙醇 (200mL) 和浓盐酸 (1mL) 的混合物温和回流 (85°C 浴温) 24 小时。将反应混合物倒入到水 (300mL) 中。用水 (2×75mL) 洗涤固体, 然后真空干燥 (2 托, 267Pa), 获得 24.5g 固体。约 2g 产物升华。低聚醇 $\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2)_2[(\text{CF}_2\text{CF}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2)]_k\text{OH}$ 的总产量为 26.5g, 其中 k 为比率为约 2 : 1 的 2 和 3 的混合。

[0188] 将马来酸酐 (1.74g, 18mmol) 和 $\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2)_2[(\text{CF}_2\text{CF}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2)]_k\text{OH}$ (6.26g) 的混合物在一起持续搅拌, 并且加热至 70°C。使反应在无溶剂下进行 45 小时, 并且在若干间隔处测定气相色谱 (GC), 以观察反应物的消失和半酸/酯的产生。 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2[(\text{CF}_2\text{CF}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2)]_k\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OH}$ 。在甲苯 (50mL) 中将所述半酸/酯 (4.75g, 9.7mmol)、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2[(\text{CF}_2\text{CF}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2)]_k\text{OH}$ (3.80g, 9.7mmol)、和对甲基苯磺酸一水合物 (0.12g, 0.97mmol) 在 114°C 下加热回流 19 小时。采用用 CH_3CN (3×100mL) 萃取、浓缩、用四氢呋喃萃取、浓缩并且干燥来分离出产物, 并且获得黄色/橙色固体产物 (7.46g, 收率 93.3%, 97%), 由 ^1H NMR 和 LC/MS 分析证实, 其结构为 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2[(\text{CF}_2\text{CF}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2)]_k\text{OOC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}[(\text{CH}_2\text{CH}_2)-(\text{CF}_2\text{CF}_2)]_k-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$, 其中 k 为 2 和 3 的混合。

[0189] 实施例 7

[0190] 将乙醇胺 (13g, 28mmol) 和醚 (30mL) 的混合物冷却至 15°C。滴加全氟-2-甲基-3-氧杂己酰氟 (33g, 50mL 醚溶液), 以使反应温度保持低于 25°C。滴加后, 将反应混合物在室温下搅拌一小时。通过过滤移除固体, 并且用盐酸 (0.5N, 30mL)、水 (2 次, 30mL)、碳酸氢钠溶液 (0.5N, 20mL)、水 (30mL) 和氯化钠溶液 (饱和, 20mL) 洗涤滤液。然后浓缩, 并且在室温下真空干燥过夜, 获得 35g 白色固体, 收率 95%。 ^1H NMR 和 FNMR 分析显示, 产物为 N-(全氟-2-甲基-3-氧杂己酰)-2-氨基乙醇 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。

[0191] 将衣康酸酐 (0.67g, 6.0mmol)、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (4.44g, 12mmol, 如上所述制备)、对甲基苯磺酸一水合物 (0.11g, 0.60mmol)、和甲苯 (50mL) 持续搅拌, 并且在 111°C 下加热回流 25 小时。淬析出甲苯, 留下粘稠的黄色固体。首先将产物风干, 然后在真空炉中放置 2 小时。由 ^1H NMR 和 LC/MS 分析产物 (3.62g, 72.4%, 纯度 65%), 证实完全转化, 并且结构为 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{NHC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)$

OC₃F₇。

[0192] 实施例 8

[0193] 将乙烯 (25g) 加入到装有 C₄F₉CH₂CF₂I (217g) 和 d-(+)-柠檬烯 (1g) 的高压釜中, 并且将反应器在 240℃ 下加热 12 小时。通过真空蒸馏对产物进行分离从而得到 C₄F₉CH₂CF₂CH₂CH₂I。将发烟硫酸 (70mL) 缓慢加入到 50g C₄F₉CH₂CF₂CH₂CH₂I 中, 并且将混合物在 60℃ 下搅拌 1.5 小时。用冰冷的 1.5 重量%的 Na₂SO₃ 水溶液将反应淬灭, 并且在 95℃ 下加热 0.5 小时。分离出底层, 并且用 10 重量%的乙酸钠水溶液洗涤, 并且蒸馏获得 C₄F₉CH₂CF₂CH₂CH₂OH, 2mmHg (267Pa) 下的沸点为 54-57℃。

[0194] 使衣康酸酐 (0.75g, 6.7mmol)、C₄F₉CH₂CF₂CH₂CH₂OH (4.37g, 13mmol, 如上所述制备)、对甲基苯磺酸一水合物 (0.13g, 0.67mmol) 和甲苯 (50mL) 在 113℃ 温度下回流 19 小时。由 ¹H NMR 和 LC/MS 分析所得浅黄色液体 (4.53g, 收率 90.6%, 纯度 72%), 证实结构为 C₄F₉CH₂CF₂CH₂CH₂OC(O)CH₂C(=CH₂)C(O)OCH₂CH₂CF₂CH₂C₄F₉。

[0195] 实施例 9

[0196] 将乙醇胺 (13g, 28mmol) 和醚 (30mL) 的混合物冷却至 15℃。滴加全氟-2-甲基-3-氧杂己酰氟 (33g, 50mL 醚溶液), 以使反应温度保持低于 25℃。滴加后, 将反应混合物在室温下搅拌一小时。通过过滤移除固体, 并且用盐酸 (0.5N, 30mL)、水 (2 次, 30mL)、碳酸氢钠溶液 (0.5N, 20mL)、水 (30mL) 和氯化钠溶液 (饱和, 20mL) 洗涤滤液。然后浓缩, 并且在室温下真空干燥过夜, 获得 35g 白色固体, 收率 95%。¹H NMR 和 FNMR 分析显示, 产物为 N-(全氟-2-甲基-3-氧杂己酰)-2-氨基乙醇 C₃F₇OCF(CF₃)CONHCH₂CH₂OH。

