



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106905201 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(21)申请号 201710134606.8

C07C 235/10(2006.01)

(22)申请日 2017.03.08

C07C 231/12(2006.01)

(71)申请人 江苏理文化工有限公司

地址 215536 江苏省苏州市常熟经济技术
开发区沿江工业园兴港路

申请人 江西理文化工有限公司
广州理文科技有限公司

(72)发明人 梁海波 王江兵 陈亿新 谢文建
陈新滋

(74)专利代理机构 北京科亿知识产权代理事务
所(普通合伙) 11350

代理人 汤东风

(51)Int.Cl.

C07C 311/09(2006.01)

C07C 303/40(2006.01)

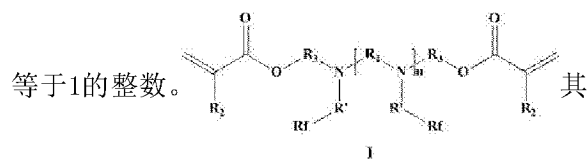
权利要求书3页 说明书7页

(54)发明名称

一种含多氟链的双丙烯酸酯及其合成方法

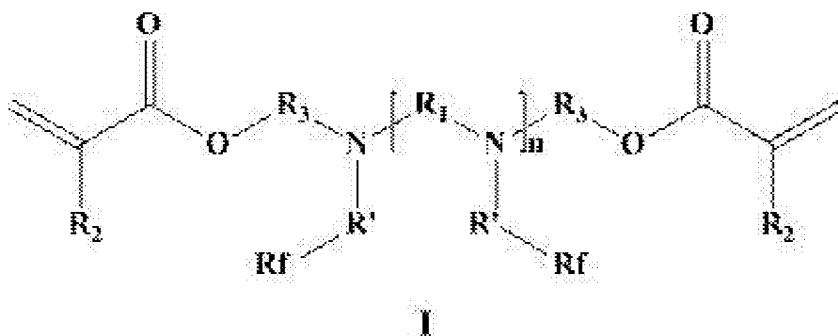
(57)摘要

本发明公开了一种含多氟链的双丙烯酸酯及其合成方法,其中含多氟链的双丙烯酸酯结构通式如下:Rf为C₃-C₂₀全氟碳基团;R'为二价的CO或SO₂基团;R₁、R₃为相同或不同的C₂-C₆二价烷基基团;R₂为H或者C₁-C₃一价烷基基团;n为大于或



合成步骤如下:1)二羟基烷基胺化合物与全氟碳基团取代甲酸的衍生物反应得到二羟基烷基全氟甲酰胺;2)N₂保护下,将丙烯酰卤缓慢滴加至二羟基烷基全氟甲酰胺中,反应1~5小时,得到目标产物。采用本发明的方法合成含多氟链的双丙烯酸酯,工艺简便、产物的产率和纯度都比较高,得到的含多氟链的双丙烯酸酯可应用于合成含氟树脂或者应用于低表面能的光固化材料中。

1. 一种含多氟链的双丙烯酸酯, 其特征在于化合物的结构通式为结构式I:



其中Rf为C₃₋₂₀全氟碳基团, R' 为二价的CO或SO₂基团; R₁、R₃为相同或不不同的C₂-C₆二价烷基基团; R₂为-H或者C₁-C₃一价烷基基团; n为大于或等于1的整数。

2. 根据权利要求1所述的一种含多氟链的双丙烯酸酯, 其特征在于: 所述的全氟碳基团为全氟烷基。

3. 根据权利要求2所述的一种含多氟链的双丙烯酸酯, 其特征在于: 所述的全氟烷基为如下基团中的任意一种:

- CF₂CF (CF₃)₂、
- CF (CF₃) CF₂CF₃、
- CF₂CF₂CF₂CF₃、
- CF₂CF₂CFCF₃CF₂CF₃、
- CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₃、
- CF₂CF (CF₃) CF₂CF₂CF₃、
- CF₂CF (CF₃) CF₂CF₂CF₂CF₃、
- CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂ (CF₃)₂、
- CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₃、
- CF₂CF₂CF₂CF (CF₃) CF₂CF₂CF₃、
- CF₂CF (CF₃) CF₂CF₂CF₂CF₂CF₃、
- CF₂CF₂CF (CF₃) CF₂CF₂CF₂CF₂CF₃、
- CF₂CF (CF₃) CF₂CF (CF₃) CFCF₂CF₃、
- CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₃。

4. 根据权利要求1所述的一种含多氟链的双丙烯酸酯, 其特征在于: 所述的全氟碳基团为主链中插入氧原子的全氟聚醚基团。

5. 根据权利要求4所述的一种含多氟链的双丙烯酸酯, 其特征在于: 所述的全氟聚醚基团为如下基团中的任意一种:

- CF₂CF₂OCF (CF₃)₂、
- CF (CF₃) OCF (CF₃)₂、
- CF (CF₃) OCF₂CF₂CF₃、
- CF₂OCF₂CF₂OCF₂CF₃、
- CF (CF₃) OCF₂CF (CF₃) OCF₂CF₂CF₃、
- CF₂CF₂OCF₂CF (CF₃) OCF₂CF₂CF₃、
- CF₂CF (CF₃) OCF₂CF₂OCF₂CF₂CF₃、

$-\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ 、
 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、
 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ 、
 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ 、
 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、
 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、
 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、
 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 。

6. 根据权利要求1所述的一种含多氟链的双丙烯酸酯, 其特征在于: 所述的 R_1 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 中的任意一种。

7. 根据权利要求1所述的一种含多氟链的双丙烯酸酯, 其特征在于: 所述的 R_3 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 中的任意一种。

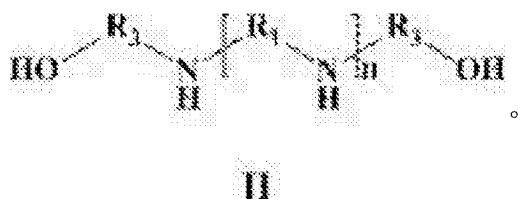
8. 根据权利要求1所述的一种含多氟链的双丙烯酸酯, 其特征在于: 所述的 R_2 为 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 中的任意一种。

9. 根据权利要求1所述的一种含多氟链的双丙烯酸酯, 其合成方法包括以下步骤:

第一步: 在反应釜中加入1摩尔份二羟烷基胺、溶剂搅拌均匀, 在 $-30\sim 50^\circ\text{C}$ 下, 搅拌并向反应釜中缓慢滴加 $n+1$ 摩尔份全氟碳基团取代甲酸的衍生物或全氟碳基团取代磺酸的衍生物, 滴加完全, 继续反应 $3\sim 12\text{h}$, 蒸馏除去溶剂、真空干燥后得到二羟烷基全氟甲酰胺或二羟烷基全氟磺酰胺;

第二步: 氮气保护下, 往第一步得到的二羟烷基全氟甲酰胺或二羟烷基全氟磺酰胺中加入溶剂以及缚酸剂, 在 $-30\sim 50^\circ\text{C}$ 反应温度下缓慢滴加2.1摩尔份的丙烯酰卤或2-烷基丙烯酰卤, 加完后反应 $1\sim 5$ 小时, 再经过滤、水洗、干燥浓缩后得到含多氟链的双丙烯酸酯化合物。

10. 根据权利要求9所述含多氟链的双丙烯酸酯的合成方法, 其特征在于: 所述的第一步中所述的二羟烷基胺, 其结构通式如结构式II所示:



11. 根据权利要求10所述含多氟链的双丙烯酸酯的合成方法, 其特征在于: 所述的二羟烷基胺的结构可以为以下化合物的任意一种:

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、
 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、
 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、

HOCH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂OH、
HOCH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂OH、
HOCH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂OH、
CH₃CH(OH)CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH(OH)CH₃、
HOCH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂OH。

12. 根据权利要求9所述含多氟链的双丙烯酸酯的合成方法,其特征在于:

第一步中所述的溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、甲醇、乙醇、异丙醇、四氢呋喃、二甲醚、乙醚、甲乙醚、1,4-二氧六环、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、丙二醇二丁醚、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丙酯、乙酸异戊酯、丙二醇甲醚醋酸酯、丙二醇乙醚醋酸酯等其中的一种或几种。

13. 根据权利要求9所述含多氟链的双丙烯酸酯的合成方法,其特征在于:第一步中所述全氟碳基团取代甲酸的衍生物或全氟碳基团取代磺酸的衍生物为以下化合物中的任意一种:全氟聚醚甲酰氟、全氟聚醚甲酰氯、全氟聚醚甲酰溴及全氟聚醚甲酸甲酯、全氟聚醚甲酸乙酯、全氟聚醚甲酸异丙酯、全氟聚醚磺酰氟、全氟聚醚磺酰氯、全氟聚醚磺酰溴及全氟聚醚磺酸甲酯、全氟聚醚磺酸乙酯、全氟聚醚磺酸异丙酯、全氟丁基甲酰氯、全氟丁基甲酸甲酯、全氟丁基甲酸乙酯、全氟丁基甲酸异丙酯、全氟丁基磺酰氯、全氟丁基磺酸甲酯、全氟丁基磺酸乙酯、全氟丁基磺酸异丙酯、全氟己基甲酰氯、全氟己基甲酸甲酯、全氟己基甲酸乙酯、全氟己基甲酸异丙酯、全氟己基磺酰氯、全氟己基磺酸甲酯、全氟己基磺酸乙酯、全氟己基磺酸异丙酯、全氟辛基甲酰氯、全氟辛基甲酸甲酯、全氟辛基甲酸乙酯、全氟辛基甲酸异丙酯、全氟辛基磺酰氯、全氟辛基磺酸甲酯、全氟辛基磺酸乙酯、全氟辛基磺酸异丙酯。

14. 根据权利要求9所述含多氟链的双丙烯酸酯的合成方法,其特征在于:

第二步中所述的溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、四氢呋喃、二甲醚、乙醚、甲乙醚、1,4-二氧六环、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、丙二醇二丁醚、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丙酯、乙酸异戊酯、丙二醇甲醚醋酸酯、丙二醇乙醚醋酸酯等其中的一种或几种。

15. 根据权利要求9所述含多氟链的双丙烯酸酯的合成方法,其特征在于:第二步中所述的缚酸剂为三乙胺、吡啶、N-甲基四氢吡咯、N,N-二甲基丙胺、N,N-二乙基丙胺、N,N-二甲基乙胺、N,N-二异丙基乙胺、三正丙基胺等其中的一种。

16. 根据权利要求9所述含多氟链的双丙烯酸酯的合成方法,其特征在于:第二步中所述的丙烯酰卤或2-烷基丙烯酰卤为丙烯酰氯、甲基丙烯酰氯、乙基丙烯酰氯、丙基丙烯酰氯等化合物中的任意一种。

