

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 220/24 (2006.01)

C09D 133/16 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880019226.9

[43] 公开日 2010年3月24日

[11] 公开号 CN 101679569A

[22] 申请日 2008.6.6

[21] 申请号 200880019226.9

[30] 优先权

[32] 2007.6.6 [33] US [31] 60/942,402

[86] 国际申请 PCT/US2008/066048 2008.6.6

[87] 国际公布 WO2008/154345 英 2008.12.18

[85] 进入国家阶段日期 2009.12.7

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 鲁道夫·J·达姆斯

米格尔·A·格拉 克劳斯·辛策

迈克尔·于尔根斯

哈拉尔德·卡斯帕

凯赫尔穆特·洛哈斯

安德烈亚斯·毛雷尔 裘再明

沃纳·施韦特费格

迈克尔·S·特拉萨斯

蒂尔曼·兹普利斯

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 郇春艳 樊卫民

权利要求书 13 页 说明书 46 页

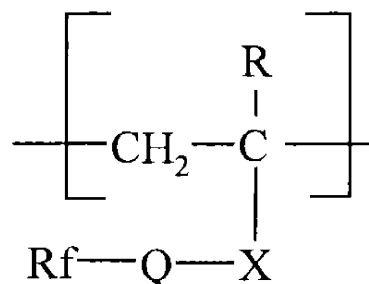
[54] 发明名称

氟化醚组合物以及使用该组合物的方法

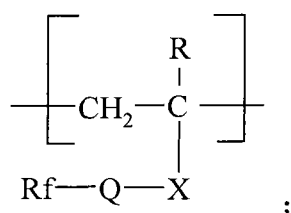
[57] 摘要

本发明公开了一种组合物，所述组合物包含至少一种由下式表示的第一二价单元：每个 Rf 独立地选自： $R^a - (O)_t - CHF - (CF_2)_n -$ ； $[R^a - (O)_t - C(L)H - CF_2 - O]_m - W -$ ； $R^b - O - (CF_2)_p -$ ； $F(C_kF_{2k}) - (O - C_kF_{2k})_p - O - CF_2 -$ ；和 $CF_3 - O - (CF_2)_3 - (OCF(CF_3) - CF_2)_z - O - L^1 -$ 。每个 Q 独立地选自键、 $-C(O) - N(R^1) -$ 和 $-C(O) - O -$ 。每个 X 独立地选自亚烷基和芳基亚烷基，其中亚烷基和芳基亚烷基各自任选被至少一个醚键中断，并且任选由 $-N(R^1) - C(O) -$ 或 $-O - C(O) -$ 封端。R 和 R¹ 各自独立地选自氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基。R^a 表示部分或完全氟化的烷基，所述烷基具有 1 至 10 个碳原子并且任选被至少一个氧原子中断。R^b 选自 $CF_3CFH -$ 和 $F(C_jF_{2j}) -$ 。还公开了用于减小液体的表面张力的方法，制

备泡沫的方法，以及用所述组合物处理表面的方法。



1. 一种组合物，包含至少一种由下式表示的第一二价单元：



其中

每个 Rf 独立地选自：

$\text{Rf}^a-(\text{O})_t-\text{CHF}-(\text{CF}_2)_n-$ ；

$[\text{Rf}^a-(\text{O})_t-\text{C}(\text{L})\text{H}-\text{CF}_2-\text{O}]_m-\text{W}-$ ；

$\text{Rf}^b-\text{O}-(\text{CF}_2)_p-$ ；

$\text{F}(\text{C}_k\text{F}_{2k})-(\text{O}-\text{C}_k\text{F}_{2k})_p-\text{O}-\text{CF}_2-$ ； 和

$\text{CF}_3-\text{O}-(\text{CF}_2)_3-(\text{OCF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2)_z-\text{O}-\text{L}^1-$ ；

每个 Q 独立地选自键、 $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^1)-$ 和 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ ；

每个 X 独立地选自亚烷基和芳基亚烷基，其中亚烷基和芳基亚烷基各自任选被至少一个醚键中断，并且任选由 $\text{N}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{O})-$ 或 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 封端；

R 和 R^1 各自独立地选自氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基；

Rf^a 表示部分或完全氟化的烷基，所述烷基具有 1 至 10 个碳原子并且任选被至少一个氧原子中断；

Rf^b 选自 $\text{CF}_3\text{CFH}-$ 和 $\text{F}(\text{C}_j\text{F}_{2j})-$ ；

L 选自 F 和 CF_3 ；

W 选自亚烷基和亚芳基；

L^1 选自 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 和 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ ；

t 为 0 或 1，其中当 Rf 由式 $\text{Rf}^a-(\text{O})_t-\text{CHF}-(\text{CF}_2)_n-$ 表示且 t 为 0 时， Rf^a 被至少一个氧原子中断；

m 为 1、2 或 3；

n 为 0 或 1；

j 为 1 至 4 的整数；

每个 k 独立地为 1 或 2；

每个 p 独立地为 1 至 6 的整数；并且

z 为 0 至 3 的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中每个 Rf 独立地选自：

$\text{Rf}^a-(\text{O})_t-\text{CHF}-(\text{CF}_2)_n-$ ；和

$[\text{Rf}^a-(\text{O})_t-\text{C}(\text{L})\text{H}-\text{CF}_2-\text{O}]_m-\text{W}-$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中 t 为 1，并且其中 Rf^a 选自：

具有 1 至 6 个碳原子的完全氟化的烷基；和

由下式表示的完完全氟化基团：

$\text{R}_f^1-[\text{OR}_f^2]_x-[\text{OR}_f^3]_y-$ ，

其中

R_f^1 是具有 1 至 6 个碳原子的全氟化烷基；

R_f^2 和 R_f^3 各自独立地为具有 1 至 4 个碳原子的全氟化亚烷基；

并且

x 和 y 各自独立地是值为 0 至 4 的整数，其中 x 和 y 之和为至少 1。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中 t 为 0，并且其中 Rf^a 为由下式表示的完完全氟化基团：

$\text{R}_f^4-[\text{OR}_f^5]_a-[\text{OR}_f^6]_b-\text{O}-\text{CF}_2-$ ，

其中

R_f^4 是具有 1 至 6 个碳原子的全氟化烷基；

R_f^5 和 R_f^6 各自独立地是具有 1 至 4 个碳原子的全氟化亚烷基；

并且

a 和 b 各自独立地是值为 0 至 4 的整数。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中 R_f 选自：

$C_3F_7-O-CHF-$ ；

$CF_3-O-CF_2CF_2-CF_2-O-CHF-$ ；

$CF_3CF_2CF_2-O-CF_2CF_2-CF_2-O-CHF-$ ；

$CF_3-O-CF_2-CF_2-O-CHF-$ ；

$CF_3-O-CF_2-O-CF_2-CF_2-O-CHF-$ ；

$CF_3-(O-CF_2)_2-O-CF_2-CF_2-O-CHF-$ ；

$CF_3-(O-CF_2)_3-O-CF_2-CF_2-O-CHF-$ ；

$CF_3-O-CHF-CF_2-$ ；

$CF_3-O-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-$ ；

$CF_3-CF_2-O-CHF-CF_2-$ ；

$CF_3-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-$ ；

$CF_3-O-CF_2-O-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-$ ；

$CF_3-(O-CF_2)_2-O-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-$ ；

$CF_3-(O-CF_2)_3-O-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-$ ；

CF_3-O-CF_2-CHF- ；

$C_3F_7-O-CF_2-CHF-$ ；

$CF_3-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-$ ；

$CF_3-O-CF_2-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-$ ；

$CF_3-(O-CF_2)_2-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-$ ；

$CF_3-(O-CF_2)_3-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-$ ；

$CF_3-O-CF_2-CHF-CF_2-$ ；

$C_2F_5-O-CF_2-CHF-CF_2-$ ；

$C_3F_7-O-CF_2-CHF-CF_2-$ ；

$\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$;

$\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$;

$\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$; 和

$\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$ 。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中 Rf 选自:

$\text{CF}_3\text{-O-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$;

$\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$;

$\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$;

$\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$;

$\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{-}$;

$\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{-}$;

$\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{-}$;

$\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$; 和

$\text{C}_3\text{F}_7\text{-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{-}$ 。

7. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中 Rf 为 $\text{Rf}^b\text{-O-(CF}_2\text{)}_p\text{-}$ 。

8. 根据权利要求 7 所述的组合物, 其中 Rf^b 为 $\text{CF}_3\text{CFH-}$ 。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述的组合物, 其中 Rf 选自:
 $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2\text{)}_3\text{-}$ 和 $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2\text{)}_5\text{-}$ 。

10. 根据权利要求 7 所述的组合物, 其中 Rf^b 为 $\text{F(C}_j\text{F}_{2j})\text{-}$, 并且其中 $p+j$ 的值为 3 至 7。

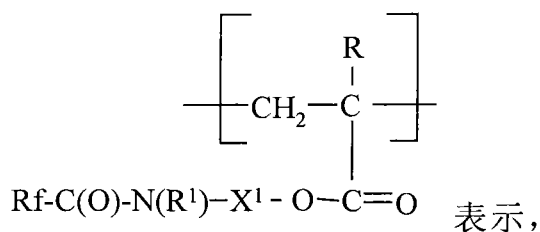
11. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中 Rf 为 $\text{F(C}_k\text{F}_{2k})\text{-(O-C}_k\text{F}_{2k})_p\text{-O-CF}_2\text{-}$, 并且其中 p 为 1、2 或 3。

12. 根据权利要求 11 所述的组合物, 其中 k 为 1。

13. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中 R_f 为 $CF_3-O-(CF_2)_3-(OCF(CF_3)-CF_2)_z-O-L^1-$ 。

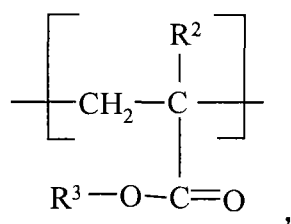
14. 根据权利要求 13 所述的组合物，其中 z 为 0，并且其中 L^1 选自 $-CF_2-$ 和 $-CF_2CF_2-$ 。

15. 根据前述任一项权利要求所述的组合物，其中每种第一二价单元由式：



其中每个 X^1 独立地选自亚烷基和芳基亚烷基，并且其中亚烷基和芳基亚烷基各自任选被至少一个醚键中断。

16. 根据前述任一项权利要求所述的组合物，还包含至少一种由下式表示的二价单元：



其中

每个 R^2 独立地选自氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基；并且

每个 R^3 独立地是具有 1 至 30 个碳原子的烷基。

17. 根据权利要求 16 所述的组合物，其中所述组合物可以通过使至少一种由下式表示的化合物：

$R^f-C(O)-N(R^1)-X^1-O-C(O)-C(R)=CH_2$ 和

至少一种由下式表示的化合物：

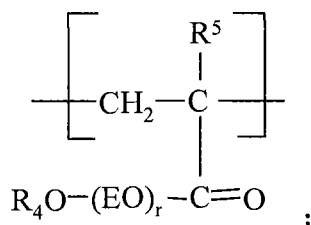
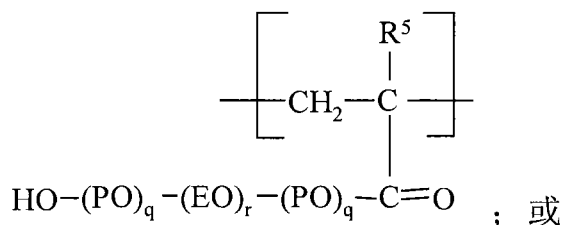
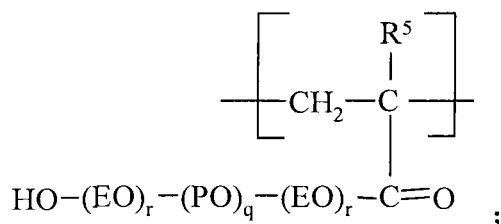
$R^3-O-C(O)-C(R^2)=CH_2$

共聚而制备，

其中 X^1 独立地选自亚烷基和芳基亚烷基，并且其中亚烷基和芳基亚烷基各自任选被至少一个醚键中断。

18. 根据前述任一项权利要求所述的组合物，还包含聚亚烷氧基链段。

19. 根据权利要求 18 所述的组合物，其中所述组合物包含至少一种由下式表示的含醚的二价单元：



其中

R_4 和 R_5 各自独立地是氢或具有 1 至 4 个碳原子的烷基；

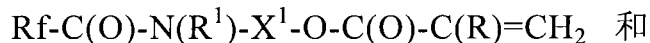
EO 表示 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ；

每个 PO 独立地表示 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ ；

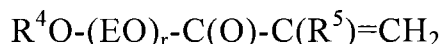
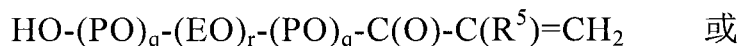
每个 r 独立地为 2 至 128 的整数；并且

每个 q 独立地为 0 至 55 的整数。

20. 根据权利要求 19 所述的组合物, 其中所述组合物可以通过使至少一种由下式表示的化合物:



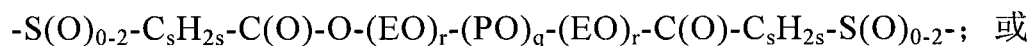
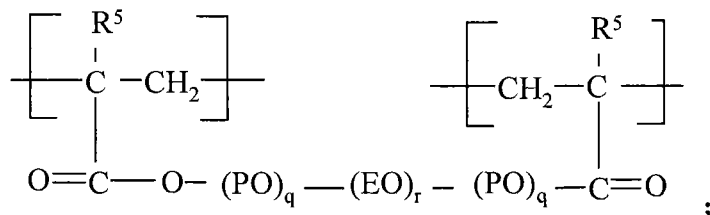
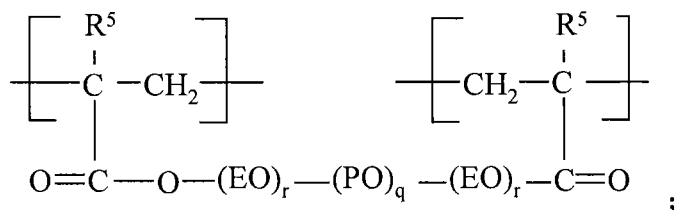
至少一种由下式表示的化合物:



共聚而制备,

其中 X^1 独立地选自亚烷基和芳基亚烷基, 并且其中亚烷基和芳基亚烷基各自任选被至少一个醚键中断。

21. 根据权利要求 18 所述的组合物, 其中所述聚亚烷氧基链段存在于由下式表示的单元中:



