



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103403133 A

(43) 申请公布日 2013. 11. 20

(21) 申请号 201280011391. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 02. 08

C10M 131/10 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C10M 169/04 (2006. 01)

61/448, 826 2011. 03. 03 US

C07D 303/08 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 09. 02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2012/024301 2012. 02. 08

(87) PCT申请的公布数据

W02012/118602 EN 2012. 09. 07

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 R·M·明迪 J·M·凯伦

J·G·欧文斯 M·J·布林斯基

M·G·科斯特洛 R·M·弗林

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈长会

权利要求书2页 说明书21页

(54) 发明名称

含有氟代环氧乙烷的润滑剂组合物

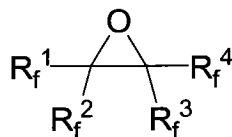
(57) 摘要

本发明提供一种润滑剂组合物,其包括具有沸点 ≥ 20 。C的C₄至C₁₅氟代环氧乙烷流体,和可溶解或可分散于其中的润滑剂。

1. 一种润滑剂组合物,其包含沸点 $\geq 20^{\circ}\text{C}$ 的 C_4 至 C_{15} 氟代环氧乙烷流体,和可溶解或可分散于其中的润滑剂。

2. 根据权利要求1所述的润滑剂组合物,其中所述氟代环氧乙烷为全氟环氧乙烷。

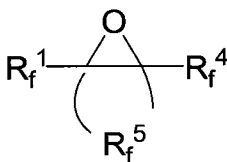
3. 根据权利要求1所述的润滑剂组合物,其包含具有下式的氟代环氧乙烷:



其中 R_f^1 、 R_f^2 、 R_f^3 和 R_f^4 中的每一个选自氢原子、氟原子或氟代烷基基团,所述氟代环氧乙烷的碳原子总数为4至15,所述 R_f 基团中的任意两个可结合在一起而形成全氟环烷基环。

4. 根据权利要求2所述的润滑剂组合物,其中所述全氟环氧乙烷为 C_5 至 C_9 全氟环氧乙烷。

5. 根据权利要求2所述的润滑剂组合物,其包含具有下式的全氟环氧乙烷:



其中 R_f^1 和 R_f^4 中的每一个选自氢原子、氟原子或氟代烷基基团, R_f^5 为具有2至5个碳原子的氟代亚烷基基团,并且所述碳原子总数为4至15。

6. 根据权利要求1所述的润滑剂组合物,其中所述氟代环氧乙烷具有小于10,000的全球变暖潜力。

7. 根据权利要求1所述的润滑剂组合物,其中所述氟代环氧乙烷选自2,3-二氟-2-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基-乙基)-3-三氟甲基-环氧乙烷、2-氟-2-五氟乙基-3,3-双-三氟甲基-环氧乙烷、1,2,2,3,3,4,4,5,5,6-十氟-7-氧杂-双环[4.1.0]庚烷、2,3-二氟-2-三氟甲基-3-五氟乙基-环氧乙烷、2,3-二氟-2-九氟丁基-3-三氟甲基-环氧乙烷、2,3-二氟-2-七氟丙基-3-五氟乙基-环氧乙烷、2-氟-3-五氟乙基-2,3-双-三氟甲基-环氧乙烷、2,3-双-五氟乙基-2,3-双三氟甲基-环氧乙烷和HFP三聚体的环氧化物,包括2-五氟乙基-2-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基-乙基)-3,3-双-三氟甲基-环氧乙烷、2-氟-3,3-双-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基-乙基)-2-三氟甲基-环氧乙烷、2-氟-3-七氟丙基-2-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基-乙基)-3-三氟甲基-环氧乙烷和2-(1,2,2,3,3,3-六氟-1-三氟甲基-丙基)-2,3,3-三-三氟甲基-环氧乙烷。

8. 根据权利要求1所述的润滑剂组合物,其包括:

(a) 0.01至10重量%的全氟聚醚润滑剂;和

(b) 基于所述润滑剂组合物的重量计的90至约99.99的氟代环氧乙烷溶剂。

9. 根据权利要求1所述的润滑剂组合物,其中所述氟代环氧乙烷具有小于约 150°C 的沸点。

10. 根据权利要求1所述的润滑剂组合物,其中至多50重量%的所述氟代环氧乙烷溶剂由共溶剂替换,所述共溶剂选自氢氟烃、氢氯氟烃、全氟化碳、全氟聚醚、氢氟醚、氢氯氟

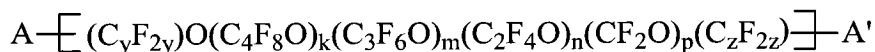
醚、氢氟聚醚、氟化芳族化合物、氯氟烃、溴氟烃、溴氯氟烃、氢溴烃、碘氟烃、氢溴氟烃、氟化酮以及它们的混合物。

11. 根据权利要求 10 所述的润滑剂组合物,其中所述共溶剂具有 5 至 10 个碳原子。

12. 根据权利要求 1 所述的润滑剂组合物,还包括 0.1 至 1,000ppm 的添加剂。

13. 根据权利要求 12 所述的润滑剂组合物,其中所述添加剂为环状磷腈化合物。

14. 根据权利要求 1 所述的润滑剂组合物,其中所述全氟聚醚润滑剂包含由下式表示的全氟聚醚化合物:



其中:

(a) y 为 0 至约 20 的整数;

(b) z 为 0 至约 20 的整数;

(c) k、m、n 和 p 为 0 至约 200 的独立整数,其中 k、m、n 和 p 的总和范围为 2 至约 200;

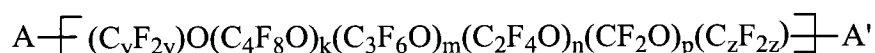
和

(d) 所述 A 和 A' 端基是独立地选择的单价有机部分。

15. 根据权利要求 14 所述的润滑剂组合物,其中所述 A 和 A' 端基中至少一个为含氢单价有机部分。

16. 一种润滑剂组合物,其包括:

(a) 约 0.01 至 10 重量%的下式的全氟聚醚润滑剂:



其中:

(i) y 为 0 至约 20 的整数;

(ii) z 为 0 至约 20 的整数;

(iii) k、m、n 和 p 为 0 至约 200 的独立整数,其中 k、m、n 和 p 的总和范围为 2 至约 200;

和

(iv) 所述 A 和 A' 端基是独立地选择的单价有机部分;和

(b) 基于所述润滑剂组合物的重量计的约 90 至约 99.99 重量%的氟代环氧乙烷溶剂,其中所述氟代环氧乙烷溶剂具有 4 至 10 个碳原子,和不少于 20°C 的沸点。

17. 一种润滑基底的方法,包括:

(a) 向基底施加根据权利要求 1 所述的润滑剂组合物的涂层;

和

(b) 从所述涂层上移除所述氟代环氧乙烷。

18. 根据权利要求 15 所述的方法,其中所述基底为磁介质。

含有氟代环氧乙烷的润滑剂组合物

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于 2011 年 3 月 3 日提交的美国临时专利申请 No. 61/448826 的权益，该专利申请的全部公开内容以引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及氟化环氧化物（氟代环氧乙烷）和其在清洗和涂布应用中的用途，特别是用于磁介质的润滑剂的沉积。

背景技术

[0004] 已将某些全氟化烷烃替换氯氟烃用作溶剂，例如 U. S. 4, 721, 795 (Caporiccio 等人) 中所述的那些。另外，U. S. 5, 049, 410 (Flynn 等人) 公开全氟化、非芳族环状有机溶剂用于溶解多氟聚醚润滑剂的用途。然而，这些化合物中的一些往往具有相对长的大气寿命并且可潜在地促进全球变暖。

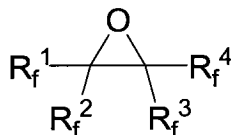
[0005] 因此，需要溶解多氟聚醚润滑剂的具有短大气寿命的溶剂。本发明提供具有这些理想特性的氟代环氧乙烷溶剂。