[0197] 将柠康酸酐 (0.67g, 6.0mmol)、C₃F₇OCF(CF₃)CONHCH₂CH₂OH (4.44g, 12mmol, 如上所述制备)、对甲基苯磺酸一水合物 (0.11g, 0.60mmol)、和甲苯 (50mL) 一起加入, 并且在 111℃ 下加热回流 40 小时, 同时持续搅拌。在甲苯溶液中存在两种明显的固体物质。移出粉红色固体, 并且真空过滤白色固体。由 LC/MS 分析两种物质, 其证实粉红色固体为产物, 并且白色固体为未反应的醇 (1.22g)。由 ¹H NMR 和 LC/MS 分析产物 (2.98g, 收率 59.6%, 纯度 65%), 证实结构为 C₃F₇OCF(CF₃)C(O)NHCH₂CH₂OC(O)-C(CH₃)=CH₂C(O)OCH₂CH₂NHC(O)CF(CF₃)OC₃F₇。

[0198] 实施例 10

[0199] 将乙烯 (25g) 加入到装有 C₄F₉CH₂CF₂I (217g) 和 d-(+)-柠檬烯 (1g) 的高压釜中, 并且将反应器在 240℃ 下加热 12 小时。通过真空蒸馏对产物进行分离从而得到 C₄F₉CH₂CF₂CH₂CH₂I。将发烟硫酸 (70mL) 缓慢加入到 50g C₄F₉CH₂CF₂CH₂CH₂I 中, 并且将混合物在 60℃ 下搅拌 1.5 小时。用冰冷的 1.5 重量%的 Na₂SO₃ 水溶液将反应淬灭, 并且在 95℃ 下加热 0.5 小时。分离出底层, 并且用 10 重量%的乙酸钠水溶液洗涤, 并且蒸馏获得 C₄F₉CH₂CF₂CH₂CH₂OH: 2mmHg (267Pa) 下的沸点为 54-57℃。

[0200] 将柠康酸酐 (0.75g, 6.7mmol)、C₄F₉CH₂CF₂CH₂CH₂OH (4.37g, 13.3mmol, 如上所述制备)、对甲基苯磺酸一水合物 (0.13g)、和甲苯 (50mL) 在 112℃ 下回流约 46 小时, 之后在 LC/MS 分析中仅观察到二酯。根据实施例 1 进行后处理, 获得浅黄色液体 (2.98g, 收率 59.6%, 纯度 > 99%), 由 ¹H NMR 和 LC/MS 对其分析, 证实二酯结构为 C₄F₉CH₂CF₂CH₂CH₂OC(O)C(CH₃)=CH₂C(O)OCH₂CH₂CF₂CH₂C₄F₉。

[0201] 实施例 11

[0202] 将乙烯 (25g) 加入到装有 $C_4F_9CH_2CF_2I$ (217g) 和 d-(+)-柠檬烯 (1g) 的高压釜中, 并且将反应器在 $240^{\circ}C$ 下加热 12 小时。通过真空蒸馏对产物进行分离从而得到 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2I$ 。将发烟硫酸 (70mL) 缓慢加入到 50g $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2I$ 中, 并且将混合物在 $60^{\circ}C$ 下搅拌 1.5 小时。用冰冷的 1.5 重量%的 Na_2SO_3 水溶液将反应淬灭, 并且在 $95^{\circ}C$ 下加热 0.5 小时。分离出底层, 并且用 10 重量%的乙酸钠水溶液洗涤, 并且蒸馏获得 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$:2mmHg (267Pa) 下的沸点为 $54-57^{\circ}C$ 。

[0203] 将反式-戊烯二酸 (0.87g, 6.7mmol)、 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$ (4.37g, 13mmol, 如上所述制备)、对甲基苯磺酸一水合物 (0.13g, 0.67mmol)、和甲苯 (50mL) 在一起持续搅拌, 并且在 $111^{\circ}C$ 下加热回流 24 小时。根据实施例 1 进行后处理。在真空炉中干燥所得白色固体 (2.52g, 收率 50.4%, 纯度 80%), 并且由 1H NMR 和 LC/MS 分析, 证实结构为 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OC(O)CH=CHCH_2C(O)OCH_2CH_2CF_2CH_2C_4F_9$ 。

[0204] 实施例 12

[0205] 将乙烯 (56g) 加入到装有 $C_4F_9(CH_2CF_2)_2I$ (714g) 和 d-(+)-柠檬烯 (3.2g) 的高压釜中, 并且将反应器在 $240^{\circ}C$ 下加热 12 小时。将产物通过真空蒸馏分离出来, 以得到 $C_4F_9(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2I$ 。将 $C_4F_9(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2I$ (10g, 0.02mol) 和 N-甲基甲酰胺 (8.9mL, 0.15mol) 的混合物在 $150^{\circ}C$ 下加热 26 小时。使混合物冷却至 $100^{\circ}C$, 然后通过加入水来分离出粗制酯。加入乙醇 (3mL) 和对甲基苯磺酸 (0.09g), 并且将混合物在 $70^{\circ}C$ 下搅拌 0.25 小时。通过蒸馏除去甲酸乙酯和乙醇以得到粗产物。将粗产物溶于醚中, 依次用 10 重量%硫酸钠水溶液、水和盐水洗涤, 并且在硫酸镁上干燥。蒸馏获得产物 $C_4F_9(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$ (6.5g, 收率 83%):2mmHg (266Pa) 下沸点为 $94-95^{\circ}C$ 。