其中

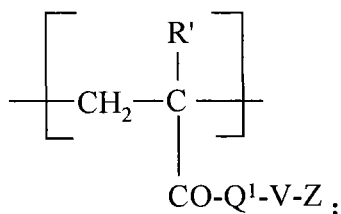
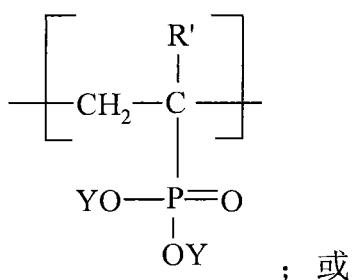
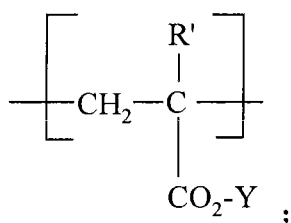
每个 R^5 独立地是氢或具有 1 至 4 个碳原子的烷基;

EO 表示 $-CH_2CH_2O-$;

每个 PO 独立地表示 $-CH(CH_3)CH_2O-$ 或 $-CH_2CH(CH_3)O-$;

每个 r 独立地为 2 至 128 的整数；
 每个 q 独立地为 0 至 55 的整数；并且
 每个 s 独立地为 1 至 5 的整数。

22. 根据前述任一项权利要求所述的组合物，还包含至少一种由下式表示的阴离子二价单元：



其中

Q^1 选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 和 $-\text{N}(\text{R}^1)-$ ；

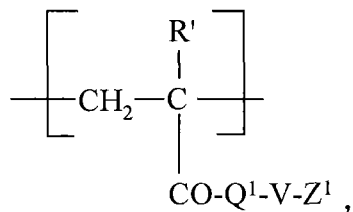
R' 和 R^1 各自独立地选自氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基；

V 是任选被至少一个醚键或胺键中断的亚烷基；

每个 Y 独立地选自氢和抗衡阳离子；并且

Z 选自 $-\text{P}(\text{O})(\text{OY})_2$ 、 $-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OY})_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{Y}$ 和 CO_2Y 。

23. 根据权利要求 1 至 22 中任一项所述的组合物，还包含至少一种由下式表示的二价单元：



其中

Q^1 选自 -O-、-S- 和 -N(R¹)-;

R' 和 R^1 各自独立地选自氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基;

V 是任选被至少一个醚键或胺键中断的亚烷基; 并且

Z^1 选自 $-\text{N}(\text{R}^8)_3]^+\text{M}^-$ 、 $-\text{N}^+(\text{OY}^1)(\text{R}^9)_3$ 、 $-\text{N}^+(\text{R}^8)_2-(\text{CH}_2)_g-\text{SO}_3\text{Y}^1$ 和 $-\text{N}^+(\text{R}^8)_2-(\text{CH}_2)_g-\text{CO}_2\text{Y}^1$, 其中

每个 R^8 独立地选自氢和具有 1 至 6 个碳原子的烷基;

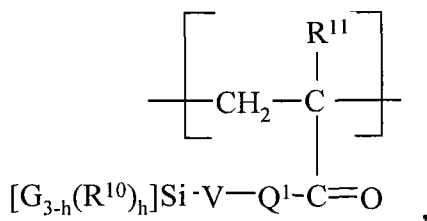
每个 R^9 独立地选自氢和具有 1 至 6 个碳原子的烷基, 其中烷基任选被至少一个卤素基团、烷氧基、硝基或腈基取代, 或者两个 R^9 基团可以连接形成 5 至 7-元环, 所述 5 至 7-元环任选含有至少一个 O、N 或 S 并且任选被具有 1 至 6 个碳原子的烷基取代;

每个 g 独立地为 2 至 6 的整数;

M^- 是抗衡阴离子; 并且

Y^1 选自氢和游离阴离子。

24. 根据前述任一项权利要求所述的组合物, 还包含至少一种由下式表示的二价单元:



其中

每个 R^{10} 独立地选自芳基和具有 1 至 6 个碳原子的烷基;

Q^1 选自 -O-、-S- 和 -N(R¹)-;

R^I 和 R^{II} 各自独立地选自氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基；

V 是任选被至少一个醚键或胺键中断的亚烷基；

每个 G 独立地选自羟基、烷氧基、酰氧基和卤素；并且

h 是 0、1 或 2。

25. 根据前述任一项权利要求所述的组合物，其中所述组合物是重均分子量在 1,000 克每摩尔至 100,000 克每摩尔范围内的聚合物。

26. 一种处理表面方法，所述方法包括使所述表面与根据前述任一项权利要求所述的组合物接触。

27. 根据权利要求 26 所述的方法，其中所述表面包括陶瓷、天然石料或水泥基表面中的至少一种。

28. 根据权利要求 26 所述的方法，其中所述组合物存在于包含水和非氟化聚合物的制剂中。

29. 根据权利要求 28 所述的方法，其中所述非氟化聚合物是丙烯酸类聚合物、聚氨酯、聚烯烃、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、聚酯、聚酰胺、烯类聚合物、聚二烯或纤维素聚合物中的至少一种。

30. 根据权利要求 28 或 29 所述的方法，其中所述制剂还包含至少一种非氟化表面活性剂。

31. 一种具有表面的制品，其中所述表面的至少一部分与根据权利要求 1 至 21 中任一项所述的组合物接触。

32. 一种制剂，包含水或水混溶性溶剂中的至少一者和根据权利要求 18 至 23 中任一项所述的组合物。

33. 根据权利要求 32 所述的制剂，其中所述组合物是重均分子量在每摩尔 1,000 克每摩尔至 100,000 克每摩尔范围内的聚合物。

34. 一种制备泡沫的方法，所述方法包括将包含水、气体和根据权利要求 18 至 23 中任一项所述的组合物的组分混合从而得到泡沫。

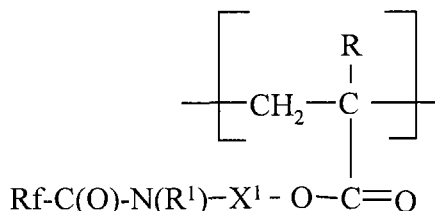
35. 一种制剂，包含烃类溶剂和根据权利要求 16 或 17 所述的组合物。

36. 根据权利要求 35 所述的制剂，其中所述组合物是重均分子量在 1,000 克每摩尔至 100,000 克每摩尔范围内的聚合物。

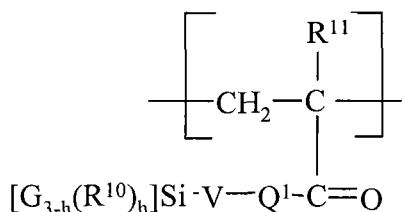
37. 一种制备泡沫的方法，所述方法包括将包含烃类液体、气体和根据权利要求 16 或 17 所述的组合物的组分混合从而得到泡沫。

38. 一种减小液体的表面张力的方法，所述方法包括将所述液体与一定量的根据权利要求 1 至 25 中任一项所述的组合物混合，其中所述组合物的量足以减小所述液体的表面张力。

39. 一种具有表面的制品，其中所述表面的至少一部分与氟化硅氧烷接触，所述氟化硅氧烷包含至少一种氟化硅烷的缩合产物，所述缩合产物包含至少一种由式：



表示的二价单元和至少一种由式：



表示的二价单元，

其中

每个 Rf 独立地选自：

$\text{Rf}^a - (\text{O})_t - \text{CHF} - (\text{CF}_2)_n -$;

$[\text{Rf}^a - (\text{O})_t - \text{C}(\text{L})\text{H} - \text{CF}_2 - \text{O}]_m - \text{W} -$;

$\text{Rf}^b - \text{O} - (\text{CF}_2)_p -$;

$\text{F}(\text{C}_k\text{F}_{2k}) - (\text{O} - \text{C}_k\text{F}_{2k})_p - \text{O} - \text{CF}_2 -$; 和

$\text{CF}_3 - \text{O} - (\text{CF}_2)_3 - (\text{OCF}(\text{CF}_3) - \text{CF}_2)_z - \text{O} - \text{L}^1 -$;

Rf^a 表示部分或完全氟化的烷基，所述烷基具有 1 至 10 个碳原子并且任选被至少一个氧原子中断；

Rf^b 选自 $\text{CF}_3\text{CFH} -$ 和 $\text{F}(\text{C}_j\text{F}_{2j}) -$;

L 选自 F 和 CF_3 ;

W 选自亚烷基和亚芳基；

L^1 选自 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 和 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$;

t 为 0 或 1，其中当 Rf 由式 $\text{Rf}^a - (\text{O})_t - \text{CHF} - (\text{CF}_2)_n -$ 表示且 t 为 0 时， Rf^a 被至少一个氧原子中断；

m 为 1、2 或 3；

n 为 0 或 1；

每个 j 独立地为 1 至 4 的整数；

每个 k 独立地为 1 或 2；

每个 p 独立地为 1 至 6 的整数；

z 为 0 至 3 的整数；

X^1 独立地选自亚烷基和芳基亚烷基，并且其中亚烷基和芳基亚烷基各自任选被至少一个醚键中断；

每个 R^{10} 独立地选自芳基和具有 1 至 6 个碳原子的烷基；

Q^1 选自 -O-、-S- 和 -N(R¹)-;

R、R¹ 和 R¹¹ 各自独立地选自氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基;

V 是任选被至少一个醚键或胺键中断的亚烷基;

每个 G 独立地选自羟基、烷氧基、酰氧基和卤素; 并且

h 是 0、1 或 2。

氟化醚组合物以及使用该组合物的方法

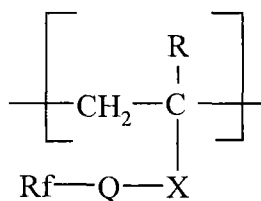
背景技术

多年来含氟化合物已经被用于多种应用。例如，氟化的表面活性剂被加入到多种制剂（如涂层和泡沫）中。将氟化表面活性剂加入制剂（如涂层制剂）中可通过改善（例如）润湿行为、流平性和稳定性来增强制剂的特性（如相分离或泡沫半衰期方面的特性）。在其他应用中，含氟化合物已经被用于为多种材料（如陶瓷、织物和多孔石料）提供诸如疏水性和疏油性之类的性质。

传统上，许多广泛使用的氟化表面活性剂包括长链全氟烷基（如全氟辛基）。然而最近有一种弃用全氟辛基氟化表面活性剂的行业趋势，这导致了对可用于多种应用的新型表面活性剂的需求。

发明内容

在一个方面，本发明提供了一种组合物，该组合物包含至少一种由式：



表示的第一二价单元；

其中

每个 Rf 独立地选自：

$\text{Rf}^a\text{---}(\text{O})_t\text{---CHF---}(\text{CF}_2)_n\text{---}$ ；

$[\text{Rf}^a\text{---}(\text{O})_t\text{---C(L)H---CF}_2\text{---O}]_m\text{---W---}$ ；

$\text{Rf}^b\text{---O---}(\text{CF}_2)_p\text{---}$ ；

$F(C_kF_{2k})-(O-C_kF_{2k})_p-O-CF_2-$; 和

$CF_3-O-(CF_2)_3-(OCF(CF_3)-CF_2)_z-O-L^1-$;

每个 Q 独立地选自键、 $-C(O)-N(R^1)-$ 和 $-C(O)-O-$;

每个 X 独立地选自亚烷基和芳基亚烷基, 其中亚烷基和芳基亚烷基各自任选被至少一个醚键中断, 并且任选由 $N(R^1)-C(O)-$ 或 $-O-C(O)-$ 封端;

R 和 R^1 各自独立地选自氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基;

Rf^a 表示部分或完全氟化的烷基, 该烷基具有 1 至 10 个碳原子并且任选被至少一个氧原子中断;

Rf^b 选自 CF_3CFH- 和 $F(C_jF_{2j})-$;

L 选自 F 和 CF_3 ;

W 选自亚烷基和亚芳基;

L^1 选自 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 和 $-CF(CF_3)-$;

t 为 0 或 1, 其中当 Rf 由式 $Rf^a-(O)_t-CHF-(CF_2)_n-$ 表示且 t 为 0 时, Rf^a 被至少一个氧原子中断;

m 是 1、2 或 3;

n 为 0 或 1;

j 为 1 至 4 的整数;

每个 k 独立地为 1 或 2;

每个 p 独立地为 1 至 6 的整数; 并且

z 为 0 至 3 的整数。

在另一方面, 本发明提供处理表面的方法, 该方法包括用根据本发明的组合物接触表面。在一些实施例中, 所述表面包括陶瓷(即玻璃、结晶陶瓷、玻璃陶瓷以及它们的组合)、天然石料(如砂石、石灰石、大理石和花岗石)或水泥基表面(如水泥浆、混凝土和工程石料)中的至少一种。

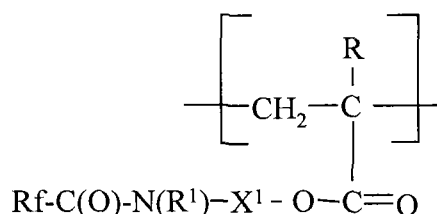
在另一方面, 本发明提供了具有表面的制品, 其中该表面的至少一部分与根据本发明的组合物接触。在一些实施例中, 所述表面包括

陶瓷、天然石料或水泥基表面中的至少一种。

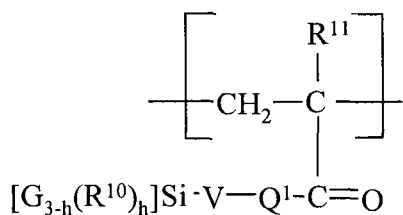
在另一方面，本发明提供了减小液体的表面张力的方法，该方法包括将液体与一定量的根据本发明的组合物混合，其中该组合物的量足以减小液体的表面张力。在一些实施例中，液体的表面张力可以减小至少 10%（在一些实施例中，减小至少 20%、30%、40%、50%、60% 或甚至 70%）。

在另一方面，本发明提供了制备泡沫的方法，该方法包括将包括液体、气体和根据本发明的组合物的组分混合从而得到泡沫。在这些实施例的某些中，液体是水。在这些实施例的某些中，液体是烃类液体。

在另一方面，本发明提供具有表面的制品，其中该表面的至少一部分与氟化硅氧烷接触，该氟化硅氧烷包含至少一种氟化硅烷的缩合产物，该缩合产物包含至少一种由式：



表示的二价单元和至少一种由式：



表示的二价单元，

其中

每个 Rf 独立地选自：

$\text{Rf}^a\text{-(O)}_t\text{-CHF-(CF}_2)_n\text{-}$;

$[\text{Rf}^a\text{-(O)}_t\text{-C(L)H-CF}_2\text{-O}]_m\text{-W-}$;

$\text{Rf}^b\text{-O-(CF}_2)_p\text{-}$;