发明内容

[0006] 该氟代环氧乙烷化合物可以用于多种不同应用，包括例如在涂层沉积中用作溶剂，和用作清洗流体。在一个方面，本发明提供了一种用于将涂层沉积在基底上的方法，所述方法包括将组合物施加到所述基底的至少一个表面的至少一部分上，所述组合物包含 (a) 含有至少一种本发明的氟代环氧乙烷化合物的溶剂组合物；和 (b) 可溶解或可分散于所述溶剂组合物中的至少一种涂层材料（例如，含氟化合物聚醚）。在另一方面，本发明提供一种用于从制品上移除污染物（例如，油或油脂、颗粒或水）的方法，其包括使所述制品与包含至少一种氟代环氧乙烷化合物的组合物接触。

[0007] 简而言之，本发明提供下式的一种或多种氟代环氧乙烷：

[0008]



[0009] 其中 R_f^1 、 R_f^2 、 R_f^3 和 R_f^4 各自选自氢原子、氟原子或氟代烷基基团，优选氟原子或全氟烷基，并且具有不小于 20°C 的沸点。一般来讲，所述氟代环氧乙烷的碳原子数为 4 至 15。在一些实施例中，所述 R_f 基团中的任意两个可结合在一起而形成氟代环烷基环，优选全氟环烷基环。C₄-C₁₅ 氟代环氧乙烷具有 3 个或更少的氢原子，优选零个氢原子。

[0010] 氟代环氧乙烷化合物为疏水的和疏油的、化学惰性的、水解稳定的、热稳定的、水不溶性的，可以以高收率制得，并且具有相对低的全球变暖潜力和臭氧损耗潜势。

[0011] 在本发明中：

[0012] “氟化的”指一个或多个 C-H 键被 C-F 键替代的烃类化合物；

[0013] “氟代烷基”基本上具有如同“烷基”的含义，不同的是烷基基团的氢原子中的一个或多个被氟原子替代。

[0014] “氟代亚烷基”基本上具有如同“亚烷基”的含义，不同的是烷基基团的氢原子中的一个或多个被氟原子替代。

[0015] “全氟烷基”基本上具有如同“烷基”的含义，不同的是烷基基团的所有或基本上所有的氢原子均被氟原子替代，例如全氟丙基、全氟丁基、全氟辛基等。

[0016] “全氟亚烷基”基本上具有如同“亚烷基”的含义，不同的是亚烷基基团的所有或基本上所有的氢原子均被氟原子替代，如全氟亚丙基、全氟亚丁基、全氟亚辛基等。

[0017] “全氟化的”或前缀“全氟”是指其中所有或基本上所有的键合碳的氢原子被氟原子替代的有机基团，例如全氟烷基等。

[0018] 如本文所用，“GWP”为基于化合物的结构的化合物的变暖潜势的相对量度。如 1990 年（并在 2007 年更新）的政府间气候变化专门委员会（IPCC）所定义的化合物的 GWP 计算为在指定的积分时间范围（ITH）内，相对于由于释放 1 千克的 CO₂ 而导致的变暖的由于释放 1 千克的化合物而导致的变暖。

$$[0019] \quad GWP_i(t') = \frac{\int_0^{ITH} a_i [C(t)] dt}{\int_0^{ITH} a_{CO_2} [C_{CO_2}(t)] dt} = \frac{\int_0^{ITH} a_i C_{oi} e^{-t/\tau} dt}{\int_0^{ITH} a_{CO_2} [C_{CO_2}(t)] dt}$$

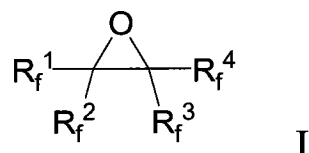
[0020] 在该等式中， a_i 为在大气中每单位质量的化合物增加的辐射强迫（由于该化合物的 IR 吸光度而导致的通过大气的辐射通量的改变）， C 为化合物的大气浓度， τ 为化合物的大气寿命， t 为时间且 i 为所关注的化合物。