[0206] 将反式戊烯二酸 (0.75g, 5.8mmol)、 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CF_2CH_2CH_2OH$ (4.54g, 12mmol, 如上所述制备)、对甲基苯磺酸一水合物 (0.11g, 0.58mmol)、和甲苯 (50mL) 在一起持续搅拌, 并且在 $111^{\circ}C$ 下加热回流 16 小时。由 LC/MS 监测进程, 并且共沸移除水。过滤出橙色/黄色固体, 并且用 5%的碳酸氢钠溶液 (50mL) 洗涤。分离出滤液, 并且用 5%碳酸氢钠溶液 (50mL) 洗涤有机层, 然后用去离子水 (50mL) 洗涤有机层。使合并的有机萃取物在无水 $MgSO_4$ 上干燥, 然后浓缩甲苯 (140.30mmHg, $67^{\circ}C$)。在真空炉中干燥橙色固体 (4.14g, 收率 81.5%, 纯度 85%), 并且由 1H NMR 和 LC/MS 分析, 证实结构为 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CF_2CH_2-CH_2OC(O)CH=CHCH_2C(O)O-CH_2CH_2CF_2CH_2CF_2CH_2C_4F_9$ 。

[0207] 实施例 13

[0208] 将乙烯 (25g) 加入到装有 $C_4F_9CH_2CF_2I$ (217g) 和 d-(+)-柠檬烯 (1g) 的高压釜中, 并且将反应器在 $240^{\circ}C$ 下加热 12 小时。通过真空蒸馏对产物进行分离从而得到 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2I$ 。将发烟硫酸 (70mL) 缓慢加入到 50g $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2I$ 中, 并且将混合物在 $60^{\circ}C$ 下搅拌 1.5 小时。用冰冷的 1.5 重量%的 Na_2SO_3 水溶液将反应淬灭, 并且在 $95^{\circ}C$ 下加热 0.5 小时。分离出底层, 并且用 10 重量%的乙酸钠水溶液洗涤, 并且蒸馏获得 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$:2mmHg (267Pa) 下的沸点为 $54-57^{\circ}C$ 。

[0209] 通过使马来酸酐 (2.00g, 20mmol) 与 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$ (6.69g, 20mmol, 如上所述制备) 反应, 实施熔融反应。使反应在 $70^{\circ}C$ 下持续进行 34 小时, 期间取出等分试样以进行 GC 分析。由 1H NMR 和 LC/MS 分析白色固体半酸/酯 (8.02g, 收率 92.3%, 纯度 $>98\%$), 证实结构为 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OC(O)CH=CHC(O)OH$ 。

[0210] 实施例 14

[0211] 使如实施例 13 中所述制备的马来酸酯 (6.68g, 17mmol)、对甲基苯磺酸一水合物 (0.30g, 1.7mmol) 和己醇 (1.60g, 17mmol) 与甲苯 (50mL) 混合在一起。将混合物在一起持续搅拌, 并且在 114℃ 下加热回流 19 小时。根据实施例 1 进行后处理, 获得澄清的液体 (7.14g, 收率 89.3%, 纯度 98%), 由 ¹H NMR 和 LC/MS 对其分析, 证实结构为 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OC(O)CH=CHC(O)O-(CH_2)_6H$ 。

[0212] 实施例 15

[0213] 使如实施例 13 中所述制备的马来酸酯 (4.41g, 10mmol)、对甲基苯磺酸一水合物 (0.20g, 1.0mmol)、和 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ (3.77g, 10mmol) 与甲苯 (50mL) 一起加入。使内容物在 114℃ 下回流 19 小时, 并且根据实施例 1 进行后处理。由 ¹H NMR 和 LC/MS 分析浅黄色液体 (5.78g, 收率 72.3%, 纯度 90%), 证实形成混合的二酯, 并且结构为 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OC(O)CH=CHC(O)OCH_2CH_2(CF_2)_6F$ 。

[0214] 实施例 16

[0215] 使如实施例 1 中所述制备的马来酸酯 (2.62g, 3.2mmol) 和异丙醇 (IPA, 31g) 在 50℃ 下一起加入, 混合约 10 分钟直至混合物溶解。使含水亚硫酸氢钠 (0.17g, 1.6mmol) 溶于去离子水 (8mL) 中, 并且滴加到异丙醇溶液中, 然后将其加热回流 (86℃) 26 小时。通过旋转蒸发移除异丙醇和水, 然后在 50℃ 的真空炉中干燥, 获得粘稠的黄色固体 (1.70g, 收率 57.6%, 纯度 75%), 由 ¹H NMR 和 LC/MS 对其分析证实为二酯磺酸盐, 证实结构为 $C_3F_7OCF(CF_3)C(O)NHCH_2CH_2O-C(O)CH_2CH(SO_3Na)C(O)O-CH_2CH_2NHC(O)CF(CF_3)OC_3F_7$ 。

[0216] 根据测试方法 1 评定产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力; 将结果示于表 2 中。

[0217] 实施例 17

[0218] 使如实施例 2 中所述制备的马来酸酯 (7.74g, 11mmol) 和异丙醇 (31g) 在一起持续搅拌。将温度升至 61℃, 然后滴加溶于去离子水 (53mL) 中的亚硫酸氢钠 (1.09g, 11mmol) 溶液。将混合物在 82℃ 高温下加热回流 24 小时。将溶液浓缩移除异丙醇 / 水溶液。在烘箱中将剩下的浅黄色液体干燥过夜, 获得白色固体 (6.96g, 收率 78.8%, 纯度 98%), 然后由 ¹H NMR 和 LC/MS 分析, 证实结构为 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OC(O)-CH_2CH(SO_3Na)C(O)O-CH_2CH_2CF_2CH_2C_4F_9$ 。根据测试方法 1 评定产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力, 将结果示于表 2 中, 并且根据测试方法 2 评定在环己烷上的铺展性, 将结果示于表 3 中。