$\text{F(C}_k\text{F}_{2k})\text{-(O-C}_k\text{F}_{2k})_p\text{-O-CF}_2\text{-}$; 和

$\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2)_3\text{-(OCF(CF}_3\text{)-CF}_2)_z\text{-O-L}^1\text{-}$;

Rf^a 表示部分或完全氟化的烷基，该烷基具有 1 至 10 个碳原子并且任选被至少一个氧原子中断；

Rf^b 选自 $\text{CF}_3\text{CFH-}$ 和 $\text{F(C}_j\text{F}_{2j})\text{-}$;

L 选自 F 和 CF_3 ;

W 选自亚烷基和亚芳基;

L¹ 选自 $\text{-CF}_2\text{-}$ 、 $\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 和 $\text{-CF(CF}_3\text{)-}$;

t 为 0 或 1，其中当 Rf 由式 $\text{Rf}^a\text{-(O)}_t\text{-CHF-(CF}_2)_n\text{-}$ 表示且 t 为 0 时，Rf^a 被至少一个氧原子中断；

m 是 1、2 或 3；

n 为 0 或 1；

每个 j 独立地为 1 至 4 的整数；

每个 k 独立地为 1 或 2；

每个 p 独立地为 1 至 6 的整数；

z 为 0 至 3 的整数；

X¹ 独立地选自亚烷基和芳基亚烷基，并且其中亚烷基和芳基亚烷基各自任选被至少一个醚键中断；

每个 R¹⁰ 独立地选自芳基和具有 1 至 6 个碳原子的烷基；

Q¹ 选自 -O- 、 -S- 和 $\text{-N(R}^1\text{)-}$;

R、R¹ 和 R¹¹ 各自独立地选自氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基；

V 是任选被至少一个醚键或胺键中断的亚烷基；

每个 G 独立地选自羟基、烷氧基、酰氧基和卤素；并且

h 是 0、1 或 2。

在一些实施例中，令人惊讶的是，根据本发明的组合物和/或用于

本发明的多个方面的组合物（其是部分氟化的和/或具有量少数（如最多 4 个）的连续全氟化碳原子）使水的表面张力降低至与具有更大数量的连续全氟化碳原子的完全氟化表面活性剂相当的程度。在一些实施例中，令人惊讶的是，根据本发明的组合物和/或用于本发明的多个方面的组合物使与水和/或癸烷的接触角增加至与具有更大数量的连续全氟化碳原子的完全氟化表面活性剂相当的程度。

在本申请中：

术语“一个”、“一种”和“所述”可以与术语“至少一种”互换使用。

除非另外指明，否则“烷基”和前缀“烷-”包括具有最多 30 个碳（在一些实施例中，最多 20、15、12、10、8、7、6 或 5 个碳）原子的直链和支链基团两者以及环基团。环基团可以是单环或多环，并且在一些实施例中，具有 3 至 10 个环碳原子。

“亚烷基”是如上定义的“烷基”的二价形式。

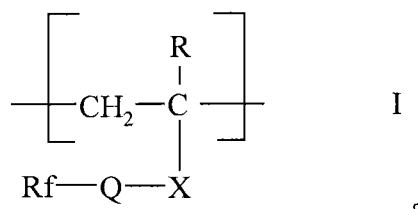
“芳基亚烷基”指芳基连接的“亚烷基”。

如本文所用的，术语“芳基”包括一个或多个芳族碳环体系，例如具有 1、2 或 3 个环并且任选在环中包含至少一个杂原子（如 O、S 或 N）。芳基的例子包括苯基、萘基、联苯基、苈基以及呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基、异喹啉基、吲哚基、异吲哚基、三唑基、吡咯基、四唑基、咪唑基、吡唑基、噁唑基和噻唑基。

在本专利申请中，除非另有说明，否则所有的数值范围均包括其端值。

具体实施方式

根据本发明的组合物包含至少一个（如至少 1、2、5、10、15、20、25 或甚至至少 50 个）由下式 I 表示的第一二价单元：



每个 Rf 独立地选自：

- Rf^a-(O)_t-CHF-(CF₂)_n- II;
 [Rf^a-(O)_t-C(L)H-CF₂-O]_m-W- III;
 Rf^b-O-(CF₂)_p- IV;
 F(C_kF_{2k})-(O-C_kF_{2k})_p-O-CF₂- V; 和
 CF₃-O-(CF₂)₃-(OCF(CF₃)-CF₂)_z-O-L¹- VI。

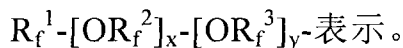
在一些式 I 的实施例中，Rf 选自：Rf^a-(O)_t-CHF-(CF₂)_n-、[Rf^a-(O)_t-C(L)H-CF₂-O]_m-W-和 CF₃CFH-O-(CF₂)_p-。在一些式 I 的实施例中，Rf 选自：F(C_jF_{2j})-O-(CF₂)_p-、F(C_kF_{2k})-(O-C_kF_{2k})_p-O-CF₂-和 CF₃-O-(CF₂)₃-(OCF(CF₃)-CF₂)_z-O-L¹-。

在一些式 I 的实施例中，Rf 的分子量为最多 600 克每摩尔（在一些实施例中，为最多 500 克、400 克或甚至最多 300 克每摩尔）。

Rf^a表示部分或完全氟化的烷基，该烷基具有 1 至 10 个碳原子并且任选被至少一个氧原子中断。Rf^a包括直链或支链的烷基基团。在一些实施例中，Rf^a是直链的。在一些实施例中，Rf^a表示具有最多 6 个（在一些实施例中，为 5、4、3、2 或 1 个）碳原子的完全氟化的烷基。在一些实施例中，Rf^a是被至少一个氧原子中断的完全氟化的烷基，它在氧原子之间的烷基具有最多 6 个（在一些实施例中，为 5、4、3、2 或 1 个）碳原子，并且其中末端的烷基具有最多 6 个（在一些实施例中，为 5、4、3、2 或 1 个）碳原子。在一些实施例中，Rf^a是具有最多 6 个

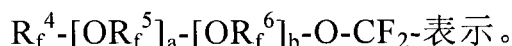
(在一些实施例中, 为 5、4、3、2 或 1 个) 碳原子和最多 2 个氢原子的部分氟化的烷基。在一些实施例中, R_f^a 是具有最多 2 个氢原子的、被至少一个氧原子中断的部分氟化的烷基, 它的在氧原子之间的烷基具有最多 6 个 (在一些实施例中, 为 5、4、3、2 或 1 个) 碳原子, 并且其中末端的烷基具有最多 6 个 (在一些实施例中, 为 5、4、3、2 或 1) 个碳原子。

在一些式 II 和式 III 的实施例中, R_f^a 由式



R_f^1 是具有 1 至 6 个 (在一些实施例中, 为 1 至 4 个) 碳原子的全氟化烷基。 R_f^2 和 R_f^3 各自独立地为具有 1 至 4 个碳原子的全氟化的亚烷基。 x 和 y 各自独立地是值为 0 至 4 的整数, 并且 x 和 y 之和为至少 1。在这些实施例的某些中, t 为 1。

在一些式 II 和式 III 的实施例中, R_f^a 由式



R_f^4 是具有 1 至 6 个 (在一些实施例中, 为 1 至 4 个) 碳原子的全氟化烷基。 R_f^5 和 R_f^6 各自独立地为具有 1 至 4 个碳原子的全氟化亚烷基。 a 和 b 各自独立地是值为 0 至 4 的整数。在这些实施例的某些中, t 为 0。

在一些式 II 和式 III 的实施例中, R_f^a 由式

$R_f^7\text{-(OCF}_2\text{)}_p\text{-表示}$, 其中 p 为 1 至 6 (在一些实施例中, 为 1 至 4) 的整数, 并且 R_f^7 选自: 具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子和 1 或 2 个氢原子的部分氟化的烷基, 以及具有 1、2、3 或 4 个碳原子的完全氟化的烷基。

在一些式 II 和式 III 的实施例中， Rf^a 由式：

$Rf^8-O-(CF_2)_p$ -表示，其中 p 为 1 至 6（在一些实施例中，为 1 至 4）的整数，并且 Rf^8 选自：具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子和 1 或 2 个氢原子的部分氟化的烷基，以及具有 1、2、3 或 4 个碳原子的完全氟化的烷基。

Rf^b 选自 CF_3CFH- 和 $F(C_jF_{2j})-$ 。在式 IV 的一些实施例中， Rf^b 是 CF_3CFH- 。在其他实施例中， Rf^b 是 $F(C_jF_{2j})-$ ，其中 j 为 1 至 4 的整数（即 CF_3- 、 C_2F_5- 、 C_3F_7- 和 C_4F_9- ）。在一些实施例中， j 为 1。在一些实施例中， Rf^b 为 $F(C_jF_{2j})-$ ，并且 $p+j$ 的值为 3 至 7。

在式 III 中， L 选自 F 和 CF_3 。在一些式 III 的实施例中， L 是 F 。在其它实施例中， L 是 CF_3 。

在式 III 中， W 选自亚烷基和亚芳基。亚烷基包括具有 1 至 10（在一些实施例中，为 1 至 4）个碳原子的直链、支链和环状亚烷基。在一些实施例中， W 为亚甲基。在一些实施例中， W 为亚乙基。亚芳基包括具有 1 或 2 个芳族环的基团，其任选在环中具有至少一个杂原子（如 N 、 O 和 S ）并且任选被至少一个烷基或卤素原子取代。在一些实施例中， W 为亚苯基。

在式 II 和式 III 中， t 为 0 或 1。在一些实施例中， t 为 1。在一些实施例中， t 为 0。在其中 t 为 0 的实施例中， Rf^a 通常被至少一个氧原子中断。

在式 III 中， m 为 1、2 或 3。在一些实施例中， m 为 1。

在式 II 中， n 为 0 或 1。在一些实施例中， n 为 0。在一些实施例中， n 为 1。

在式 IV 和 V 中。p 为 1 至 6 的整数（即 1、2、3、4、5 或 6）。
在一些实施例中，p 为 1、2、5 或 6。在一些实施例中，p 为 3。在一些实施例中，p 为 1 或 2。在一些实施例中，p 为 5 或 6。

在式 V 中，每个 k 独立地为 1 或 2。在一些实施例中，k 为 1。

在式 VI 中， L^1 选自 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 和 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 。在一些实施例中， L^1 选自 $-\text{CF}_2-$ 和 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 。在一些实施例中， L^1 为 $-\text{CF}_2-$ 。

在式 VI 中，z 为 0 至 3 的整数（即 0、1、2 或 3）。在一些实施例中，z 是 0。

在一些实施例中，根据本发明的组合物具有由式 IV（即 $\text{Rf}^b\text{-O-(CF}_2)_p-$ ）表示的 Rf 基团。在一些实施例中， Rf^b 为 $\text{CF}_3\text{CFH-}$ 。在其中 Rf 是由式 IV 表示的一些实施例中，Rf 选自： $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2)_3-$ 和 $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2)_5-$ 。在其中 Rf 是由式 IV 表示的其它实施例中，Rf 选自： $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-O-(CF}_2)_3-$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-O-(CF}_2)_5-$ 。在其中 Rf 是由式 IV 表示的其它实施例中，Rf 选自基团：

$\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2-$ ；

$\text{C}_2\text{F}_5\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2-$ ；

$\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2-$ ；以及

$\text{C}_4\text{F}_9\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2-$ 。

在其中 Rf 是由式 IV 表示的其它实施例中，Rf 是 $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2-$ 。

在一些实施例中，根据本发明的组合物具有由式 II 表示的 Rf 基团。
在这些实施例的某些中，Rf 选自：

$\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CHF-}$ ；

$\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-}$ ；

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-}$;
 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-}$;
 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-}$;
 $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-}$; 以及
 $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-}$ 。

在其他这些实施例中, Rf 选自:

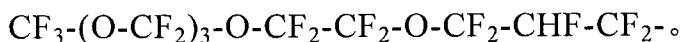
$\text{CF}_3\text{-O-CHF-CF}_2\text{-}$;
 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-}$;
 $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-}$;
 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-}$;
 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-}$;
 $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-}$; 以及
 $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-}$ 。

在其他这些实施例中, Rf 选自:

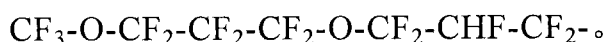
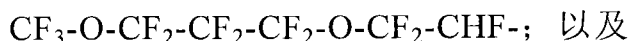
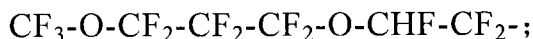
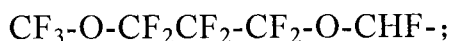
$\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CHF-}$;
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CHF-}$;
 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-}$;
 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-}$;
 $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-}$; 以及
 $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-}$ 。

在其他这些实施例中, Rf 选自:

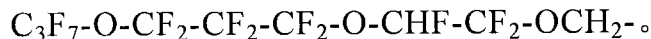
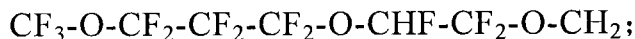
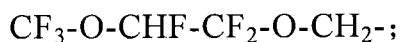
$\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$;
 $\text{C}_2\text{F}_5\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$;
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$;
 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$;
 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$;
 $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$; 以及



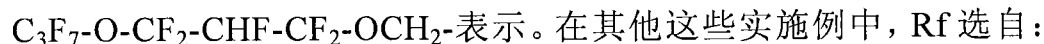
在其他这些实施例中，Rf选自：



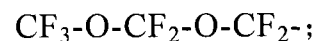
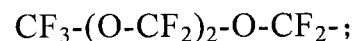
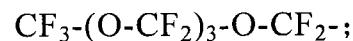
在一些实施例中，根据本发明的组合物具有由式 III 表示的 Rf 基团。在这些实施例的某些中，L 为 F，m 为 1，且 W 为亚烷基。在这些实施例的某些中，Rf 选自：



在其他这些实施例中，Rf 由式



在一些实施例中，根据本发明的组合物具有由式 V（即 $\text{F}(\text{C}_k\text{F}_{2k})-(\text{O}-\text{C}_k\text{F}_{2k})_p-\text{O}-\text{CF}_2-$ ）表示的 Rf 基团。在这些实施例的某些中，p 为 1、2 或 3。在这些实施例的某些中，k 为 1。在这些实施例的某些中，Rf 选自：



$\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-}$;
 $\text{C}_2\text{F}_5\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-}$;
 $\text{C}_2\text{F}_5\text{-(O-CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF}_2\text{-}$; 以及
 $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF}_2\text{-}$ 。