一种含多氟链的双丙烯酸酯及其合成方法

技术领域

[0001] 本发明属于丙烯酸酯单体领域,特别涉及一种含多氟链的双丙烯酸酯单体及其合成方法。

背景技术

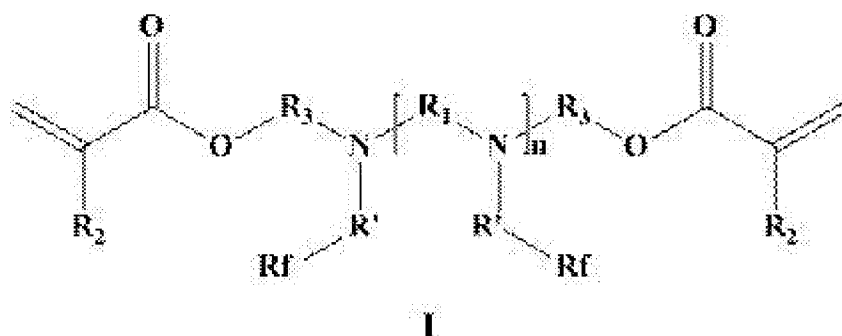
[0002] 含氟丙烯酸酯类单体是合成拒水拒油材料中的一种重要单体,具有卓越的表面性能和拒防功能而得到广泛应用。日本大金公司的中国专利CN1946668A公开了一种含氟丙烯酸酯的合成方法,以氟代烷基醇为原料,与丙烯酸化合物在高温条件下进行酯化反应合成含氟丙烯酸酯。美国专利US3719698中采用丙烯酸或甲基丙烯酸与三氟乙酸酐反应,再向所得的化合物中加入含氟烷基醇,从而生成含氟丙烯酸酯。中国专利CN1871207A1公布了一种全氟取代丙烯酸酯单体的合成方法,其中采用全氟烷基碘与双键化合物进行加成反应,再在碱性条件下消除脱去碘化氢,生成能进行自由基聚合的全氟取代丙烯酸酯单体。中国专利CN101475507A通过含羟基烷基丙烯酰胺与含氟烷基酰氯或含氟烷基磺酰氯反应得到一种含氟丙烯酸酯单体。中国专利CN102531889A通过全氟烷基乙基碘与丙烯酸或甲基丙烯酸或卤代丙烯酸的碱金属或碱土金属盐在高沸点的极性非质子有机溶剂中和相转移催化剂存在下,在140~200℃下进行酯化反应,合成含氟丙烯酸酯。日本旭硝子公司的中国专利CN102471237A1公布了一种含单氟链的双丙烯酸酯的结构,但是其合成工艺非常复杂。东南大学周钰明以甲基丙烯酰氯、全氟辛酸、乙醇胺为原料,合成了N-羟乙基全氟辛酰胺甲基丙烯酸酯。

[0003] 以往的资料公布的多数都是含单氟链的单官能度丙烯酸酯,其对材料表面性能调整有一定的局限性,而多氟链的丙烯酸酯具有较大的优势,同时双官能度含氟丙烯酸酯能更好的应用于辐射固化材料中,赋予材料表面低表面能的特性,并对提高材料交联密度表现出直接的、积极的效果。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种含多氟链的双丙烯酸酯,并且提供这种含多氟链的双丙烯酸酯的合成方法。

[0005] 本发明的技术方案是设计一种含多氟链的双丙烯酸酯,其特征在于化合物的结构通式为(I):



其中Rf、R'、R₁、R₂、R₃、n等分别阐述如下：

1) Rf为C₃₋₂₀全氟碳基团，最好是全氟烷基，如：

-CF₂CF(CF₃)₂、

-CF(CF₃)CF₂CF₃、

-CF₂CF₂CF₂CF₃、

-CF₂CF₂CFCF₃CF₂CF₃、

-CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₃、

-CF₂CF(CF₃)CF₂CF₂CF₃、

-CF₂CF(CF₃)CF₂CF₂CF₂CF₃、

-CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂(CF₃)₂、

-CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₃、

-CF₂CF₂CF₂CF(CF₃)CF₂CF₂CF₃、

-CF₂CF(CF₃)CF₂CF₂CF₂CF₂CF₃、

-CF₂CF₂CF(CF₃)CF₂CF₂CF₂CF₃、

-CF₂CF(CF₃)CF₂CF(CF₃)CF₂CF₃、

-CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₃基团等；也可以为在主链中插入氧原子的全氟聚醚基团，如：