[0021] 通常接受的 ITH 为 100 年，其表示短期效应（20 年）和长期效应（500 年或更长）之间的折衷。假设在大气中的有机化合物 i 的浓度遵循准一级动力学（即指数式衰减）。在该相同时间间隔内的 CO₂ 浓度采用从大气交换和去除 CO₂ 的更复杂的模型（Bern 碳循环模型）。

[0022] 由于氟代环氧乙烷在下层大气中的降解，因此它们具有更短的寿命，且相比于全氟烷烃较少促进全球变暖。除了物理性质以外，氟代环氧乙烷的较低 GWP 使得它们很适于在清洗和涂层应用中使用。

[0023] 可用于本发明的全氟环氧乙烷包括仅具有衔接至碳主链的氟的那些环氧化物。更具体地，本发明的全氟环氧乙烷具有下式：

[0024]



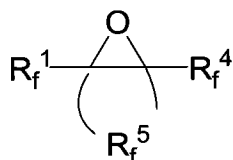
[0025] 其中， R_f^1 、 R_f^2 、 R_f^3 和 R_f^4 各自选自氟原子或全氟烷基并且具有不小于 20℃ 的沸点。一般来讲，所述全氟环氧乙烷的碳原子数为 5 至 15。在一些实施例中，所述 R_f 基团中的任意两个可结合在一起而形成全氟环烷基环。

[0026] 可用于本发明的氟代环氧乙烷也包括具有衔接至碳主链的三个或更少氢原子的

那些环氧化物。更具体地,可用的氟化的环氧化物具有式 I,其中 R_f^1 、 R_f^2 、 R_f^3 和 R_f^4 各自选自氟原子、氢原子或氟代烷基基团;其中,氢原子的总数为 ≤ 3 并且其中氟化的环氧化物的碳原子总数为 4 至 15 并且具有 $\geq 20^\circ\text{C}$ 的沸点。

[0027] 在一些实施例中,所述 R_f 基团中的任意两个可结合在一起而形成具有下式的氟代环烷基环:

[0028]



II

[0029] 其中 R_f^1 和 R_f^4 各自选自氢原子、氟原子或氟代烷基基团, R_f^5 为 2 至 5 个碳原子的氟亚烷基基团,并且具有 $\geq 20^\circ\text{C}$ 的沸点。一般来讲,碳原子总数为 4 至 15。优选地, R_f^1 和 R_f^4 中的每一个选自氟原子或全氟烷基。在一些实施例中,环状氟代环氧乙烷是优选的。

[0030] 关于式 I 和 II, R_f^1 至 R_f^4 均为 F,或具有 1 至 8 个氟化碳原子的单价氟代烷基基团,所述烷基基团任选地含有一个或多个链(链中)杂原子,例如二价氧、或仅键合到碳原子的三价氮,这种杂原子是全氟脂族基团的全氟化碳部分之间的化学稳定联接物并且不妨碍全氟脂族基团的惰性特征。在优选实施例中, R_f^1 至 R_f^4 为氟原子或全氟烷基。 R_f^1 至 R_f^4 的主链可为直链、支链,和(如果足够大)环状,诸如氟代脂环族基团,例如式 II 中所示的 R_f^5 。在一些实施例中, R_f^1 至 R_f^4 中的至少一者为支链全氟脂族基团。