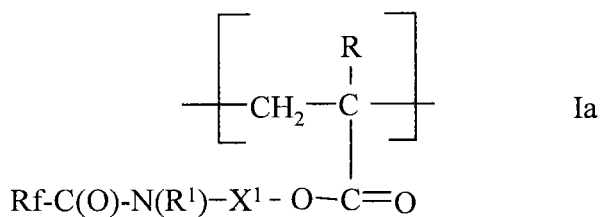
在一些实施例中，根据本发明的组合物具有由式 VI（即 $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{)}_3\text{-(OCF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{)}_z\text{-O-L}^1\text{-}$ ）表示的 Rf。在这些实施例的某些中，z 为 0，并且 L¹ 选自 $\text{-CF}_2\text{-}$ 和 $\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 。在这些实施例的某些中，Rf 是 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-}$ ；在其他这些实施例中，Rf 是 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 。

在式 I 中，每个 Q 独立地选自键、 $\text{-C(O)-N(R}^1\text{)-}$ 和 -C(O)-O- ，其中 R¹ 是氢或具有 1 至 4 个碳原子的烷基（如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或仲-丁基）。在一些实施例中，每个 Q 独立地选自 $\text{-C(O)-N(R}^1\text{)-}$ 和 -C(O)-O- 。在一些实施例中，Q 是 $\text{-C(O)-N(R}^1\text{)-}$ 。在一些实施例中，R¹ 是氢或甲基。在一些实施例中，R1 是氢。

在式 I 中，每个 X 独立地选自亚烷基和芳基亚烷基，其中亚烷基和芳基亚烷基各自任选被至少一个醚键中断（即 -O- ），并且任选由 $\text{-N(R}^1\text{)-C(O)-}$ 或 -O-C(O)- 封端。在一些实施例中，X 是由 -O-C(O)- 封端的亚烷基。在一些实施例中，X 是 $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-C(O)-}$ 。在一些实施例中，X 是 $\text{-CH}_2\text{-O-C(O)-}$ 。

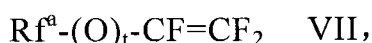
在式 I 中，R 是氢或具有 1 至 4 个碳原子的烷基（如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或仲丁基）。在一些实施例中，R 是氢或甲基。

在一些式 I 的实施例中，每个第一二价单元由式 Ia 表示：



其中 Rf、R 和 R¹ 的定义如上，而每个 X¹ 独立地选自亚烷基和芳基亚烷基，并且其中亚烷基和芳基亚烷基各自任选被至少一个醚键中断（即-O-）。在一些实施例中，每个 X¹ 独立地为亚烷基。在一些实施例中，X¹ 为-CH₂-CH₂-。在一些实施例中，X 为-CH₂-。

式 I 的二价单元可以（例如）从部分或完全氟化的羧酸、它们的盐、羧酸酯或羧酸卤化物开始进行制备。部分和完全氟化的羧酸及其盐、羧酸酯和羧酸卤化物可以通过已知方法制备。例如，由式 Rf^a-(O)_t-CHF-(CF₂)_n-COY 或 [Rf^a-(O)_t-C(L)H-CF₂-O]_m-W-COY（其中 Y 表示-OH、-O-烷基（如具有 1 至 4 个碳原子的烷基）或-F）表示的起始物可以由式 VII 的氟化烯烃制备：



其中 Rf^a 和 t 的定义如上。许多式 VII 化合物是已知的（如全氟化的乙烯基醚和全氟化的烯丙基醚），并且有许多可以从商业来源（如 3M 公司 (St. Paul, MN) 和 E.I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE)）获得。其他物质的可以通过已知方法制备（参见，例如，美国专利 No. 5,350,497 (Hung 等人) 和 6,255,536 (Worm 等人)）。

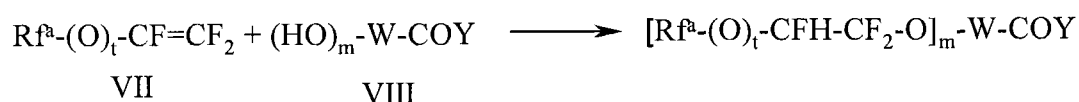
式 Rf^a-(O)_t-CHF-(CF₂)_n-COY 化合物（其中 n 为 0）可以（例如）通过使式 VII 的氟化烯烃与碱（如氨、碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物）反应而制备。或者，例如，可以使式 VII 的氟化烯烃与脂肪醇（如甲醇、乙醇、正丁醇和叔丁醇）在碱性介质中反应，使所得醚在酸性

条件下分解而产生式 $\text{Rf}^a\text{-(O)}_t\text{-CHF-(CF}_2)_n\text{-COY}$ 的氟化羧酸，其中 n 为 0。可以（例如）通过使式 VII 的氟化烯烃与甲醇进行自由基反应，之后用常规方法使所得反应产物氧化而制备式 $\text{Rf}^a\text{-(O)}_t\text{-CHF-(CF}_2)_n\text{-COY}$ 化合物（其中 n 为 1）。这些反应的条件（例如）在美国专利申请 No. 2007/0015864（Hintzer 等人）中有所描述，该专利涉及制备式 $\text{Rf}^a\text{-(O)}_t\text{-CHF-(CF}_2)_n\text{-COY}$ 化合物的公开内容以引用方式并入本文中。

根据美国专利 No. 4,987,254（Schwertfeger 等人，第 1 栏第 45 行至第 2 栏第 42 行）中所述方法，将式 VII（其中 t 为 1）的氟化乙烯基醚在存在氟化物源（如五氟化锑）的情况下氧化（如用氧氧化）成式 $\text{Rf}^a\text{-O-CF}_2\text{C(O)F}$ 表示的羧酸氟化物，该专利的公开内容以引用方式并入本文中。可以根据本方法制备的化合物的实例包括：

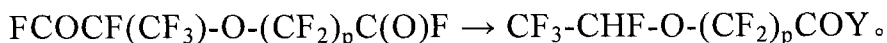
$\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_2\text{-O-CF}_2\text{-C(O)-CH}_3$ 和 $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2)_3\text{-O-CF}_2\text{-C(O)-CH}_3$ ，这在美国专利 No. 2007/0015864（Hintzer 等人）中有所描述，该专利涉及制备这些化合物的公开内容以引用方式并入本文中。

式 $[\text{Rf}^a\text{-(O)}_t\text{-C(L)H-CF}_2\text{-O}]_m\text{-W-COY}$ 化合物可以（例如）通过使式 VII 的氟化烯烃与式 VIII 的羟基化合物按照如下反应式反应而制备：



其中 Rf^a 和 t 的定义如上， m 为 1、2 或 3， W 为亚烷基或亚芳基，并且 Y 的定义如上。通常， Y 表示 $-\text{O-烷基}$ （例如，在烷基中具有 1 至 4 个碳原子）。式 VIII 化合物可以（例如）从商业来源获得或者可以通过已知方法制备。该反应可以（例如）在美国专利申请 No. 2007/0015864（Hintzer 等人）中所述的条件下进行，该专利涉及制备式 $[\text{Rf}^a\text{-(O)}_t\text{-C(L)H-CF}_2\text{-O}]_m\text{-W-COY}$ 化合物的公开内容以引用方式并入本文中。

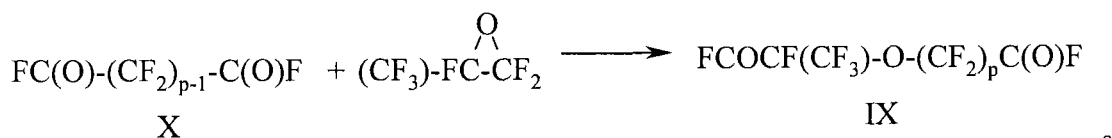
根据式 $\text{Rf}^b\text{-O-(CF}_2\text{)}_p\text{-COY}$ 的氟化羧酸及其衍生物可以（例如）通过按照如下反应式使双官能全氟化酰基氟进行脱羰反应而制备：



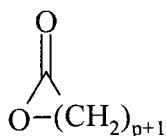
IX

根据已知方法，该反应通常在存在水和碱（如金属氢氧化物或金属碳酸盐）的情况下在高温下进行；参见，例如美国专利 No. 3,555,100（Garth 等人），该专利涉及双官能酰基氟的脱羰反应的公开内容以引用方式并入本文中。式 IX 化合物的脱羰反应也可以在存在氟化物源（如五氟化锑）的情况下进行，从而得到式 $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-O-(CF}_2\text{)}_p\text{COY}$ 化合物。

式 IX 化合物可以通过（例如）使式 X 的全氟化二元酸氟化物与六氟环氧丙烷按照如下反应式偶联而获得：



式 X 化合物可以（例如）通过使式 $\text{CH}_3\text{OCO(CH}_2\text{)}_{p-1}\text{COOCH}_3$ 的双官能酯或式



的内酯进行电化学氟化或直接氟化而获得。

用于实施电化学氟化的一般方法在（例如）美国专利 No. 2,713,593（Brice 等人）和 1998 年 11 月 12 日公布的国际专利申请公布

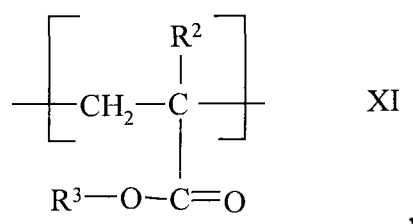
No. WO 98/50603 中有所描述。用于实施直接氟化的一般方法在(例如)美国专利 No. 5,488,142 (Fall 等人) 中有所描述。

一些可用于制备根据本发明的组合物的羧酸和羧酸氟化物是市售的。例如, 式 $\text{CF}_3\text{-[O-CF}_2\text{]}_{1-3}\text{C(O)OH}$ 的羧酸可得自(例如) Anles Ltd.(St. Petersburg, Russia), 而式 $\text{C}_2\text{F}_5\text{-O-(CF}_2\text{)}_2\text{-C(O)F}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-(CF}_2\text{)}_2\text{-C(O)F}$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF}_2\text{C(O)F}$ 的酰基氟可得自(例如) Exfluor(Round Rock, TX)。

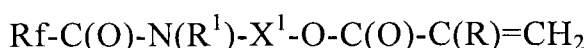
式 I 的二价单元可以例如通过这样制备: 采用多种常规方法使部分或完全氟化的羧酸或其盐、其酰基氟或羧酸酯(如 Rf-C(O)-OCH_3) 反应以制备具有可聚合双键的化合物, 例如具有式 Rf-Q-X-C(R)=CH_2 的化合物, 随后使该化合物(例如)在自由基条件下反应。例如, 可通过如下步骤制备式 $\text{Rf-(CO)NHCH}_2\text{CH}_2\text{O(CO)C(R)=CH}_2$ 化合物: 首先将 Rf-C(O)-OCH_3 与(例如)乙醇胺反应来制备醇封端的 $\text{Rf-(CO)NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 然后将其与甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酐、丙烯酸或丙烯酰氯反应来制备式 $\text{Rf-(CO)NHCH}_2\text{CH}_2\text{O(CO)C(R)=CH}_2$ 化合物, 其中 R 分别为甲基或氢。在该反应顺序中, 可以使用其他氨基醇(如式 NR^1HXOH 表示的氨基醇)来提供式 Rf-Q-X-C(R)=CH_2 化合物, 其中 Q 是 $\text{-C(O)-N(R}^1\text{)-}$, X 是由 -O-C(O)- 封端且任选被至少一个醚键中断(即 -O-)的亚烷基或芳基亚烷基, 并且 R^1 和 R 的定义如上。又如, 可以使 Rf-C(O)-OCH_3 与烯丙基胺或 N-烯丙基苯胺反应来分别制备式 $\text{Rf-(CO)NHCH}_2\text{-CH=CH}_2$ 或式 $\text{Rf-(CO)NH-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{=CH}_2$ 化合物。类似地, 可以使 Rf-C(O)-OCH_3 (例如)与烯丙醇反应而得到式 $\text{Rf-(CO)OCH}_2\text{CH=CH}_2$ 化合物。在另外的实例中, 可利用常规的方法(如氢化物(例如硼氢化钠)还原)将式 Rf-C(O)-OCH_3 的酯或式 Rf-C(O)-OH 的羧酸还原成式 $\text{Rf-CH}_2\text{OH}$ 的醇。然后可使式 $\text{Rf-CH}_2\text{OH}$ 的醇与例如甲基丙烯酰氯反应, 从而得到式 $\text{Rf-CH}_2\text{O(CO)C(R)=CH}_2$ 化合物。也可以使式 $\text{Rf-CH}_2\text{OH}$ 的醇与例如烯丙基溴反应, 从而得到式 $\text{Rf-CH}_2\text{OCH}_2\text{CH=CH}_2$ 化合物。合适的反应和反应物的例子在(例如)

于 1998 年 10 月 14 日公布的欧洲专利 EP 870 778 A1 和美国专利 No. 3,553,179 (Bartlett 等人) 中进一步公开, 这些专利的公开内容以引用方式并入本文中。

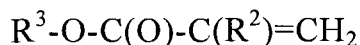
在一些实施例中, 根据本发明的组合物还包含至少一个(如至少 1、2、5、10、15、20、25 或甚至至少 50 个) 由式 XI 表示的二价单元:



其中每个 R^2 独立地选自氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基(如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或仲丁基), 并且其中每个 R^3 独立地是具有 1 至 30 个(在一些实施例中, 1 至 25 个、1 至 20 个、1 至 10 个、4 至 25 个、8 至 25 个或甚至 12 至 25 个) 碳原子的烷基。在一些实施例中, R^2 选自氢和甲基。在一些实施例中, R^3 选自十六烷基和十八烷基。在这些实施例的某些中, 组合物可通过使至少一种由式:



表示的化合物和至少一种由式:

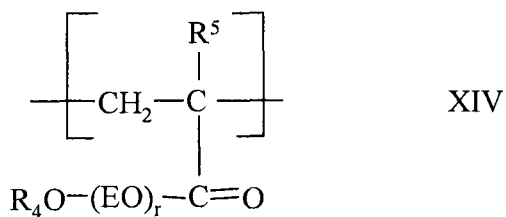
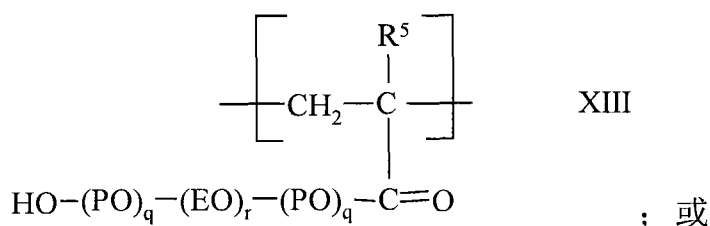
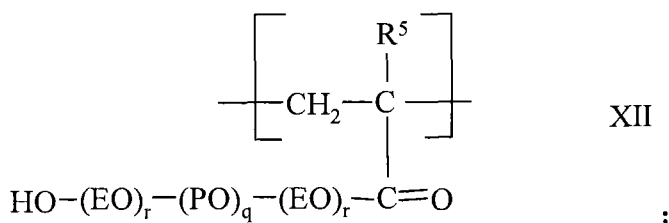