-CF₂CF₂OCF(CF₃)₂、

-CF(CF₃)OCF(CF₃)₂、

-CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃、

-CF₂OCF₂CF₂OCF₂CF₃、

-CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃、

-CF₂CF₂OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃、

-CF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂OCF₂CF₂CF₃、

-CF₂OCF(CF₃)OCF₂CF₂OCF(CF₃)₂、

-CF₂CF₂OCF(CF₃)OCF₂CF₂OCF₂CF₂CF₃、

-CF₂CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF(CF₃)₂、

-CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF(CF₃)₂、

-CF₂CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₃、

-CF₂CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)₂、

-CF₂CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃、

-CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)₂基团等；

2) R' 为二价的CO或SO₂基团；

3) R₁、R₃为相同或不不同的C₂-C₆二价烷基基团，如-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-等；

4) R₂为-H或者C₁-C₃一价烷基基团，如-H、-CH₃、-CH₂CH₃、-CH₂CH₂CH₃、-CH(CH₃)CH₃等；

5) n为大于或等于1的整数。

[0006] 本发明中所述的含多氟链的双丙烯酸酯，其合成方法包括以下步骤：

1) 在反应釜中加入1摩尔份二羟烷基胺、溶剂搅拌均匀。在-30~50℃下，搅拌并向反应

釜中缓慢滴加 $n+1$ 摩尔份全氟碳基团取代甲酸的衍生物(或全氟碳基团取代磺酸的衍生物),滴加完全,继续反应3~12h,蒸馏除去溶剂、真空干燥后得到二羟烷基全氟甲酰胺(或二羟烷基全氟磺酰胺);

2) 氮气保护下,往步骤1)得到的二羟烷基全氟甲酰胺(或二羟烷基全氟磺酰胺)中加入溶剂以及缚酸剂,在 $-30\sim 50^{\circ}\text{C}$ 反应温度下缓慢滴加2.1摩尔份的丙烯酰卤(或2-烷基丙烯酰卤),加完后反应1~5小时,再经过滤、水洗、干燥浓缩后得到含多氟链的双丙烯酸酯化合物。

[0007] 步骤1)中所述的二羟烷基胺,其结构通式为(II)所示:



II

步骤1)中所述的二羟烷基胺,其结构通式中的 R_1 、 R_3 、 n 前面已进行过阐述因此所述的二羟烷基胺的结构可以为:

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 等

步骤1)中所述的溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、甲醇、乙醇、异丙醇、四氢呋喃、二甲醚、乙醚、甲乙醚、1,4-二氧六环、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、丙二醇二丁醚、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丙酯、乙酸异戊酯、丙二醇甲醚醋酸酯、丙二醇乙醚醋酸酯等其中的一种或几种;

步骤1)中所述全氟碳基团取代甲酸的衍生物(或全氟碳基团取代磺酸的衍生物)为全氟聚醚甲酰氟、全氟聚醚甲酰氯、全氟聚醚甲酰溴及全氟聚醚甲酸甲酯、全氟聚醚甲酸乙酯、全氟聚醚甲酸异丙酯、全氟聚醚磺酰氟、全氟聚醚磺酰氯、全氟聚醚磺酰溴及全氟聚醚磺酸甲酯、全氟聚醚磺酸乙酯、全氟聚醚磺酸异丙酯、全氟丁基甲酰氯、全氟丁基甲酸甲酯、全氟丁基甲酸乙酯、全氟丁基甲酸异丙酯、全氟丁基磺酰氯、全氟丁基磺酸甲酯、全氟丁基磺酸乙酯、全氟丁基磺酸异丙酯、全氟己基甲酰氯、全氟己基甲酸甲酯、全氟己基甲酸乙酯、全氟己基甲酸异丙酯、全氟己基磺酰氯、全氟己基磺酸甲酯、全氟己基磺酸乙酯、全氟己基磺酸异丙酯、全氟辛基甲酰氯、全氟辛基甲酸甲酯、全氟辛基甲酸乙酯、全氟辛基甲酸异丙酯、全氟辛基磺酰氯、全氟辛基磺酸甲酯、全氟辛基磺酸乙酯、全氟辛基磺酸异丙酯、等化合物中的一种,并且其中的全氟碳基团为 R_f ,前面已进行过阐述;