[0031] 可用于本发明的优选的氟代环氧乙烷包括全氟化的环氧化物,即碳主链中的所有氢原子已被氟原子替代。碳主链可为直链的、支链的或环状的,或它们的组合,并优选具有约 4 至约 15 个碳原子。适合用于本发明的方法和组合物中的全氟环氧乙烷化合物的代表性实例包括 2,3-二氟-2-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基-乙基)-3-三氟甲基-环氧乙烷、2-氟-2-五氟乙基-3,3-双-三氟甲基-环氧乙烷、1,2,2,3,3,4,4,5,5,6-十氟-7-氧杂-双环[4.1.0]庚烷、2,3-二氟-2-三氟甲基-3-五氟乙基-环氧乙烷、2,3-二氟-2-九氟丁基-3-三氟甲基-环氧乙烷、2,3-二氟-2-七氟丙基-3-五氟乙基-环氧乙烷、2-氟-3-五氟乙基-2,3-双-三氟甲基-环氧乙烷、2,3-双-五氟乙基-2,3-双三氟甲基-环氧乙烷,以及 HFP 三聚体的环氧化物,包括 2-五氟乙基-2-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基-乙基)-3,3-双-三氟甲基-环氧乙烷、2-氟-3,3-双-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基-乙基)-2-三氟甲基-环氧乙烷、2-氟-3-七氟丙基-2-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基-乙基)-3-三氟甲基-环氧乙烷和 2-(1,2,2,3,3,3-六氟-1-三氟甲基-丙基)-2,3,3-三-三氟甲基-环氧乙烷。

[0032] 可用于本发明的其他环氧化物包括具有 1 至 3 个氢原子的氟化的环氧化物。代表性实例包括 2,3-双-三氟甲基-环氧乙烷、2-五氟乙基-3-三氟甲基-环氧乙烷、2-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基-乙基)-3-三氟甲基-环氧乙烷、2-九氟丁基-3-五氟乙基-环氧乙烷、2,2-双-三氟甲基-环氧乙烷、2,3-二氟-2-三氟甲基-环氧乙烷、2-七氟异丙基环氧乙烷、2-七氟丙基环氧乙烷、2-九氟丁基环氧乙烷、2-十三氟己基环氧乙烷和 3-氟代-2,2-双-三氟甲基-环氧乙烷。

[0033] 氟代环氧乙烷的 R_f 基团任选含有中断碳主链的一个或多个链(链中)杂原子。

合适的杂原子包括例如氮原子和氧原子。这种氟代环氧乙烷的代表性实例包括 2-[二氟-(2,3,3-三氟环氧-2-基)甲氧基]-1,1,2,2-四氟-N,N-双(1,1,2,2,2-五氟乙基)乙胺和 2-[二氟(1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁氧基)甲基]-2,3,3-三氟-环氧乙烷。这种链杂原子的添加并非优选的。

[0034] 除了显示出润滑性能之外,全氟环氧乙烷可提供使用安全 and 环境性质上的额外的重要有益效果。例如,根据大鼠在空气中 50,000ppm 浓度下暴露四小时的短期吸入试验,2,3-二氟-2-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基-乙基)-3-三氟甲基-环氧乙烷具有低急性毒性。根据大鼠在空气中 4,000ppm 浓度下暴露四小时的短期吸入试验,衍生自 HFP 三聚物的全氟环氧乙烷具有低急性毒性。

[0035] 氟代环氧乙烷衍生自己用环氧化试剂氧化的氟化烯烃。在全氟环氧乙烷组合物中,碳主链包括整个碳骨架,所述整个碳骨架包括最长的烃链(主链)和从主链分支的任意碳链。另外,可存在中断碳主链的一个或多个链中杂原子,诸如氧或氮原子,例如醚或叔胺官能团。链中杂原子不直接键合至环氧化物环。在这些情况中,碳主链包括杂原子和附接至杂原子的碳骨架。

[0036] 可使用氧化剂(如次氯酸钠、过氧化氢)或其他公知的环氧化试剂(如过氧羧酸,包括间氯过氧苯甲酸或过乙酸)通过对应的氟化烯烃的环氧化而制得氟代环氧乙烷化合物。氟化烯烃前体可直接得到,例如在如下情况中:1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟-戊-2-烯(用于制备 2,3-二氟-2-三氟甲基-3-五氟乙基-环氧乙烷),或 1,2,3,3,4,4,5,5,6-十氟-环己烯(用于制备 1,2,2,3,3,4,4,5,5,6-十氟-7-氧杂-双环[4.1.0]庚烷)。其他可用的氟化烯烃前体可以包括六氟丙烯(HFP)和四氟乙烯(TFE)的低聚物,例如二聚体和三聚体。