表示的化合物共聚而制备, 其中 X^1 独立地选自亚烷基和芳基亚烷基, 并且其中亚烷基和芳基亚烷基各自任选被至少一个醚键中断(即 -O-)。

式 $\text{R}^3-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}^2)=\text{CH}_2$ 化合物(如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁

酯、甲基丙烯酸十六烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸二十二烷基酯)可得自(例如)若干化学品供应商(如 Sigma-Aldrich 公司(St. Louis, MO); VWR International (West Chester, PA); Monomer-Polymer & Dajac Labs (Festerville, PA); Avocado Organics (Ward Hill, MA); 和 Ciba Specialty Chemicals (Basel, Switzerland))或可通过常规方法合成。某些式 $R^3-O-C(O)-C(R^2)=CH_2$ 化合物可作为单种化合物的单种异构体(如直链异构体)获得。其他的式 $R^3-O-C(O)-C(R^2)=CH_2$ 化合物可(例如)以异构体的混合物(如直链和支链异构体)、化合物的混合物(如丙烯酸十六烷基酯和丙烯酸十八烷基酯)以及它们的组合获得。

在一些实施例中,根据本发明的组合物还包含聚亚烷氧基链段。在这些实施例的某些中,该组合物包含至少一个(如至少 1、2、5、10、15、20 或者甚至至少 25 个)由下式表示的含醚的二价单元:



其中

R^4 和 R^5 各自独立地是氢或具有 1 至 4 个碳原子的烷基(如甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、异丁基或叔丁基)；

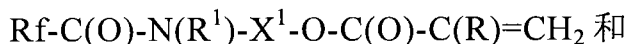
EO 表示 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ；

每个 PO 独立地表示 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ ；

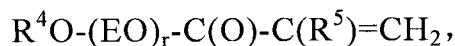
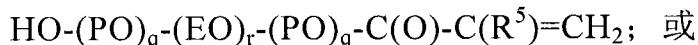
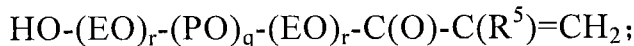
每个 r 独立地为 1 至 128 (在一些实施例中, 为 7 至约 128 或者甚至为 14 至约 128) 的整数; 并且

每个 q 独立地为 0 至 55 (在一些实施例中, 为约 21 至约 54 或者为约 9 至约 25) 的整数。

在一些实施例中, R^4 和 R^5 各自独立地为氢或甲基。在一些实施例中, 该组合物可通过使至少一种由下式表示的化合物:

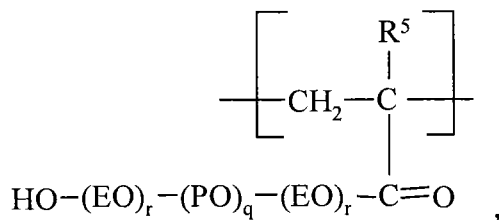


至少一种由下式表示的化合物:



共聚而制备,

其中每个 X^1 独立地选自亚烷基和芳基亚烷基, 并且其中亚烷基和芳基亚烷基各自任选被至少一个醚键中断 (即 $-\text{O}-$)。在一些实施例中, 含醚的二价单元由下式表示:

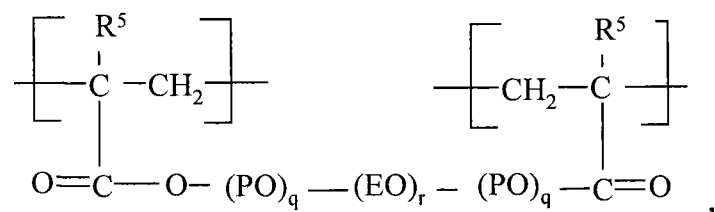
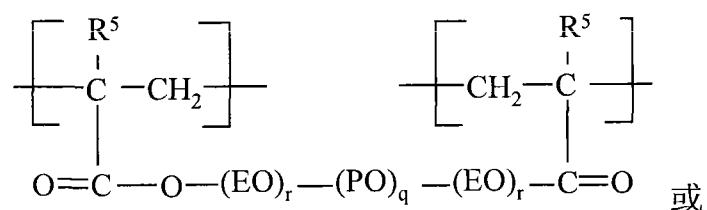


其中 r 为 5 至 15 (在一些实施例中, 为 9 至 13 或甚至 11) 的整

数, 并且其中 q 为 15 至 25 (在一些实施例中, 为 19 至 23 或甚至 21) 的整数。

式 $\text{HO}-(\text{EO})_r-(\text{PO})_q-(\text{EO})_r-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}^5)=\text{CH}_2$ 化合物、式 $\text{HO}-(\text{PO})_q-(\text{EO})_r-(\text{PO})_q-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}^5)=\text{CH}_2$ 化合物或式 $\text{R}^4\text{O}-(\text{EO})_r-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}^5)=\text{CH}_2$ 化合物可以通过已知方法制备, 例如使丙烯酰氯与分子量为约 200 至 10,000 克每摩尔的聚乙二醇 (如可以商品名 “CARBOWAX” 得自 Dow Chemical 的全资子公司 Union Carbide(Midland, MI)的那些)、或分子量为约 500 克至 15000 克每摩尔的环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物 (如可以商品名 “PLURONIC” 得自 BASF Corporation(Ludwigshafen, Germany)的那些) 混合。当使用环氧乙烷和环氧丙烷的二醇-官能共聚物时, 可以制备双官能丙烯酸酯 (如由式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{EO})_r-(\text{PO})_q-(\text{EO})_r-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}^5)=\text{CH}_2$ 或 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{PO})_q-(\text{EO})_r-(\text{PO})_q-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}^5)=\text{CH}_2$ 表示的, 其中 r 、 q 、 R^5 、EO 和 PO 的定义如上), 并且可以将其与具有式 $\text{Rf-Q-X-C}(\text{R})=\text{CH}_2$ 或 $\text{Rf-C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^1)-\text{X}^1-\text{O-C}(\text{O})-\text{C}(\text{R})=\text{CH}_2$ 的化合物一起用于共聚反应。

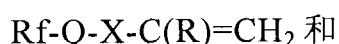
在其中根据本发明的组合物包含聚亚烷氧基链段的一些实施例中, 该聚亚烷氧基链段可以存在于由下式表示的单元中:



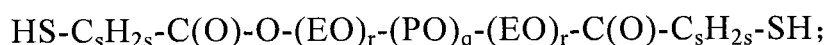
其中, r 、 q 、 R^5 、EO 和 PO 如任何上述实施例中所定义。

在其中根据本发明的组合物包含聚亚烷氧基链段的一些实施例中，该聚亚烷氧基链段可以是硫-封端的部分（如 $-\text{S}(\text{O})_{0-2}-\text{C}_s\text{H}_{2s}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{EO})_r-\text{C}(\text{O})-\text{C}_s\text{H}_{2s}-\text{S}(\text{O})_{0-2}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_{0-2}-\text{C}_s\text{H}_{2s}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{EO})_r-(\text{PO})_q-(\text{EO})_r-\text{C}(\text{O})-\text{C}_s\text{H}_{2s}-\text{S}(\text{O})_{0-2}-$ 或 $-\text{S}(\text{O})_{0-2}-\text{C}_s\text{H}_{2s}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{PO})_q-(\text{EO})_r-(\text{PO})_q-\text{C}(\text{O})-\text{C}_s\text{H}_{2s}-\text{S}(\text{O})_{0-2}-$ ，其中 r 、 q 、 EO 和 PO 的定义如上，并且 s 是 1 至 5 的整数，或者在一些实施例中为 2 至 3）。可以通过双官能硫醇的共聚来将硫-封端的部分引入组合物中，硫醇可以与氟化丙烯酸酯（如 $\text{Rf-Q-X-C}(\text{R})=\text{CH}_2$ 或 $\text{Rf-C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^1)-\text{X}^1-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R})=\text{CH}_2$ ）在自由基聚合条件下反应得到嵌段共聚物。双官能硫醇的实例包括 $\text{HS}-\text{C}_s\text{H}_{2s}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{EO})_r-\text{C}(\text{O})-\text{C}_s\text{H}_{2s}-\text{SH}$ 、 $\text{HS}-\text{C}_s\text{H}_{2s}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{EO})_r-(\text{PO})_q-(\text{EO})_r-\text{C}(\text{O})-\text{C}_s\text{H}_{2s}-\text{SH}$ 或 $\text{HS}-\text{C}_s\text{H}_{2s}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{PO})_q-(\text{EO})_r-(\text{PO})_q-\text{C}(\text{O})-\text{C}_s\text{H}_{2s}-\text{SH}$ ，其中 r 、 q 、 EO 和 PO 的定义如上，并且 s 是 1 至 5 的整数，或者在一些实施例中为 2 至 3。然后可以任选地采用常规技术将所得聚合物或低聚物氧化。双官能硫醇可以（例如）通过使二醇-官能聚乙二醇或环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物与例如巯基乙酸或巯基丙酸反应而制备。在其它实施例中，可以按照美国专利 No. 3,278,352(Erickson)的方法用 H_2S 或其他含巯基化合物处理含聚亚烷氧基的二丙烯酸酯来提供硫醇封端的聚亚烷氧基化合物，该专利以引用方式并入本文中。

在其中根据本发明的组合物包含聚亚烷氧基链段的一些实施例中，该组合物可以通过使至少一种由下式表示的化合物：



至少一种由下式表示的化合物：



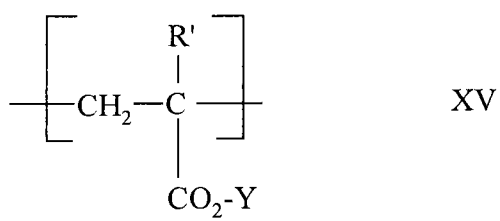
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{EO})_r-(\text{PO})_q-(\text{EO})_r-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}^5)=\text{CH}_2$ 或

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{PO})_q-(\text{EO})_r-(\text{PO})_q-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}^5)=\text{CH}_2$;

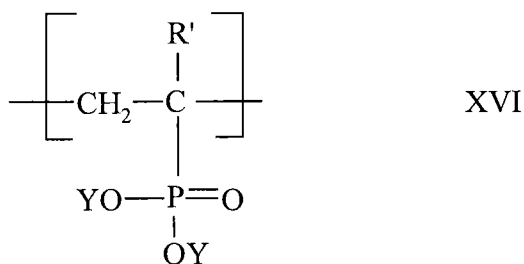
共聚而制备,

其中 s 、 r 、 q 、 R^5 、EO 和 PO 如上述任何实施例所定义。

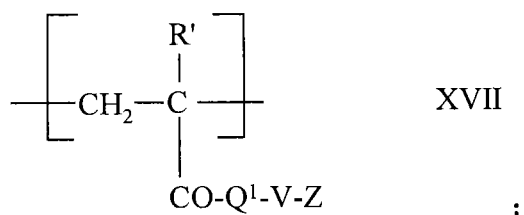
在一些实施例中,根据本发明的组合物还包含至少一个(如至少 1、2、5、10、15、20 或甚至至少 25 个)由下式表示的阴离子二价单元:



;



; 或



;

其中

Q^1 选自: $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 和 $-\text{N}(\text{R}^1)-$ (在一些实施例中, 为 $-\text{O}-$);

R' 和 R^1 各自独立地选自: 氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基 (如, 甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、异丁基或叔丁基);

V 是任选被至少一个醚键中断 (即 $-\text{O}-$) 或胺键 (即 $-\text{N}(\text{R}^1)-$) 的亚烷基;

每个 Y 独立地选自氢和抗衡阳离子; 并且

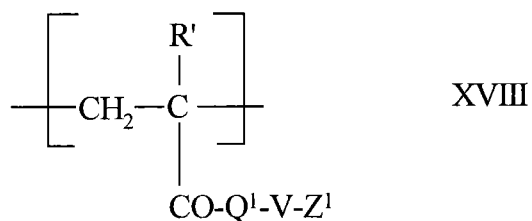
Z 选自：-P(O)(OY)₂、-O-P(O)(OY)₂、
-SO₃Y 和 CO₂Y。

在一些实施例中，R'和 R¹各自独立地为氢或甲基。在一些实施例中，V 是具有 2 至 4 个（在一些实施例中，2 个）碳原子的亚烷基。在一些实施例中，Y 为氢。在一些实施例中，Y 为抗衡阳离子。示例性的 Y 抗衡阳离子包括碱金属（如，钠、钾和锂）、铵、烷基铵（如，四烷基铵）和具有带正电荷的氮原子的五至七元杂环基团（如，吡咯鎓离子、吡唑鎓离子、吡咯烷鎓离子、咪唑鎓离子、三唑鎓离子、异噁唑鎓离子、噁唑鎓离子、噻唑鎓离子、异噻唑鎓离子、噁二唑鎓离子、噁三唑鎓离子、二噁唑鎓离子、噁噻唑鎓离子、吡啶鎓离子、哒嗪鎓离子、嘧啶鎓离子、吡嗪鎓离子、哌嗪鎓离子、三嗪鎓离子、噁嗪鎓离子、哌啶鎓离子、噁噻嗪鎓离子、噁二嗪鎓离子和吗啉鎓离子）。

式 XV、XVI 和 XVII 的二价单元可以通过使式 Rf-Q-X-C(R)=CH₂ 化合物分别与式 YOOC-C(R')=CH₂、(YO)₂(O)P-C(R')=CH₂ 和 Z-V-Q¹C(O)-C(R')=CH₂ 化合物共聚而引入根据本发明的组合物中。可用的由这些式表示的化合物包括：丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸 β-羧乙基酯、甲基丙烯酸 β-羧乙基酯、乙烯基膦酸、甲基丙烯酸乙二醇酯磷酸酯和 2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙烷磺酸(AMPS)。

在一些根据本发明的处理表面方法的实施例中，该方法包括使表面与包含式 XV、XVI 或 XVII 的二价单元的组合物接触。在这些实施例的某些中，Z 为 -P(O)(OY)₂ 或 -O-P(O)(OY)₂。在这些实施例的某些中，表面包括金属。

在一些实施例中，根据本发明的组合物还包含至少一个（如至少 1、2、5、10、15、20 或甚至至少 25 个）由下式表示的二价单元：



其中

Q^1 选自: $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 和 $-\text{N}(\text{R}^1)-$ (在一些实施例中, 为 $-\text{O}-$);

R^1 和 R^1 各自独立地选自: 氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基 (如, 甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、异丁基或叔丁基);