[0219] 实施例 18

[0220] 使如实施例 3 中所述制备的马来酸酯 (2.88g, 3.3mmol) 和异丙醇 (31g) 在 82℃ 下持续搅拌 28 小时, 同时加入溶于去离子水 (20mL) 中的亚硫酸氢钠 (1.54g, 15mmol) 水溶液。通过浓缩异丙醇 / 水溶液, 然后在真空炉中干燥过夜, 收集白色固体 (2.58g, 收率 80.1%, 纯度 > 95%)。由 ¹H NMR 和 LC/MS 分析产物, 证实结构为 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CF_2CH_2CH_2OC(O)CH_2CH(SO_3Na)C(O)O-CH_2CH_2CF_2CH_2CF_2CH_2C_4F_9$ 。根据测试方法 1 评定产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力, 将结果示于表 2 中, 并且根据测试方法 2 评定在环己烷上的铺展性, 将结果示于表 3 中。

[0221] 实施例 19

[0222] 使如实施例 4 中所述制备的马来酸酯 (4.10g, 5.5mmol)、异丙醇 (31g) 和溶于去离子水 (14mL) 中的亚硫酸氢钠 (0.28g, 2.8mmol) 水溶液在 82℃ 下持续搅拌 18 小时。

通过旋转蒸发异丙醇 / 水溶液,然后在真空炉中干燥产物,收集白色固体 (3.36g, 收率 71.9%, 纯度 > 95%)。由 ^1H NMR 和 LC/MS 分析产物,证实转化成二酯磺酸盐,并且结构为 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OC}_3\text{F}_7$ 。根据测试方法 1 评定产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力,将结果示于表 2 中,并且根据测试方法 2 评定在环己烷上的铺展性,将结果示于表 3 中。

[0223] 实施例 20

[0224] 使如实施例 5 中所述制备的马来酸酯 (1.49g, 1.8mmol)、异丙醇 (31g) 和溶于去离子水 (14mL) 中的亚硫酸氢钠 (0.29g, 2.8mmol) 水溶液混合在一起,并且在 82°C 下回流 27 小时。浓缩异丙醇,并且将获得的白色固体 (1.46g, 收率 87.1%, 纯度 > 97%) 在真空炉中干燥,并且由 ^1H NMR 和 LC/MS 分析,证实结构为 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$ 。根据测试方法 1 评定产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力,将结果示于表 2 中,并且根据测试方法 2 评定在环己烷上的铺展性,将结果示于表 3 中。

[0225] 实施例 21

[0226] 将如实施例 6 中所述制备的马来酸酯 (7.54g, 8.7mmol) 和异丙醇 (31g) 加热至 50°C,直至固体溶于溶液中。将溶于去离子水 (43mL) 中的亚硫酸氢钠 (0.91g, 8.7mmol) 水溶液转移到所述混合物中,并且使内容物在 82°C 下回流 20 小时。通过旋转蒸发移除异丙醇 / 水溶液,获得橙色 / 褐色固体 (7.22g, 收率 87.3%, 纯度 92%)。由 ^1H NMR 和 LC/MS 分析产物,证实结构为 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2[(\text{CF}_2\text{CF}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2)]_k\text{OOC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{O}-[(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)]_k\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$,其中 k 为比率为 2 : 1 的 2 和 3 的混合。根据测试方法 1 评定产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力;将结果示于表 2 中。

[0227] 实施例 22

[0228] 使如实施例 7 中所述制备的衣康酸酯 (3.60g, 4.3mmol) 和异丙醇 (31g) 在一起持续搅拌。将溶于去离子水 (21mL) 中的亚硫酸氢钠 (0.45g, 4.3mmol) 水溶液缓慢加入到所述溶液中,并且将温度升至 82°C,保持 23 小时。将异丙醇 / 水浓缩,剩下黄色凝胶状产物 (3.73g, 收率 92.1%, 纯度 75%),将其在真空炉中放置过夜,由 ^1H NMR 和 LC/MS 分析,证实结构为 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_3\text{H}_5(\text{SO}_3\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ 。根据测试方法 1 评定产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力,将结果示于表 2 中,并且根据测试方法 2 评定在环己烷上的铺展性,将结果示于表 3 中。

[0229] 实施例 23

[0230] 使如实施例 8 中所述制备的衣康酸酯 (2.00g, 2.7mmol)、异丙醇 (31g) 和溶于去离子水 (14mL) 中的亚硫酸氢钠 (0.28g, 2.7mmol) 水溶液在 82°C 下回流 22 小时。过滤出白色固体 (沉淀),并且用去离子水 (50mL) 洗涤,以移除未反应的 NaHSO_3 。由 ^1H NMR 和 LC/MS 分析干燥的白色固体 (2.11g, 收率 91.5%, 纯度 > 95%),证实结构为 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_3\text{H}_5(\text{SO}_3\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 。根据测试方法 1 评定产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力,将结果示于表 2 中,并且根据测试方法 2 评定在环己烷上的铺展性,将结果示于表 3 中。

[0231] 实施例 24

[0232] 使如实施例 9 中所述制备的柠康酸酯 (2.96g, 3.5mmol) 和异丙醇 (31g) 在一起持续搅拌,并且加热至回流。将溶于去离子水 (18mL) 中的亚硫酸氢钠 (0.37g, 3.5mmol) 水溶液滴加到所述混合物中。将所述溶液在 82°C 下保持 23 小时。将所述溶液浓缩,并且观察到