[0037] HFP 低聚物可通过如下方式制得:在极性非质子溶剂(例如乙腈)的存在下使 1,1,2,3,3,3-六氟-1-丙烯(六氟丙烯)与催化剂或催化剂混合物接触,所述催化剂或催化剂混合物选自氰化物、氰酸和硫氰酸的碱金属、季铵和季磷盐。这些 HFP 低聚物的制备公开于例如美国专利 No. 5,254,774(Prokop)中。可用的低聚物包括 HFP 三聚体或 HFP 二聚体。HFP 二聚体包括 C_6F_{12} 的异构体的混合物。HFP 三聚体包括 C_9F_{18} 的异构体的混合物。

[0038] 本发明提供用于涂层应用的氟代环氧乙烷化合物。这样的用于在基底(例如磁记录媒介或纤维素基材)上沉积涂层的方法包括将组合物施用到基底的至少一个表面的至少一部分,所述组合物包含(a)溶剂组合物,所述溶剂组合物包含至少一种氟代环氧乙烷化合物;和(b)至少一种涂层材料,其可溶于或分散于所述溶剂组合物中。在将氟代环氧乙烷化合物用作涂层应用或文献或生物标本保存应用中的沉积溶剂时,可以采用例如 U. S. 5,925,611(Flynn 等人)和 U. S. 6,080,448(Leiner 等人)中所描述的方法,其描述的内容也并入本文。

[0039] 可由所述方法沉积的涂层材料包括颜料、润滑剂、稳定剂、粘合剂、抗氧化剂、染料、聚合物、医药品、隔离剂、无机氧化物、文献保存材料(例如用于降低纸质酸度的碱性材料)等,以及它们的组合。优选的材料包括全氟聚醚、烃和有机硅润滑剂;四氟乙烯的非晶形共聚物;聚四氟乙烯;文献保存材料;标本保存材料;以及它们的组合。最优选地,所述材料为全氟聚醚或文献或标本保存材料。

[0040] 在一个实施例中,本发明提供一种润滑剂组合物,其包括基于润滑剂组合物的重

量计的约 0.01 至约 10 重量%的全氟聚醚润滑剂和约 90 至约 99.99 重量%的氟代环氧乙烷。润滑剂组合物通常对可能污染物（例如水、硅酮和一般烃类）具有低溶解度。另外，润滑剂组合物可以具有低的全球变暖潜力。

[0041] 在涂层应用中，氟代环氧乙烷化合物可以单独使用，或与彼此混合使用，或与其他常用溶剂（例如醚、烷烃、烯烃、全氟化碳、全氟化叔胺、全氟醚、环烷烃、酯、酮、芳香族化合物、硅氧烷、氢氯烃、氢氯氟烃、氢氟烃等等，以及它们的混合物）混合使用。这种共溶剂优选地至少部分氟化，可以选择这种共溶剂来修饰或提高用于具体用途的组合物的特性，并且其能以一定的（共溶剂与氟代环氧乙烷）比率利用以使得所得组合物优选没有闪点。如果需要，可将氟代环氧乙烷化合物与相对于具体用途而言具有极相似特性的其他化合物（例如，其他含氟化合物）组合使用。用共溶剂替换一般至多 50 重量%、一般至多 10 重量%的氟代环氧乙烷溶剂。

[0042] 磁介质常常在计算机行业中用于存储大量数据。使磁介质移动通过由具有间隙的小电磁体组成的磁记录头进行磁记录。为在磁介质上记录信息，将电流施加于电磁体的线圈，在间隙区域中产生磁场。该磁场影响接近磁头间隙的磁介质中的磁材料的极性。改变电流的方向可以颠倒磁化的方向和磁性材料的极性。为从磁介质读取信息，使构造为类似于记录头的读取头接近该磁介质。磁介质的磁场诱导读取头中的电压。当磁介质的磁场方向改变时，电压改变。