V 是任选被至少一个醚键中断 (即 $-\text{O}-$) 或胺键 (即 $-\text{N}(\text{R}^1)-$) 的亚烷基 (在一些实施例中, 为具有 2 至 4 个或者甚至 2 个碳原子的亚烷基); 并且

Z^1 选自: $-\text{[N}(\text{R}^8)_3]^+\text{M}^-$ 、 $-\text{N}^+(\text{OY}^1)(\text{R}^9)_3$ 、 $-\text{N}^+(\text{R}^8)_2-(\text{CH}_2)_g-\text{SO}_3\text{Y}^1$ 和 $-\text{N}^+(\text{R}^8)_2-(\text{CH}_2)_g-\text{CO}_2\text{Y}^1$, 其中

每个 R^8 独立地选自: 氢和具有 1 至 6 个碳原子的烷基 (如, 甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基);

每个 R^9 独立地选自: 氢和具有 1 至 6 个碳原子的烷基 (如, 甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基), 其中烷基任选被至少一个卤素基团、烷氧基、硝基或腈基取代, 或者两个 R^9 基团可以连接形成 5 至 7-元环, 该环任选含有至少一个 O、N 或 S 并且任选被具有 1 至 6 个碳原子的烷基取代;

每个 g 独立地为 1 至 6 的整数 (即 1、2、3、4、5 或 6);

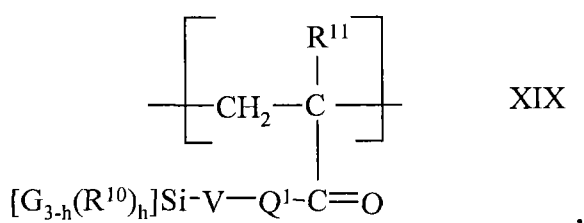
M^- 是抗衡阴离子 (如, 醋酸根、氯离子、碘离子和甲基硫酸根); 并且

Y^1 选自氢和游离阴离子。在一些实施例中, R^1 和 R^1 各自独立地为氢或甲基。

式 XVIII 的二价单元可以通过使式 Rf-Q-X-C(R)=CH_2 化合物与式 $Z^1\text{-V-Q}^1\text{C(O)-C(R')=CH}_2$ 化合物共聚来引入根据本发明的组合物中。可

用的式 $Z^1-V-Q^1C(O)-C(R')=CH_2$ 化合物包括(甲基)丙烯酸氨基烷基酯, 例如 N,N-二乙氨基甲基丙烯酸乙酯、N,N'-二甲氨基甲基丙烯酸乙酯和 N-叔丁基氨基甲基丙烯酸乙酯, 其可以从例如 Sigma-Aldrich 商购获得并且可以用常规技术进行季铵化, 例如通过在合适的溶剂中并且任选在存在自由基抑制剂的情况下与卤化烷(如, 溴丁烷、溴庚烷、溴癸烷、溴十二烷或溴十六烷)反应得到其中 Z^1 为 $-[N(R^8)_3]^+M^-$ 的化合物来实现。其他可用的具有式 $Z^1-V-Q^1C(O)-C(R')=CH_2$ 的化合物包括分别以商品名“CIBA AGEFLEX FA1Q80MC”和“CIBA AGEFLEX FM1Q75MC”得自 Ciba Specialty Chemicals (Basel, Switzerland)的季胺化 N,N-二甲氨基丙烯酸乙酯甲基氯化物(N,N-dimethylaminoethyl acrylate methyl chloride quaternary)和季胺化 N,N-二甲氨基甲基丙烯酸乙酯甲基氯化物(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate methyl chloride quaternary)。

在一些实施例中, 根据本发明的组合物还包含至少一个(如至少 1、2、5、10、15、20 或甚至至少 25 个)由下式表示的二价单元:



其中

每个 R^{10} 独立地选自: 具有 1 至 6 个碳原子的烷基(如, 甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基)和芳基(如苯基);

Q^1 选自: -O-、-S-和-N(R^1)- (在一些实施例中, 为-O-);

R^1 和 R^{11} 各自独立地选自: 氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基(如, 甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、异丁基或叔丁基);

V 是任选被至少一个醚键中断(即-O-)或胺键(即-N(R^1)-)的亚

烷基（在一些实施例中，为具有 2 至 4 个或者甚至 2 个碳原子的亚烷基）；

每个 G 独立地选自羟基、烷氧基、酰氧基和卤素；并且

h 是 0、1 或 2（在一些实施例中为 0）。

在一些实施例中， R^1 和 R^{11} 各自独立地为氢或甲基。

式 XIX 的二价单元可以通过使式 $R_f-Q-X-C(R)=CH_2$ 化合物与式 $[G_{3-h}(R_{10})_h-Si-V-Q^1C(O)-C(R^{11})=CH_2]$ 化合物（如式 $CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 化合物，其例如可以商品名“SILQUEST A-174 SILANE”得自 OSi Specialties (Greenwich, CT)）共聚来引入根据本发明的组合物中。

至少一种式 $R_f-Q-X-C(R)=CH_2$ 化合物与至少一种（例如）下式的第二化合物的共聚反应可以在存在添加的自由基引发剂的情况下进行：

$R^3-O-C(O)-C(R^2)=CH_2$ 、 $HO-(EO)_r-(PO)_q-(EO)_r-C(O)-C(R^5)=CH_2$ 、 $HO-(PO)_q-(EO)_r-(PO)_q-C(O)-C(R^5)=CH_2$ 、 $R^4O-(EO)_r-C(O)-C(R^5)=CH_2$ 、 $YOOC-C(R')=CH_2$ 、 $(YO)_2(O)P-C(R')=CH_2$ 、 $Z-V-Q^1C(O)-C(R')=CH_2$ 或 $Z^1-V-Q^1C(O)-C(R')=CH_2$ 。可以使用诸如本领域中广为人知和使用的那些自由基引发剂来引发组分的聚合。示例性的自由基引发剂在美国专利 No. 6,664,354（Savu 等人）中有所描述，该专利涉及自由基引发剂的公开内容以引用方式并入本文中。在一些实施例中，所形成的聚合物或低聚物是无规接枝共聚物。在一些实施例中，所形成的聚合物或低聚物是嵌段共聚物。

在一些实施例中，聚合反应是在溶剂中进行。组分可以任何合适的浓度（例如，基于反应混合物的总重量，为约 5 重量%至约 80 重量%）存在于反应介质中。合适溶剂的示例性例子包括脂族和脂环族烃（例如己烷、庚烷、环己烷）、芳族溶剂（例如苯、甲苯、二甲苯）、醚

(例如, 二乙醚、甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚和二异丙基醚)、酯(例如、乙酸乙酯和乙酸丁酯)、醇(例如, 乙醇和异丙醇)、酮(例如, 丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮)、卤化溶剂(例如, 甲基氯仿、1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、三氯乙烯或三氟甲苯和例如可以商品名“HFE-7100”和“HFE-7200”得自 3M 公司(St. Paul, MN)的氢氟醚), 以及它们的混合物。

聚合可以在适于进行有机自由基反应的任何温度下进行。本领域的那些技术人员可基于诸如试剂的溶解度、使用特定引发剂所需的温度和所需的分子量等的考虑因素来选择用于具体应用的温度和溶剂。尽管列举出适于所有引发剂和所有溶剂的具体温度是不切实际的, 但通常合适的温度范围是约 30°C 至约 200°C (在一些实施例中, 约 40°C 至约 100°C, 或甚至是约 50°C 至约 80°C)。

自由基聚合可以在存在链转移剂的情况下进行。可用于制备根据本发明的组合物的典型链转移剂包括羟基-取代的硫醇(例如, 2-巯基乙醇、3-巯基-2-丁醇、3-巯基-2-丙醇、3-巯基-1-丙醇和 3-巯基-1,2-丙二醇(即硫甘油); 聚(乙二醇)-取代的硫醇; 羧基-取代的硫醇(例如巯基丙酸或巯基乙酸); 氨基-取代的硫醇(例如, 2-巯基乙胺); 双官能硫醇(例如二(2-巯乙基)硫化物); 硅烷-取代的硫醇(例如, 3-巯丙基三甲氧基硅烷, 例如可以商品名“DYNASYLAN”得自 Huls America, Inc.(Somerset, NJ))和脂族硫醇(例如辛基硫醇、十二烷基硫醇和十八烷基硫醇)。

利用本领域已知的技术调整(例如)引发剂的浓度和活性、每种反应单体的浓度、温度、链转移剂的浓度以及溶剂, 可控制聚丙烯酸酯聚合物或共聚物的分子量。

根据本发明的组合物也可以通过在聚合反应中加入另外的单体来制备。例如, 可以使用式 $\text{HO-V-O-C(O)-C(R')=CH}_2$ 化合物, 其中 R'和

V 的定义如上。这些单体的实例包括甲基丙烯酸羟乙酯。其他实例包括偏二氯乙烯、氯乙烯、有机硅丙烯酸酯（其例如可以商品名“X22-2426”得自 Shin-Etsu Silicones of America, Inc.(Akron, OH)）、氨基甲酸酯丙烯酸酯（其例如可以商品名“CN966J75”得自 Sartomer 公司(Exton, PA)）和氟化丙烯酸酯（例如，得自 Daikin Chemical Sales(Osaka, Japan)的 3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基丙烯酸酯、得自 Indofine Chemical Co.(Hillsborough, NJ)的 3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基 2-甲基丙烯酸酯，以及在美国专利 No. 2,803,615(Albrecht 等人)和 6,664,354(Savu 等人)中描述的丙烯酸酯，该专利涉及可自由基聚合单体及其制备方法的公开内容以引用方式并入本文中）。

在一些实施例中，根据本发明的组合物的重均分子量的范围是 1000 克每摩尔至 100,000 克每摩尔。在一些实施例中，重均分子量为至少 2000 克、3000 克、4000 克、5000 克、6000 克、7000 克、8000 克、9000 或甚至 10000 克每摩尔，直到 30,000 克、40,000 克、50,000 克、60,000 克、70,000 克、80,000 克或甚至最多 90,000 克每摩尔。根据本发明的组合物通常具有一定的分子量和组成分布。重均分子量可以（例如）采用本领域技术人员已知的技术，通过凝胶渗透色谱法（即尺寸排阻色谱法）测量。

根据本发明的组合物可以配制成浓缩物（例如，在水或溶剂的至少一种中），其中基于浓缩物的重量，该组合物的存在量为至少 10、20、30 或甚至至少 40 重量%。用于制备浓缩物的技术是本领域熟知的。

在一些实施例中，本发明提供了包含水或水混溶性溶剂中的至少一种和根据本发明的组合物的制剂。在这些实施例的某些中，该组合物包含至少一个式 XII、XIII、XIV、XV、XVI、XVII、XVIII 或 XIX 的二价单元。

在一些实施例中，根据本发明的组合物和/或可用于实践根据本发

明的方法的组合物可以存在于包含水和非氟化聚合物的制剂中。这些水性制剂可用于（例如）涂层（例如，地板涂料、清漆、汽车涂层、船用涂层、封底层、用于塑料透镜的硬涂层、用于金属罐或旋管的涂层，以及油墨）。当用于水性制剂（例如，用于涂层）时，基于溶液或分散体的重量，根据本发明的组合物可以配制成终浓度为（例如）约 0.001 至约 1 重量% (wt. %)、约 0.001 至约 0.5wt. %或约 0.01 至约 0.3wt. %的水溶液或分散体。在一些实施例中，根据本发明的组合物可以提高涂层（如水性涂层）在基底表面上的润湿性和/或流平性，并且可以使组分（如增稠剂或颜料）在涂层制剂中具有更好的分散性。

在一些实施例中，包含根据本发明组合物的水性制剂（例如涂层）含有至少一种非氟化聚合物，通常为成膜聚合物。合适的聚合物的实例包括丙烯酸类聚合物（例如，聚(甲基丙烯酸甲酯-共-丙烯酸乙酯)或聚(丙烯酸甲酯-共-丙烯酸)）；聚氨酯（例如，脂族、环脂族或芳族二异氰酸酯与聚酯二醇或聚醚二醇的反应产物）；聚烯烃（例如，聚苯乙烯）；苯乙烯与丙烯酸酯的共聚物（例如，聚(苯乙烯-共-丙烯酸丁酯)）；聚酯（例如，聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯间苯二甲酸酯或聚己内酯）；聚酰胺（例如，聚己二酰己二胺）；烯类聚合物（例如，聚(乙酸乙烯酯/丙烯酸甲酯)、聚(偏二氯乙烯/乙酸乙烯酯)）；聚二烯（例如，聚(丁二烯/苯乙烯)）；包括纤维素醚和纤维素酯在内的纤维素衍生物（例如，乙基纤维素或纤维素乙酸酯/丁酸酯）、氨基甲酸酯-丙烯酸酯共聚物，以及它们的组合。用于制备这类聚合物的水性乳液或胶乳的方法和材料是熟知的，并且其中有许多可以广泛地从商业来源获得。在一些实施例中，非氟化聚合物是丙烯酸类聚合物、聚氨酯、聚苯乙烯或苯乙烯-丙烯酸酯共聚物中的至少一种。

在一些实施例中，包含根据本发明组合物的水性制剂可以含有一种或多种水混溶性溶剂（例如聚结溶剂），包括多元醇的醚（例如，乙二醇一甲基（或一乙基）醚、二乙二醇甲基（或乙基）醚、三乙二醇一甲基（或一乙基）醚、2-丁氧基乙醇（即丁基溶纤剂）或二(丙二

醇)甲基醚(DPM))；亚烷基二醇和聚亚烷基二醇（例如，乙二醇、丙二醇、丁二醇、三乙二醇、己二醇、二乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇）；以及 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯（可以商品名“TEXANOL”得自例如 Eastman Chemical 公司(Kingsport, TN)的酯醇）。可添加至制剂的其他水混溶性有机溶剂包括具有 1 至 4 个碳原子的醇（例如，甲醇、乙醇、异丙醇或异丁醇）；酰胺和内酰胺（例如，N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或 N-甲基吡咯烷酮）；酮和酮醇（例如，丙酮、环己酮、甲基异丁基酮、双丙酮醇）；醚（例如，四氢呋喃或二噁烷）；1,3-二甲基-2-咪唑啉酮；以及它们的组合。

根据应用，包含根据本发明组合物的水性制剂还可以包含至少一种添加剂（例如，杀生物剂、填充剂、额外的流平剂、乳化剂、消泡剂、抗蚀剂、分散剂和防锈剂）。水性制剂也可以任选含有至少一种颜料。