明显的两层。量少的顶层为黄色,底层为白色。由 ^1H NMR 分析每一层,其证实顶层可能是杂质。在异丙醇中以及在水中测定产物,并且还类似地测定醇。结果表明,产物溶于水但是不溶于异丙醇中,对于醇情况恰恰相反。因此,如果杂质层包含一部分醇,则在加入水时,可通过过滤将其移除。如果存在任何原料酸,则这不影响表面张力结果。由 ^1H NMR 和 LC/MS 分析底层 (2.62g, 收率 78.8%, 纯度 85%), 证实结构为 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{C}_3\text{H}_5(\text{SO}_3\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ 。

[0233] 根据测试方法 1 评定产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力;将结果示于表 2 中。

[0234] 实施例 25

[0235] 50℃下,使如实施例 10 中所述制得的柠康酸酯 (2.70g, 3.6mmol) 和异丙醇 (31g) 在一起混合约 10 分钟,直至溶解。使含水亚硫酸氢钠 (1.54g, 14.8mmol) 溶于去离子水 (15mL) 中,并且滴加到异丙醇溶液中,然后将其在约 82℃下加热约 22 小时。通过旋转蒸发移除异丙醇和水,然后在 50℃的真空炉中干燥,获得灰白色固体 (1.56g, 收率 50.8%, 纯度: > 99%), 由 ^1H NMR 和 LC/MS 对其分析,证实形成二酯磺酸盐,并且结构为 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_3\text{H}_5(\text{SO}_3\text{Na})-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 。根据测试方法 1 评定产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力,将结果示于表 2 中,并且根据测试方法 2 评定在环己烷上的铺展性,将结果示于表 3 中。

[0236] 实施例 26

[0237] 使如实施例 11 中所述制备的反式-戊烯二酸酯 (2.52g, 3.4mmol) 加入到异丙醇 (31g) 中,并且加热至 60℃。此时滴加溶于去离子水 (15mL) 中的亚硫酸氢钠 (0.31g, 3.0mmol) 溶液,并且将温度升至 82℃,保持 22 小时。由 ^1H NMR 和 LC/MS 分析浅黄色固体 (2.26g, 收率 78.8%, 纯度 80%), 证实结构为 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_3\text{H}_5-(\text{SO}_3\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{C}_4\text{F}_9$ 。根据测试方法 1 评定产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力;将结果示于表 2 中。

[0238] 实施例 27

[0239] 使如实施例 12 中所述制备的反式-戊烯二酸酯 (4.08g, 4.6mmol) 加入到异丙醇 (31g) 中,并且加热至 50℃。将溶于去离子水 (15mL) 中的亚硫酸氢钠 (0.31g, 3.0mmol) 溶液滴加到所述溶液中,并且将所述混合物在 82℃下加热 23 小时。通过旋转蒸发异丙醇/水溶液收集黄色固体 (3.94g, 收率 86.3%, 纯度 90%), 并且由 ^1H NMR 和 LC/MS 分析,证实结构为 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_3\text{H}_5-(\text{SO}_3\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 。根据测试方法 1 评定产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力;将结果示于表 2 中。

[0240] 实施例 28

[0241] 将如实施例 13 中所述制备的马来酸酯 (4.20g, 9.4mmol) 和异丙醇 (31g) 加热至约 50℃,以使固体溶解于溶液中。将溶于去离子水 (47mL) 中的亚硫酸氢钠 (0.99g, 9.4mmol) 水溶液转移到所述溶液中,并且使内容物在 82℃下回流 22 小时。将异丙醇/水溶液旋转蒸发,剩下白色固体 (4.14g, 收率 82.8%, 纯度 90%), 由 ^1H NMR 和 LC/MS 分析,证实结构为 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 。根据测试方法 1 评定产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力;将结果示于表 2 中。

[0242] 实施例 29

[0243] 将如实施例 14 所述制备的混合二酯 (7.10g, 13.9mmol) 和异丙醇 (32g) 在一起持

续搅拌,并且加热至 50℃,直至两种液体变得混溶。将溶于去离子水(70mL)中的亚硫酸氢钠(1.45g,13.9mmol)水溶液转移到所述混合物中,并且使内容物在 82℃下回流 22 小时。蒸去异丙醇/水溶液,并且将白色凝胶产物(6.26g,收率 73.3%,纯度 98%) 在真空炉中干燥 2 小时。由 ^1H NMR 和 LC/MS 分析产物,证实结构为 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{H}$ 。根据测试方法 1 评定产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力,将结果示于表 2 中,并且根据测试方法 2 评定在环己烷上的铺展性,将结果示于表 3 中。

[0244] 实施例 30

[0245] 将如实施例 15 所述制备的混合二酯(5.78g,7.5mmol)和异丙醇(31g)一起加入,并且在 60℃下加热 10 分钟。将溶于去离子水(37mL)中的亚硫酸氢钠(0.78g,7.5mmol)溶液加入到所述溶液中,并且使所述混合物在 82℃下加热回流 20 小时。旋转蒸发异丙醇/水溶液,剩下无色的凝胶产物(4.26g,收率 65%,纯度 98%),由 ^1H NMR 和 LC/MS 分析,证实结构为 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$ 。根据测试方法 1 评定产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力;将结果示于表 2 中。