步骤2)中所述的溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、四氢呋喃、二甲醚、乙醚、甲乙醚、1,4-二氧六环、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、丙二醇二丁醚、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丙酯、乙酸异戊酯、丙二醇甲醚醋酸酯、丙二醇乙醚醋酸酯等其中的一种或几种；

步骤2)中所述缚酸剂为三乙胺、吡啶、N-甲基四氢吡咯、N,N-二甲基丙胺、N,N-二乙基丙胺、N,N-二甲基乙胺、N,N-二异丙基乙胺、三正丙基胺等其中的一种。

[0008] 步骤2)中所述的丙烯酰卤或者是2-烷基丙烯酰卤为丙烯酰氯、甲基丙烯酰氯、乙基丙烯酰氯、丙基丙烯酰氯等化合物中的一种。

[0009] 本发明的创新点在于公开了一种含多氟链的双丙烯酸酯的结构,该丙烯酸酯的结构中可以包含多条含氟链,同时本发明还提供了这种含多氟链的双丙烯酸酯的合成方法。

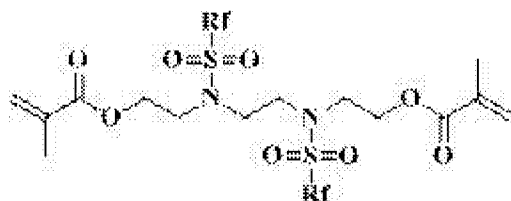
[0010] 采用本发明的方法合成含氟双丙烯酸酯,工艺简便、产物的产率和纯度都比较高,得到的含多氟链的双丙烯酸酯可应用于合成含氟树脂或者应用于低表面能光固化材料中。

具体实施例

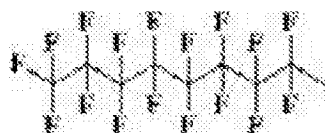
[0011] 下面结合具体实施例对本发明做进一步详细的说明,但本发明并不限于以下实施例。

[0012] 实施例1

本实施例将合成的含双氟链的双丙烯酸酯结构如下：



其中Rf-为十七氟辛基：



1) N,N'-二羟乙基二全氟辛基磺酰胺的合成

在500ml反应瓶中加入14.82g (0.1mol) N,N'-二羟乙基乙二胺、50ml无水乙醚、100ml甲醇,冰水浴下、搅拌的同时缓慢滴加102.8g (0.2mol) 全氟辛基磺酸甲酯,滴加完成,撤去冰水浴,继续反应10h,然后利用旋转蒸发仪蒸馏除去低沸点组分,真空干燥后得到中间体N,N'-二羟乙基二全氟辛基磺酰胺。其中所用到的N,N'-二羟乙基乙二胺结构如下：



2) 含双氟链的双丙烯酸酯的合成

往上述装有N,N'-二羟乙基全氟辛基磺酰胺的反应瓶中加入50ml二氯甲烷、100ml乙酸乙酯、21.6g (0.21mol) 三乙胺,冰水浴下搅拌均匀,通氮气置换体系中的空气,并在氮气保护下缓慢滴加20.95g (0.2mol) 甲基丙烯酰氯,滴加完成后撤去冰水浴继续反应5小时,过滤除去固体,将滤液水洗三次,经无水硫酸镁干燥、浓缩得到含双氟链的双丙烯酸酯。

[0013] 产品的NMR数据如下:

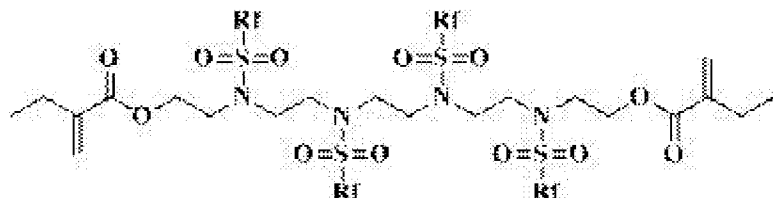
^1H -NMR (400MHz, DMSO- d_6): 6.53 (m, 2H); 6.42 (m, 2H); 4.55 (m, 4H);
2.92 (m, 4H); 2.75 (m, 4H); 2.06 (m, 6H)。

[0014] ^{19}F -NMR (400MHz, DMSO- d_6): -80.21 (s, 6F); -119.61 (s, 4F); -122.19 (s, 8F);

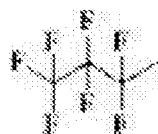
-123.32 (s, 8F); -127.02 (s, 8F)。

[0015] 实施例2

本实施例将合成的含多氟链的双丙烯酸酯结构如下:



其中Rf-为全氟丙基:



1) N,N'-二羟乙基全氟丙基磺酰胺的合成

在500ml反应瓶中加入23.42g (0.1mol) N,N'-二羟乙基三乙烯四胺和150ml的乙酸甲酯,冰水浴下、搅拌的同时缓慢滴加111.2g (0.4mol) 全氟丙基磺酸乙酯,滴加完成,撤去冰水浴,继续反应10h,然后利用旋转蒸发仪蒸馏除去低沸点组分,真空干燥后得到中间体N,N'-二羟乙基全氟丙基磺酰胺。其中所用到的N,N'-二羟乙基三乙烯四胺结构如下:



2) 含多氟链的双丙烯酸酯的合成

往上述装有N,N'-二羟乙基全氟丙基磺酰胺的反应瓶中加入150ml丙二醇二甲醚、16.6g (0.21mol) 吡啶,冰水浴下搅拌均匀,通氮气置换体系中的空气,并在氮气保护下缓慢滴加23.72g (0.2mol) 2-乙基丙烯酰氯,滴加完成后撤去冰水浴继续反应5小时,过滤除去固体,将滤液水洗三次,经无水硫酸镁干燥、浓缩得到含多氟链的双丙烯酸酯。

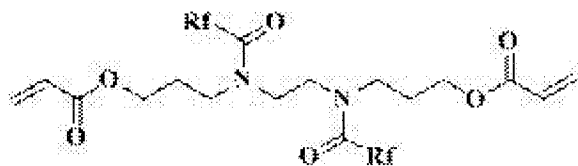
[0016] 产品的NMR数据如下:

^1H -NMR (400MHz, DMSO- d_6): 6.33 (d, 2H); 5.81 (d, 2H); 4.45 (m, 4H);
2.85 (m, 4H); 2.70 (s, 12H); 2.45 (m, 4H); 1.06 (m, 6H)。

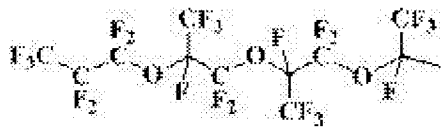
[0017] ^{19}F -NMR (400MHz, DMSO- d_6): -80.03 (s, 6F); -120.56 (s, 4F); -126.93 (s, 4F)。

[0018] 实施例3

本实施例将合成的含双氟链的双丙烯酸酯结构如下:



其中Rf-为:



1) N,N'-二羟丙基全氟聚醚甲酰胺的合成

在500ml反应瓶中加入17.63g (0.1mol) N,N'-二羟丙基乙二胺、90ml四氢呋喃、60ml乙二醇甲醚冰水浴下、搅拌的同时缓慢滴加135.2g (0.2mol) 全氟聚醚(四聚)甲酸甲酯,滴加完成,撤去冰水浴,继续反应10h,然后利用旋转蒸发仪蒸馏除去低沸点组分,真空干燥后得到中间体N,N'-二羟丙基全氟聚醚甲酰胺。其中所用到的N,N'-二羟丙基乙二胺结构如下:



2) 含双氟链的双丙烯酸酯的合成

往上述装有中间体N,N'-二羟丙基全氟聚醚甲酰胺的反应瓶中加入150ml丙二醇甲醚醋酸酯、18.3g(0.21mol)N,N-二甲基丙胺,冰水浴下搅拌均匀,通氮气置换体系中的空气,并在氮气保护下缓慢滴加18.19g(0.2mol)丙烯酰氯,滴加完成后撤去冰水浴继续反应5小时,过滤除去固体,将滤液水洗三次,经无水硫酸镁干燥、浓缩得到含双氟链的双丙烯酸酯。

[0019] 产品的NMR数据如下:

¹H-NMR (400MHz, DMSO d6): 6.37 (m, 2H); 6.08 (m, 2H); 5.66 (m, 2H);

4.22 (m, 4H) ; 3.51 (m, 4H) ; 3.28 (m, 4H) ; 1.87 (m, 4H) .

[0020] ^{19}F -NMR (400MHz, DMSO d_6): -80.56 (s, 6F); -81.25 (s, 6F); -82.67 (s, 6F);

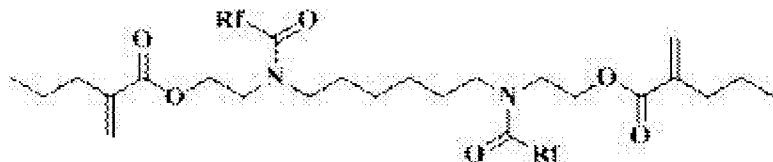
-82.98 (s, 6F); -129.21 (s, 4F); -130.69 (m, 4F); -

132.58 (m, 8F) ;

-146.01 (m, 6F)。

[0021] 实施例4

本实施例将合成的含双氟链的双丙烯酸酯结构如下：



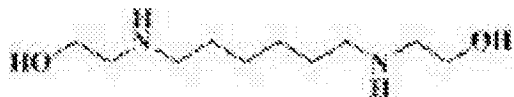
其中Rf-为:



1) N,N'-二羟乙基全氟聚醚甲酰胺的合成

在500ml反应瓶中加入14.82g(0.1mol)N,N'-二羟乙基己二胺和150m丙二醇甲醚醋酸酯冰水浴下、搅拌的同时缓慢滴加234.8g(0.2mol)全氟聚醚甲酸甲酯,滴加完成,撤去冰水

浴,继续反应10h,然后利用旋转蒸发仪蒸馏除去低沸点组分,真空干燥后得到中间体N,N'-二羟乙基全氟聚醚甲酰胺。其中所用到的N,N'-二羟乙基己二胺结构如下:



2) 含双氟链的双丙烯酸酯的合成

往上述装有N,N'-二羟乙基全聚醚甲酰胺的反应瓶中加入100ml二氯甲烷、50ml四氢呋喃、27.2g (0.21mol) N,N-二异丙基乙胺,冰水浴下搅拌均匀,通氮气置换体系中的空气,并在氮气保护下缓慢滴加26.51g (0.2mol) 2-丙基丙烯酰氯,滴加完成后撤去冰水浴继续反应5小时,过滤除去固体,将滤液水洗三次,经无水硫酸镁干燥、浓缩得到含双氟链的双丙烯酸酯。

[0022] 产品的NMR数据如下:

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): 6.32 (d, 2H); 5.80 (d, 2H); 4.61 (m, 4H);
3.52 (m, 4H); 3.23 (m, 4H); 2.43 (m, 4H); 1.55 (m, 4H);
1.44 (m, 4H); 1.30 (m, 4H); 0.89 (m, 6H)。

[0023] $^{19}\text{F-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): -80.26 (s, 6F); -81.17 (m, 12F); -82.35 (m, 18F);

-82.78 (s, 6F); -129.16 (s, 4F); -130.67 (m, 4F); -132.48 (m, 20F);

-145.94 (m, 12F)。