当将包含非氟化聚合物和根据本发明组合物的水性制剂涂覆至表面时（例如，在涂层应用中），水和溶剂通常会蒸发，并且聚合物颗粒会聚结而形成连续膜。可以将水性制剂涂覆至表面、干燥并任选加热，使表面剩下固体涂层。添加根据本发明的组合物可以改善涂层使基底润湿的能力和/或通过成膜过程中使水能够均匀蒸发（即流平）来改善某些制剂的成膜性。根据本发明的组合物还可以赋予最终的固体涂层耐腐蚀性，当基底是金属基底（例如电子部件）时，这成为了又一优点。

可通过添加根据本发明的组合物而得以改良的水性制剂包括地板蜡和地板涂饰剂、用于多种基底（例如木地板）的清漆、用于制备照相软片的含水凝胶、汽车或船用涂层（例如，底漆、底涂层或外涂层）、用于多孔基底（例如，木板、混凝土或天然石料）的封底层、用于塑料透镜的硬涂层、用于金属基底（例如，铁罐、旋管、电子部件或标牌）的涂层、油墨（例如用于笔或凹版印刷、筛网印刷或热印刷），

以及用于制备电子设备的涂层（例如光致抗蚀油墨）。水性制剂可以是清澈的或者是着色的。

在一些实施例中，可以将包含根据本发明的一些实施例的组合物和非氟化聚合物的水性制剂用作含碱的水基涂层制剂，例如，胺-稳定的地板涂饰剂。在这些实施例的某些中，组合物包含至少一种阴离子二价单元。

根据本发明的处理表面方法可以采用本领域技术人员已知的多种涂覆方法进行（例如，刷涂、抹涂、刮棒涂布、喷涂、浸涂、凹版式涂布和辊涂）。

在一些根据本发明的处理表面方法的实施例中，表面是包括乙烯基组合物瓷砖、乙烯基片材地板、油毡、橡胶片材、橡胶地砖、软木、人造运动地板和乙烯基石棉瓷砖中的至少一种的地板表面；以及无回弹力的地板基底，如水磨石、混凝土、木地板、竹、木质层合物、木质加工品（例如，木环氧共混物(wood epoxy blend)，永久性涂覆基底，例如可以商品名“PERGO”得自 Pergo(Raleigh, NC)和以商品名“PARQUET BY DIAN”得自 DIAN(Gardena, CA)的那些）、石料、大理石、板岩、陶瓷砖、水泥浆和干撒式地板材料(dry shake flooring)。

根据本发明的组合物还可以在清洁溶液中用作添加剂并且可以为表面和/或待除去的污染物提供改善的润湿性。在一些实施例中，根据本发明的处理表面方法包括清洁表面。基于制剂的总重量，通常将清洁溶液配制成含有约 0.001 重量%至约 1 重量%或约 0.001 重量%至约 0.5 重量%的根据本发明的组合物。对于硬质表面的清洁，将包含根据本发明的组合物的水性制剂喷涂（例如，用喷雾瓶喷涂）或涂覆至诸如玻璃窗、镜子或陶瓷砖之类的硬质表面上，并用纸或纤维擦拭物将表面擦干净。也可以将受污染部分浸入或蘸入该水性组合物中。对于在制造电子材料中使用的清洁方法，通常将清洁溶液置于浴中，并使

电子部件在传输带上蘸入或穿过浴中。

在一些包含水或水混溶性溶剂中的至少一者和根据本发明的组合物的制剂的实施例中，该制剂还包含至少一种气体（即，该制剂为泡沫）。

本发明提供了包含烃类溶剂和根据本发明的组合物的制剂。在这些制剂中，根据本发明的组合物通常包括至少一个式 XI 的二价单元。合适的烃类溶剂包括原油；精炼烃（例如，汽油、煤油和柴油）；链烷烃和异链烷烃（例如，戊烷、己烷、庚烷、更高级烷烃，以及以商品名“ISANE IP 130”和“ISANE IP 175”得自 Total Fina(Paris, France) 以及以商品名“ISOPAR”得自 Exxon Mobil Chemicals(Houston, TX) 的异链烷烃溶剂）；矿物油；轻石油；环烷烃；芳香族化合物（例如，二甲苯和甲苯）；天然气凝析油；以及它们的组合（混溶的或不混溶的组合）。在一些实施例中，包含烃类溶剂和根据本发明的组合物的制剂还包含至少一种气体（即，该制剂为泡沫）。

通常，基于制剂的总重量，根据本发明的和/或通过本发明制备的制剂（例如，泡沫）包含至少 0.01、0.015、0.02、0.025、0.03、0.035、0.04、0.045、0.05、0.055、0.06、0.065、0.07、0.075、0.08、0.085、0.09、0.095、0.1、0.15、0.2、0.25、0.5、1、1.5、2、3、4 或 5 重量%，最多 5、6、7、8、9 或 10 重量%的至少一种根据本发明的组合物。例如，基于制剂的总重量，根据本发明的组合物在泡沫中的量可以在 0.01 至 10 重量%、0.1 至 10 重量%、0.1 至 5 重量%、1 至 10 重量%、或甚至 1 至 5 重量%的范围内。在一些实施例中，基于制剂的总重量，根据本发明的组合物的存在量的范围是 0.3 至 0.5 重量%。在制剂（例如泡沫）中也可以使用更少量和更大量的组合物，并且这对于一些应用来说是希望的。

在包含液体和根据本发明的组合物的制剂中形成气泡（例如，氮

气、二氧化碳和空气)可以采用多种机制(例如机械和化学机制)来实现。可用的机械发泡机制包括搅拌(例如,摇动、搅动和振荡)制剂、向制剂注入气体(例如,将喷管插入组合物表面下方并将气体吹入组合物中),以及它们的组合。可用的化学发泡机制包括:通过化学反应就地产生气体、使组合物的组分(例如,热分解后释放气体的组分)分解、使制剂的组分蒸发(例如液化气体,以及通过减小制剂的压力或加热制剂而从制剂中挥发出气体)。根据本发明的泡沫和/或由根据本发明的方法制备的泡沫所包含的气泡的体积分数范围是总泡沫体积的 10%至 90%。

根据本发明的组合物可以是(例如)泡沫中的有用添加剂,用于为基底(包括纤维基底,例如,纺织物、非织造物、地毯和皮革)提供斥油和/或斥水处理。也可以使用其他常规应用方法来将组合物用作斥油和/或斥水处理。用于可用于斥油和/或斥水处理制剂的氟化聚合物以及溶剂和添加剂处理基底的方法是本领域已知的(参见,例如,美国专利申请公布 No. 2005/0027063 (Audenaert 等人),该专利的公开内容以引用方式并入本文中。基于基底的重量,可以为基底提供排斥性的根据本发明组合物的可用量的范围通常为 0.01 重量%至 10 重量%(在一些实施例中,为 0.05 重量%至 3.0 重量%或甚至为 0.1 重量%至 1.0 重量%)。

根据本发明的处理表面方法也可以如美国专利 No. 6,689,854 (Fan 等人)和美国专利申请公布 No. 2006/0045979 (Dams)中所述进行,该专利涉及处理表面方法和用于处理表面的制剂的公开内容以引用方式并入本文中。

在任何前述的根据本发明的和/或可用于实践本发明的组合物的实施例(例如,涂层或清洁溶液制剂和泡沫)中,根据本发明的组合物可以单独使用或者与非氟化表面活性剂(例如烃类表面活性剂或硅氧烷表面活性剂)组合使用,以产生所需的表面张力的减小或润湿性

的改善。可用的辅助性表面活性剂可以(例如)在 Industrial Applications Of Surfactants (表面活性剂的工业应用) (D.R. Karsa 编辑, Royal Society of Chemistry, London) 和 M. Rosen 的 Surfactants and Interfacial Phenomena (表面活性剂和界面现象) (Wiley-Interscience, New York) 中找到。

以下非限制性实例进一步说明了本发明的实施例, 但这些实例中列举的具体材料及其用量以及其它条件和细节都不应理解为是对本发明的不当限制。

实例

在下面的实例中, 除非另外指明, 否则所有试剂均购自 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO)。除非另外指明, 否则所有百分比和比率都是以重量计。

氟化的醇和丙烯酸酯的制备

制备 1: $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$

部分 A

根据美国专利申请公布 No. 2007/0015864 (Hintzer 等人) 的“化合物 1 的制备”中所述的方法制备全氟-3,5,7,9-四氧杂癸酸的甲酯, 该制备的公开内容以引用方式并入本文中。

部分 B

根据美国专利 No. 7,094,829 (Audenaert 等人) 中第 16 栏第 37-62 行所述方法用乙醇胺处理来自部分 A 的甲酯, 该方法的公开内容以引用方式并入本文中。

部分 C

在配有搅拌器、温度计和冷凝器的 500-mL 三颈烧瓶中, 放置 0.1 摩尔来自部分 B 的材料、60 克甲基乙基酮(MEK)、60 克以商品名

“HFE-7200”购自 3M 公司(St. Paul, MN)的氢氟醚、0.1 摩尔 (10.1 克) 三乙基胺、0.01 克氢醌单甲醚(MEHQ)和 0.01 克吩噻嗪。将该混合物在冰浴中冷却至约 5℃。然后,在氮气下在约 1 小时的时间逐滴加入 0.11 摩尔烯丙酰氯 (10.1 克)。观察到放热反应,并形成沉淀。使温度在约 1 小时的时间内升至 25℃,同时搅动该反应混合物。在 50℃氮气下继续搅动 1 小时。将所得反应混合物用 200mL 水洗涤 3 次,并分离出有机层。在真空中在 50℃下蒸馏出所有溶剂。获得澄清的黄棕色液体,用核磁共振光谱鉴定出该液体为 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

制备 2: $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$

通过酯化作用制备全氟-3,7-二氧杂辛酸 (得自 Anles Ltd., St. Petersburg, Russia) 的甲酯,然后如制备 1 的部分 B 中所述用乙醇胺进行处理。将所得醇按照制备 1 中部分 C 的方法 (上述方法) 进行处理,得到 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

制备 3: $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHFCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$

按照美国专利申请公布 No. 2007/0142541 (Hintzer 等人) 的“化合物 2 的合成”中所述的方法制备 3-H-全氟-4,8-二氧杂壬酸的甲酯 ($\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHFCH}_2\text{COOCH}_3$); 该合成公开内容以引用方式并入本文中。然后将甲酯如制备 1 的部分 B 中所述用乙醇胺进行处理。将所得醇按照制备 1 中部分 C 的方法 (上述方法) 进行处理,得到标题化合物。

制备 4: $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHFCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

将制备 3 (上述) 中制备的 3-H-全氟-4,8-二氧杂壬酸的甲酯 ($\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHFCH}_2\text{COOCH}_3$) 如制备 1 的部分 B 中所述用乙醇胺进行处理。将所得醇按照制备 1 中部分 C 的方法 (上述方法) 进行处理,不同的是使用 0.11 摩尔甲基丙烯酰氯而不是 0.11 摩尔的烯丙酰氯来得

到标题化合物。

制备 5: $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHFCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$

按照美国专利申请公布 No. 2007/0142541 (Hintzer 等人) 的“化合物 4 的合成”中所述的方法制备 3-H-全氟-4-氧杂庚酸的甲酯 ($\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHFCH}_2\text{COOCH}_3$); 该合成公开内容以引用方式并入本文中。然后将甲酯如制备 1 的部分 B 中所述用乙醇胺进行处理。将所得醇按照制备 1 中部分 C 的方法 (上述方法) 进行处理, 从而得到标题化合物。

制备 6: $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHFCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

将制备 5 (上述) 中制备的 3-H-全氟-4-氧杂庚酸的甲酯 ($\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHFCH}_2\text{COOCH}_3$) 如制备 1 的部分 B 中所述用乙醇胺进行处理。将所得醇按照制备 1 中部分 C 的方法 (上述方法) 进行处理, 不同的是使用 0.11 摩尔甲基丙烯酰氯而不是 0.11 摩尔烯丙酰氯来得到标题化合物。

实例 1

在配有温度计、搅拌器、冷凝器和加热套的 100mL 三颈烧瓶中装入 3 克制备 2 的丙烯酸酯、14 克环氧乙烷和环氧丙烷嵌段共聚物 (可以商品名 “PLURONIC L44” 得自 BASF Corporation, Ludwigshafen, Germany) 的单丙烯酸酯在甲苯中的 50% 溶液、3 克 “HFE-7200” 氢氟醚、0.5 克 3-巯基-1,2-丙二醇和 0.05 克 2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈) (AIBN)。利用氮气和抽气器抽取真空将反应混合物脱气 3 次, 然后加热至 75°C 6 小时。再加入 0.02 克 AIBN 并在氮气氛下在 75°C 继续反应 16 小时。然后在约 80-90°C 和抽气器抽取真空下移除溶剂。得到澄清的琥珀色粘滞液体。

嵌段共聚物 “PLURONIC L44” 的单丙烯酸酯是按照美国专利申请 No. 3,787,351 (Olson) 的实例 1 的方法制备, 该实例以引用方式并入本文中, 不同的是采用 1:1 摩尔比的丙烯酸和嵌段共聚物。

实例 2-9

用与实例 1 相同的工序制备实例 2-9，不同的是使用表 1（下表）中列出的成分。

表 1

实例	氟化单体 (含量, 以克(g)为单位)	共聚单体	溶剂	%固体
1	制备 2 (3g)	嵌段共聚物 “PLURONIC L44” 的单丙烯酸酯(7g)	甲苯/氢氟醚 “HFE 7200”	50%
2	制备 2 (5.5g)	聚氧化乙烯的丙烯酸酯 (3.5g), AA(1g)	EtOAc	50%
3	制备 1 (6g)	ODA (4g)	EtOAc	30%
4	制备 1 (3g)	嵌段共聚物 “PLURONIC L44” 的单丙烯酸酯 (7g)	甲苯/氢氟醚 “HFE 7200”	50%
5	制备 3 (3g)	嵌段共聚物 “PLURONIC L44” 的单丙烯酸酯(7g)	甲苯/氢氟醚 “HFE 7200”	50%
6	制备 5 (3g)	嵌段共聚物 “PLURONIC L44” 的单丙烯酸酯(7g)	甲苯/氢氟醚 “HFE 7200”	50%
7	制备 4 (6g)	ODMA (4g)	EtOAc	50%
8	制备 2 (6g)	ODMA (3g), TMSPMA (1g)	EtOAc	50%
9	制备 6 (6g)	ODMA (4g)	EtOAc	50%
10	制备 4 (6g)	DMAEMA (4 g) 乙酸(1.6g)	IPA	50%
11	制备 4 (6g)	DMAEMA (4g) 丙磺酸内酯(3.2g)	IPA	50%
12	制备 4 (6g)	DMAEMA (4g) 过氧化氢 (2.9g, 在水中为 30%)	IPA	50%