[0246] 比较实施例 A

[0247] 将马来酸酐(0.63g,6.5mmol)、1H,1H,2H,2H-全氟-1-辛醇(4.74g,13mmol)、对甲苯磺酸一水合物(p-TsOH)(0.19g,1.0mmol)和甲苯(50mL)加入到烧瓶中,并且在 111℃下加热回流 96 小时。分离出溶液,并且用两份 5%的碳酸氢钠洗涤溶液(每次 50mL)萃取。将合并的有机萃取物在无水硫酸镁上干燥,在 140.30mmHg(18.7kPa)和 67℃下浓缩移除甲苯。所得液体产物马来酸二(1H,1H,2H,2H-全氟辛酯)(4.88g,收率 93.4%,纯度 > 80%)的结构由 ^1H NMR 和 LC/MS 证实。

[0248] 将马来酸二(1H,1H,2H,2H-全氟辛酯)(4.70g,5.8mmol,如上所述制备)加入到异丙醇(异丙醇,31g)中,并且在 50℃下加热 10 分钟,同时持续搅拌。将溶于去离子水(10mL)中的亚硫酸氢钠(0.61g,5.8mmol)溶液滴加到所述溶液中。使所述混合物在 82℃下回流 22 小时。由 LC/MS 监测进程,并且再加入含水亚硫酸氢钠(0.61g,5.9mmol)。使所述混合物再回流 70.3 小时。通过旋转蒸发移除异丙醇/水溶液,获得白色固体(2.70g,收率 52.2%,纯度 99%)。由 ^1H NMR 和 LC/MS 证实产物组合物为马来酸二(1H,1H,2H,2H-全氟辛酯)-2-磺基琥珀酸酯的钠盐。根据测试方法 1 评定产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力;将结果示于表 1 中。

[0249] 比较实施例 B

[0250] 将 1H,1H,2H,2H-全氟辛醇(8.02g,22mmol)、二环己基碳二亚胺(DCC)(4.27g,21mmol)、和二氯甲烷(CH_2Cl_2 ,35mL)加入到配备氮气进气口、顶置式搅拌器和两个塞子的烧瓶中。将溶液冷却至 0℃,并且滴加溶于四氢呋喃(15mL)中的柠康酸(1.28g,9.8mmol)。将所述溶液搅拌 10 分钟,然后移除冰浴,并且使溶液升至室温。使混合物搅拌过夜。将所得混合物过滤以移除作为副产物生成的痕量 1,3-二环己基脲,然后用过量的四氢呋喃(50mL)洗涤。在 378.14mmHg(kPa)和 46℃下浓缩四氢呋喃和 CH_2Cl_2 ,并且使产物在真空炉中干燥 3 小时。由 ^1H NMR 和 LC/MS 分析产物,其表明转化成单酯。再次实施类似的方法,但是再加入一摩尔的醇。将醇(6.30g,13mmol)、DCC(2.63g,13mmol)、和 CH_2Cl_2 (35mL)加入到烧瓶中,并且冷却至 0℃。将前面制备的单酯再次溶于四氢呋喃(15mL)中,并且滴加到所述溶液中。实施后处理方法,并且所得产物为浅黄色液体(6.46g,收率 80.0%,纯度 75%)。

由 ^1H NMR 和 LC/MS 分析产物,证实结构为柠康酸二(1H,1H,2H,2H-全氟辛酯)。

[0251] 将柠康酸二(1H,1H,2H,2H-全氟辛酯)(4.99g,6.1mmol,如上所述制备)和异丙醇(32g)转移到烧瓶中,并且在 50°C 下加热 10 分钟。将溶于去离子水中的亚硫酸氢钠(1.53g,15mmol)水溶液加入到所述溶液中,并且加热回流(82°C)22 小时。使白色固体在烘箱中干燥过夜(2.98g,收率 53.0%,纯度 95%)。由 ^1H NMR 和 LC/MS 证实产物组合物为柠康酸二(1H,1H,2H,2H-全氟辛酯)-2-磺基琥珀酸酯的钠盐。根据测试方法 1 评定产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力,将结果示于表 2 中,并且根据测试方法 2 评定在环己烷上的铺展性,将结果示于表 3 中。

[0252] 比较实施例 C

[0253] 使马来酸酐(17.2g,176mmol)、1H,1H,2H,2H-全氟己醇(93.1g,353mmol)、对甲基苯磺酸(p-TsOH)(3.4g,17.6mmol)和甲苯(500mL)加热回流 8 小时。回流 4 小时后,加入额外量的 p-TsOH(3.4g,17.6mmol)。将溶液在室温下搅拌过夜。用乙酸乙酯(500mL)稀释所述溶液,并且用盐水(每次 250mL)洗涤三次。将合并的萃取物再用乙酸乙酯(300mL)洗液洗涤。使合并的有机物在无水 MgSO_4 上干燥,并且浓缩获得无色的油(85.8g,收率 80%,纯度 98%)。由 ^1H NMR 和 LC/MS 证实产物结构为马来酸二(1H,1H,2H,2H-全氟己酯)。

[0254] 将马来酸二(1H,1H,2H,2H-全氟己酯)(1.5g,2.5mmol,如上所述制备)加入到异丙醇(32g)中,并且加热 10 分钟,直至两种液体变得混溶。将溶于去离子水(15mL)中的亚硫酸氢钠(1.5g,14mmol)溶液转移到所述烧瓶中,并且使内容物在 82°C 下加热回流 22 小时。移除异丙醇/水溶液后获得白色固体产物(0.98g,收率 55.8%,纯度 99%)。由 ^1H NMR 和 LC/MS 证实产物组合物为马来酸二(1H,1H,2H,2H-全氟己酯)-2-磺基琥珀酸酯的钠盐。根据测试方法 1 评定产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力,将结果示于表 2 中,并且根据测试方法 2 评定在环己烷上的铺展性,将结果示于表 3 中。