EtOAc 是乙酸乙酯。

IPA 是异丙醇。

聚氧化乙烯的丙烯酸酯由单官能甲氧基聚乙二醇制备，该单官能甲氧基聚乙二醇的分子量为 750 克每摩尔，可以商品名“CARBOWAX 750”得自 Dow Chemical(Midland, MI)。

AA 是丙烯酸。

ODMA 是甲基丙烯酸十八烷基酯。

ODA 是丙烯酸十八烷基酯。

TMSPMA 是三甲氧基甲硅烷基甲基丙烯酸丙酯。

DMAEMA 是二甲氨基甲基丙烯酸乙酯。

实例 10-12

使用与实例 1 相同的工序制备实例 10-12，不同的是使用表 1（上表）中列出的成分并且采用了如下修改。将反应混合物在氮气下冷却至 30℃，而不是移除溶剂。加入表 1（上表）中列出的三种试剂（即分别为乙酸、丙磺酸内酯或过氧化氢），并将反应混合物加热至 70℃ 3 小时。然后，使澄清的溶液冷却至室温。

表面张力测定

将实例 1 至 12 用去离子水稀释（特别提及了其他溶剂的那些情况下除外）至表 2（下表）中给出的浓度。在 20℃下采用 Du Nouy 环方法，使用 Kruss K-12 张力计（得自 Kruss GmbH, Hamburg, Germany）测量含有实例 1 至 12 的溶液的表面张力。结果汇总于表 2（下表）中。

表 2

实例	浓度(ppm)	表面张力(mN/m)
1	1000	21.5
	100	22.9
2 (溶剂为 TEGME)	5000	19.7 (纯 TEGME: 36.1)
3 (溶剂为甲苯)	5000	21.2 (纯甲苯: 27.8)
4	1000	21.2
	100	21.8
5	1000	21.4
	100	24.7
6	1000	22.0
	100	26.4
7 (溶剂为甲苯)	5000	22.4
8 (溶剂为甲苯)	5000	21.5
9 (溶剂为甲苯)	5000	22.8
10	1000	20.1
	500	24.9
	100	45.2
11	1000	19.8
	500	22.3
	100	50.5
12	1000	20.2
	500	22.6
	100	40.1
表面活性剂“FC-4430”	1000	22.5
	100	26.5

TEGME 为四乙二醇甲醚

为了进行比较, 从 3M 公司(St. Paul, MN)购得商品名为“FC-4430”

的表面活性剂，将其稀释至表 2 中所示浓度，并如上评估表面张力。结果在表 2（上面）中示出。

实例 13

在配有搅拌器、加热套、冷凝器和温度计的三颈烧瓶（100mL 烧瓶）中装入 4.4 克制备 2 的丙烯酸酯（0.01 摩尔）、1.8 克（0.0054 摩尔）ODMA、6.2 克甲基乙基酮(MEK)、0.03 克辛基硫醇和 0.01g AIBN。利用氮气和抽气器抽取真空将反应混合物脱气 3 次，然后加热至 75℃ 6 小时。再加入 0.01 克 AIBN 并在氮气氛下在 75℃下继续反应 16 小时。得到澄清的浅黄色溶液。

实例 14

按照实例 13 的工序制备实例 14，不同的是使用制备 1 的丙烯酸酯而不是制备 2 的丙烯酸酯。

实例 15

按照实例 13 的工序制备实例 15，不同的是具有如下修改。在 250-mL 烧瓶中，用 40 克 MEK 和 10 克“HFE-7200”氢氟醚中的 49.5 克制备 1 丙烯酸酯和 0.5 克丙烯酸以及用 0.1 克辛基硫醇制备溶液聚合物。AIBN 的第一次和第二次加入量分别为 0.15 克和 0.05 克。

在玻璃上的动态接触角

使用 Kruss DSA 100（可购自 Kruss GmbH）在平板玻璃（可购自 Aqua Production, France）上测量动态前进接触角和动态后退接触角。将除比较例 1 之外的所有样品用它们对应的溶剂（在表 1 中列出）稀释成固体含量为 20%。在室温下，将它们用 K Hand Coater Bar nr 3（得自 RK Print Coat Ltd, UK）进行涂覆，沉淀成 24 微米的湿薄膜。为了比较的目的，从 3M 公司购得商品名为“ECC-4000”的含氟聚合物型玻璃涂层，并将其用作比较例 1（Comp. Ex. 1）。将比较例 1 以 0.1% 的浓度进行喷雾涂覆。将实例 7 至 9 的涂层在室温下干燥 30 分钟，之

后在 80℃下干燥 1 分钟。将实例 13 至 15 的涂层在室温下干燥。在室温下 1 小时后，测量前进接触角和后退接触角。结果汇总于表 3（下表）中。

表 3

含氟化合物材料	与水的前进接触角/后退接触角	与十六烷的前进接触角/后退接触角
实例 7	109/92	77/63
实例 8	118/98	76/60
实例 9	101/70	72/53
实例 13	114/96	79/64
实例 14	112/97	78/62
实例 15	110/80	77/58
比较例 1 “ECC-4000”	113/95	71/61
比较例 2	114/90	72/47

为了比较的目的，如美国专利申请公布 No. 20030224112(Dams) 的第 148 和 149 段中所述制备含氟硅烷低聚物，以提供比较例 2(Comp. Ex. 2)，将其涂覆至玻璃并评估其接触角。结果在表 3（上表）中示出。

制备 7: $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$

部分 A

将 $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2)_5\text{COOH}$ （426 克，1.0 摩尔）（其按照美国专利申请公布 No. 2007/0276103 的实例 3 中所述方法制备）在 65℃下用甲醇（200 克，6.3 摩尔）和浓硫酸（200 克，2.0 摩尔）进行酯化。将反应混合物用水洗涤并在 172℃下进行蒸馏得到 383 克 $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2)_5\text{COOCH}_3$ ，其与来自另一操作的材料混合并用于部分 B。

部分 B

向配有机机械搅拌器和氮鼓泡器的 5-L 圆底烧瓶中加入 1L 甘醇二甲醚、硼氢化钠（76 克，2.0 摩尔）并加热至 80℃。将如部分 A 所述制备的 $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2)_5\text{COOCH}_3$ （713 克，1.67 摩尔）在一小时的时间内加入搅动的浆液中。将浓硫酸（198 克）与水（1.0L）的混合物加入反应混合物中。分离下相，并通过蒸馏移除溶剂。进一步蒸馏得到 506 克 $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$ （沸点为 173℃），它的结构通过傅里叶变换红外光谱（FTIR）及 ^1H 和 ^{19}F 核磁共振（NMR）光谱确定。

部分 C

向配有机机械搅拌器和氮鼓泡器的 5-L 圆底烧瓶加入一部分来自部分 B 的材料（250 克，0.63 摩尔）、二异丙基乙胺（90 克，0.7 摩尔）和 200 克叔-丁基甲醚并在 55℃ 下加热 30 分钟。在 30 分钟的时间内加入丙烯酰氯（61 克，0.67 摩尔）。在添加过程中，维持轻微回流，形成沉淀。加入水（15 克）、硫酸镁（16 克）、碳酸钾（16 克）和硅胶（90 克），将所得混合物搅动 15 分钟，进行真空过滤，并在 50℃/0.1mmHg（13Pa）下浓缩得到 250 克（0.55 摩尔） $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$ ，它的结构通过 FTIR 以及 ^1H 和 ^{19}F NMR 光谱确定。

实例 16

在氮气氛下，将（1 重量%）2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)（可以商品名“VAZO 67”购自 E. I. DuPont de Nemours & Co., Wilmington, DE）加入至乙酸乙酯中的 35 重量%的 $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$ 溶液中。将反应物在 70 至 75℃ 下加热 24 小时。

实例 17

遵循实例 16 的方法，不同的是使 80/20 重量比的 $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$ 和 ODA 共聚。

实例 18

遵循实例 16 的方法，不同的是使用比率为 4:1 的 $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$ 和 2-巯基乙醇。该反应以 44 重量 % 的固体含量进行。

实例 16 至 18 的动态接触角测定

将尼龙 66 膜(可购自 E. I. DuPont de Nemours & Co.)切削成条带，并用甲醇清洁这些条带。用较小的装订夹保持尼龙膜的一端，将条带浸入处理溶液(固体含量为约 5%)中并将其缓慢地从该溶液中拉出来。使带涂层的条带静静地风干最少 30 分钟，然后在 150°C 下加热 10 分钟。

用 CAHN 动态接触角分析仪(型号为 DCA 322，一种配有用于控制和数据处理的计算机的 Wilhelmy 平衡仪，可购自 ATI, Madison, WI)测量带涂层的膜上的前进接触角和后退接触角。将水和十六烷用作探针液体，3 次测量的平均值在下面的表 4 中示出。

表 4

含氟化合物材料	与水的前进接触角 /后退接触角	与十六烷的前进接触 角/后退接触角
实例 16	117/51	87/34
实例 17	110/57	65/23
实例 18	93/73	76/30
实例 19	75/47	78/10

制备 8: $\text{CF}_3\text{-CFH-O-(CF}_2)_3\text{-CH}_2\text{-OC(O)CH=CH}_2$

部分 A

遵循用于制备 $\text{CF}_3\text{-CFH-O-(CF}_2)_5\text{-CH}_2\text{-OC(O)CH=CH}_2$ 的部分 B 的方法，不同的是将 200 克(0.6 摩尔) $\text{CF}_3\text{-CFH-O-(CF}_2)_3\text{-C(O)O-CH}_3$ 用 0.2L 甘醇二甲醚中的 30 克(0.79 摩尔)硼氢化钠还原。在反应结束时，加入在 0.3L 水中的 150 克硫酸，得到 115 克 $\text{CF}_3\text{-CFH-O-(CF}_2)_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ，其沸点为 130°C。

部分 C

遵循用于制备 $\text{CF}_3\text{-CFH-O-(CF}_2)_5\text{-CH}_2\text{-OC(O)CH=CH}_2$ 部分 B 的方法，不同的是使用 50 克（0.17 摩尔） $\text{CF}_3\text{-CFH-O-(CF}_2)_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ 而不是 $\text{CF}_3\text{-CFH-O-(CF}_2)_5\text{-CH}_2\text{-OH}$ 。与丙烯酰氯（18.2 克，0.2 摩尔）的反应是在存在二异丙基乙胺（26 克，0.2 摩尔）的情况下在甘醇二甲醚（75 克）中进行，将反应混合物在 45℃ 下加热 30 分钟。在这之后，加入水（100 克）和氢氟醚（50 克，可以商品名“FLOURINERT 77”购自 3M 公司(St. Paul, MN)）。分离下相，将其用硫酸镁干燥、过滤并在 42℃ 于 0.1mmHg(13Pa) 下蒸馏得到 18.5 克 $\text{CF}_3\text{-CFH-O-(CF}_2)_3\text{-CH}_2\text{-OC(O)CH=CH}_2$ 。

实例 19

将 $\text{CF}_3\text{-CFH-O-(CF}_2)_3\text{-CH}_2\text{-OC(O)CH=CH}_2$ （60 克）、数均分子量为 700 克每摩尔的聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA-700)（32 克）和 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ （8 克）在乙酸乙酯中以约 30 重量%的固体含量混合。将氮气鼓入该溶液中一分钟，并加入 1 重量%的 2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)（可以商品名“VAZO-67”购自 E. I. DuPont de Nemours & Co.）。将反应混合物在约 70℃ 下加热约 24 小时。然后，将混合物样品用乙酸乙酯稀释至固体含量为约 5 重量%，之后进行实例 16 至 18 的动态接触角测量工序。结果在上面的表 4 中示出。在低压下移除乙酸乙酯，将残余物以 2 重量%溶解于 50/50 的异丙醇/水中用于表面张力测定。

实例 20 至 23

遵循实例 19 中描述的方法，不同的是使用 $\text{CF}_3\text{-CFH-O-(CF}_2)_5\text{-CH}_2\text{-OC(O)CH=CH}_2$ 而不是 $\text{CF}_3\text{-CFH-O-(CF}_2)_3\text{-CH}_2\text{-OC(O)CH=CH}_2$ ，以及使用的是下表 5 中示出的试剂和摩尔当量。MePEGA 是数均分子量为约 454 的聚(乙二醇)甲醚甲基丙烯酸酯。PEGDS-1598 是如下面描述制备的

HSCH₂C(O)-O-(CH₂CH₂O)_nC(O)CH₂SH。对于实例 23，在聚合反应中加入了约 1.2 当量的过氧化氢。对于每个实例，在反应时间结束时在低压下移除乙酸乙酯，并且将残余物以 2 重量%溶解于 50/50 的异丙醇/水中用于表面张力测定。

用下面的方法制备 HSCH₂C(O)-O-(CH₂CH₂O)_nC(O)CH₂SH。在 250-mL 三颈烧瓶中，加入 14.50 克（10 毫摩尔(mmol)）数均分子量为约 1450 克每摩尔的聚乙二醇、1.84 克(20mmol)巯基乙酸、100 克甲苯和 2 滴 CF₃SO₃H 催化剂。将混合物在氮气下回流加热 6 小时，同时用 Dean-Stark 分水器移除所形成的水，然后将其冷却至室温。在室温下，加入 1 克 CaO，并将溶液加热至 70℃ 1 小时，之后过滤移除 CF₃SO₃H。旋转蒸发滤液得到蜡状固体物质，将其在真空中干燥过夜得到 16.08 克产物。

表 5

实例	CF ₃ -CFH-O-(CF ₂) ₅ -CH ₂ -O C(O)CH=CH ₂ , 摩尔当量	单体 2, 摩尔当量	单体 3, 摩尔当量
20	4	PEGDA-700, 1	HSCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ C H ₂ SH, 1
21	6	PEGDA-700, 1	PEGDS-1598, 1
22	6	MePEGA, 2	HSCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ C H ₂ SH, 1
23	6	PEGDA-700, 1 和 MePEGA, 2	HSCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ C H ₂ SH, 1

使用从 Kruss USA (Charlotte, NC)购得的 Kruss K12 张力计测定实例 19 至 23 的表面张力。对于每个实例，将异丙醇/水中的 2%溶液逐滴加入水中，在室温下测量所得溶液的表面张力。结果在下面的表 6 中示出。

表 6

实例	浓度(ppm)	表面张力(mN/m)
19	1400	21.2
	71	23
20	1400	21.5
	71	21.5
21	1400	20.9
	71	25.7
22	1400	24.2
	71	27.18
23	1400	22.6
	71	26.4

在不偏离本发明的范围和精神的情况下，本领域技术人员可以对本发明进行各种修改和变动，应该理解的是，不应将本发明不当地局限于本文中给出的示例性实施例。