[0255] 比较实施例 D

[0256] 将乙烯(25g)加入到装有 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ (217g)和 d-(+)-柠檬烯(1g)的高压釜中,并且将反应器在 240°C 下加热 12 小时。通过真空蒸馏对产物进行分离从而得到 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 。将发烟硫酸(70mL)缓慢加入到 50g $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 中,并且将混合物在 60°C 下搅拌 1.5 小时。用冰冷的 1.5 重量%的 Na_2SO_3 水溶液将反应淬灭,并且在 95°C 下加热 0.5 小时。分离出底层,并且用 10 重量%的乙酸钠水溶液洗涤,并且蒸馏获得 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$:2mmHg(267Pa)下的沸点为 $54\text{--}57^\circ\text{C}$ 。

[0257] 将反式- β -氢化己二烯二酸(0.94g,6.5mmol)、对甲基苯磺酸一水合物(0.12g,0.65mmol)、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (4.29g,13mmol)和甲苯一起加入,并且使内容物在 111°C 下加热回流 25 小时。根据实施例 1 进行后处理。由 ^1H NMR 和 LC/MS 分析白色固体(3.82g,收率 76.4%,纯度 95%),证实结构为 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{C}_4\text{F}_9$ 。

[0258] 使如上所述制备的反式- β -氢化己二烯二酸酯(3.80g,5.0mmol)加入到异丙醇(31g)中,并且加热至 60°C 。使亚硫酸氢钠(0.52g,5.0mmol)水溶液溶于去离子水中,并且转移到所述混合物中。使温度升至 82°C ,并且保持 22 小时。通过真空过滤收集白色沉淀,并且将滤液浓缩,以移除异丙醇/水溶液。由 ^1H NMR 和 LC/MS 分析白色固体(3.88g,收率 89.9%,纯度 98%),证实结构为 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$

$O-CH_2CH_2CF_2CH_2C_4F_9$ 。根据测试方法 1 评定产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力；将结果示于表 2 中。

[0259] 比较实施例 E

[0260] 在氮气下将 $C_3F_7OCF_2CF_2I$ (100g, 0.24mol) 和过氧化苯甲酰 (3g) 加入到压力容器中。然后在 $-50^\circ C$ 下实施一系列的三次抽真空 / 充氮气程序, 然后加入乙烯 (18g, 0.64mol)。将所述容器在 $110^\circ C$ 加热 24 小时。将高压釜冷却至 $0^\circ C$, 并且排气后打开。然后将产物收集于瓶中。将该产物蒸馏, 以 80% 收率给出 80g 的 $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2I$ 。25mmHg (3.3kPa) 下的沸点为 $56 \sim 60^\circ C$ 。

[0261] 将 $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2I$ (300g, 0.68mol, 如上所述制备) 和 N-甲基甲酰胺 (300mL) 的混合物在 $150^\circ C$ 下加热 26 小时。然后将该反应冷却至 $100^\circ C$, 随后加入水以分离出粗酯。将乙醇 (77mL) 和对甲苯磺酸 (2.59g) 加入到粗酯中, 并且将反应在 $70^\circ C$ 搅拌 15 分钟。然后将甲酸乙酯和乙醇蒸馏出以得到粗产物。将粗产物溶于乙醚中, 依次用亚硫酸钠水溶液、水和盐水洗涤, 然后用硫酸镁干燥。然后将该产物蒸馏, 以 85% 收率给出 199g 的 $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2I$ 。40mmHg (5.3kPa) 下的沸点为 $71-73^\circ C$ 。

[0262] 将反式- β -氢化己二烯二酸 (0.94g, 6.5mmol)、 $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$ (4.30g, 13mmol, 如上所述制备)、对甲基苯磺酸一水合物 (0.13g, 0.65mmol) 和甲苯 (50mL) 在一起持续搅拌, 并且加热回流 ($111^\circ C$ 下 25 小时)。实施后处理, 获得浅黄色液体 (3.90g, 收率 78.0%, 纯度 99%), 由 1H NMR 和 LC/MS 对其分析, 证实结构为 $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2OC(O)CH_2CH=CHCH_2C(O)O-CH_2CH_2CF_2CF_2OC_3F_7$ 。

[0263] 在 $65^\circ C$ 的高温下使如上所述制备的反式- β -氢化己二烯二酸酯 (3.88g, 5.1mmol) 与异丙醇 (31g) 持续搅拌 10 分钟。将溶于去离子水 (14mL) 中的亚硫酸氢钠 (0.29g, 2.8mmol) 溶液滴加到所述混合物中。使温度升至 $82^\circ C$, 并且保持 22 小时。将溶液浓缩以移除异丙醇, 并且使所得液体在真空炉中过夜。由 1H NMR 和 LC/MS 分析获得的白色固体 (3.72g, 收率 84.4%, 纯度 87%), 证实结构为 $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2OC(O)CH_2CH(SO_3Na)CH_2CH_2C(O)O-CH_2CH_2CF_2CF_2OC_3F_7$ 。根据测试方法 1 评定产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力；将结果示于表 2 中。

[0264] 表 1- 比较实施例和表面张力测试

[0265]

比较实施例	R_f	X	CMC (重量%)	超过 CMC 时的 表面张力 (mN/m)
比较实施例 A	C_6F_{13}	$-CH_2-CH-(SO_3M)-$	0.024	13.8
比较实施例 B	C_6F_{13}	$-CH_2-CH(CH_2-SO_3M)-$	0.068	16.3
比较实施例 C	C_4F_9	$-CH_2CH-(SO_3M)-$	0.26	17.1
比较实施例 D	$C_4F_9CH_2CF_2CH_2-CH_2-$	$-CH_2CH(SO_3M)-CH_2CH_2-$	0.33	18.0
比较实施例 E	$C_3F_7OCF_2CF_2CH_2-CH_2-$	$-CH_2CH(SO_3M)-CH_2CH_2-$	0.88	20.8

[0266] 表 2- 式 1A、1B 和 1C 与表面张力测试

[0267]

实施例	R _a	X	临界胶束浓度 (重量%)	超过 CMC 时 的表面张力 (mN/m)
16	C ₃ F ₇ OCF(CF ₃)CONH- CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH(SO ₃ M)-	0.016	22.0
17	C ₄ F ₉ CH ₂ CF ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH(SO ₃ M)-	0.051	18.9
18	C ₄ F ₉ CH ₂ CF ₂ CH ₂ CF ₂ - CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH(SO ₃ M)-	0.014	20.7
19	C ₃ F ₇ OCF ₂ CF ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH(SO ₃ M)-	0.034	17.1
20	C ₃ F ₇ OCFHCF ₂ O- CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH(SO ₃ M)-	0.039	17.8
21	C ₂ H ₅ CH ₂ CH ₂ [(CF ₂ CF ₂) _i - (CH ₂ CH ₂) _j] _k	-CH ₂ CH(SO ₃ M)-	0.028	21.1
22	C ₃ F ₇ OCF(CF ₃)CONH- CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH(CH ₂ SO ₃ M)-	0.083	18.2
23	C ₄ F ₉ CH ₂ CF ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH(CH ₂ SO ₃ M)-	0.0095	19.4
24	C ₃ F ₇ OCF(CF ₃)CONH- CH ₂ CH ₂ -	-CH(CH ₃)CH(SO ₃ M)-	0.095	25.6
25	C ₄ F ₉ CH ₂ CF ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH(CH ₃)CH(SO ₃ M)-	0.019	16.8
26	C ₄ F ₉ CH ₂ CF ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH(SO ₃ M)CH ₂ -	0.042	18.0
27	C ₄ F ₉ CH ₂ CF ₂ CH ₂ CF ₂ - CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH(SO ₃ M)CH ₂ -	0.030	18.2
	R _a / R			
28*	C ₄ F ₉ CH ₂ CF ₂ CH ₂ CH ₂ - / -H	-CH ₂ CH(SO ₃ M)-	0.064	19.7
29	C ₄ F ₉ CH ₂ CF ₂ CH ₂ CH ₂ - / -(CH ₂) ₆ H	-CH ₂ CH(SO ₃ M)-	0.038	16.0
	R _a / R _f			
30	C ₄ F ₉ CH ₂ CF ₂ CH ₂ CH ₂ - / -(CF ₂) ₆ F	-CH ₂ CH(SO ₃ M)-	0.023	20.8

[0268] * 在 pH 3.0 下测定实施例 28。由于 R_a 为 H, 化合物的性能对 pH 敏感。

[0269] 表 2 表明, 本发明的表面活性剂提供低临界胶束浓度 (小于 0.1 重量%) 和超出 CMC 时的低表面张力值 (水中小于 20mN/m)。表 1 提供了比较实施例的数据。R_f 为 C₄F₉ 的比较实施例 C 包含与本发明实施例相类似的氟含量, 但是具有相当高的 CMC 值, 从而体现了本发明实施例优异的性能。比较实施例 A 和 B 各自包含为 C₆F₁₃ 的 R_f, 其氟含量高于本发明实施例。本发明的实施例尽管氟含量较低, 但是具有与比较实施例 A 和 B 相类似的 CMC 值。因此, 本发明的实施例具有较高程度的氟效率, 以较低的氟含量提供相当的性能。超出 CMC 时, 所有实施例显示出相当的表面张力。

[0270] 表 3- 在环己烷上的铺展性

[0271]

实施例编号	烃表面活性剂 测试物 (I) 和 (II)	在环己烷上的铺展性 (程度和时间)	性能分类
17	I) SIMULSOL SL8 II) TRITON X100	30%, 30s 漂浮, 无铺展	良好 中等
18	I) SIMULSOL SL8 II) TRITON X100	50%, 30s 100%, 30s	良好 优异
19	I) SIMULSOL SL8 II) TRITON X100	立即沉降 70%, 40s	较差 良好
20	I) SIMULSOL SL8 II) TRITON X100	100%, 6s 50%, 30s	优异 良好
22	I) SIMULSOL SL8 II) TRITON X100	50%, 10s 漂浮, 无铺展	良好 中等
23	I) SIMULSOL SL8 II) TRITON X100	20%, 20s 100%, 25s	良好 优异
25	I) SIMULSOL SL8 II) TRITON X100	10%, 20s 立即沉降	良好 较差
29	I) SIMULSOL SL8 II) TRITON X100	100%, 3s 100%, 3s	优异 优异
B	I) SIMULSOL SL8 II) TRITON X100	立即沉降 立即沉降	较差 较差
C	I) SIMULSOL SL8 II) TRITON X100	立即沉降 立即沉降	较差 较差

[0272] 表 3 表明, 与均沉降的比较实施例 B 或 C 相比, 本发明的表面活性剂在含水制剂中与烃表面活性剂 SIMULSOL SL8 或 TRITON X100 组合时, 铺展更加快速, 并且更加完全地铺展在环己烷上。环己烷上的铺展性预测有效的灭火泡沫。表 3 表明, 低临界胶束浓度和超出 CMC 时的低表面张力值是有效灭火泡沫的必要但不充分的标准。