[0043] 在正常操作期间，在该磁介质和该记录头之间有小空间的情况下，相对于该记录头移动或转动磁介质。在记录过程的结束时，磁介质常常直接物理接触该头。产生的摩擦力可以磨损该头和该磁介质。最终，摩擦力可以变大，足以损坏该介质或该头。

[0044] 为最小化磁盘和头的磨损，将润滑剂置于磁介质的表面。润滑剂的存在改善磁介质的耐久性。通常，润滑剂为具有官能化端基的全氟聚醚 (PFPE)。全氟聚醚润滑剂为化学惰性的、热稳定的防潮组合物，其具有相对低表面张力、良好润滑性和低挥发性。因此，它们对磁介质可为有效的和长效润滑剂。

[0045] 计算机行业中的趋势是增加记录密度。可以通过增加磁介质的输出信号实现记录密度增加。然而，磁介质的记录头和磁性材料之间的润滑剂层减弱可被记录或读取的信号强度。减小的信号强度至少部分是由于该头和该磁材料之间因润滑剂层的存在而增加的距离。因此，为最大化输出信号，薄润滑剂涂层常常是优选的。最先进的磁介质通常具有低于约 2nm 的润滑剂层厚度。该润滑剂通常应用为合适溶剂中的稀释溶液。在应用润滑剂组合物之后，溶剂蒸发，从而留下薄而均匀的润滑剂涂层。

[0046] 全氟聚醚已广泛用作磁介质的润滑剂。各种全氟聚醚润滑剂已描述在例如美国专利 No. 4, 721, 795 (Caporiccio 等人) 和美国专利 No. 5, 049, 410 (Johary 等人) 中。多种全氟聚醚润滑剂含有具有各种分子量和结构的全氟聚醚化合物的混合物。这些润滑剂在大多数溶剂中具有有限的溶解度。

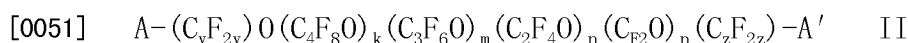
[0047] 一种以上的氟代环氧乙烷可以用于润滑剂组合物中。在一些实施例中，一种或多种可混溶溶剂可以替换一部分氟代环氧乙烷。例如，最多约 10 重量%的氟代环氧乙烷可以由另一种可混溶溶剂替换。

[0048] 全氟聚醚润滑剂包括含有重复单元 ($C_aF_{2a}O$) 的一种或多种全氟聚醚化合物；其中 a 为 1 至约 8 或 1 至约 4 的整数。这些重复单元可以是直链或支链的。可用于本发明

的许多全氟聚醚润滑剂此前已描述于例如美国专利 No. 4, 671, 999 (Burguette 等人)、美国专利 No. 4, 268, 556 (Pedrotty)、美国专利 No. 4, 803, 125 (Takeuchi 等人)、美国专利 No. 4, 721, 795 (Caporiccio 等人)、美国专利 No. 4, 746, 575 (Scaretti 等人)、美国专利 No. 4, 094, 911 (Mitsch 等人) 和美国专利 No. 5, 663, 127 (Flynn 等人)。这些专利籍此以引用方式并入。

[0049] 通常,全氟聚醚润滑剂在室温下为液体。此类润滑液体(另外称为流体)可具有宽泛的粘度范围。在一些实施例中,该润滑剂为粘稠油。分子量通常足够高以防止润滑剂在使用期间从基底上挥发或移除。当该基底为磁盘时,润滑剂的分子量通常足够高以防止当盘相对于读取或记录头转动时所产生的离心力移除润滑剂。

[0050] 通常,全氟聚醚润滑剂可以由下式表示:

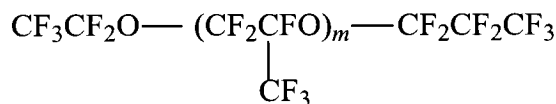


[0052] 其中 y 和 z 为 0 至约 20 的独立整数;变量 k、m、n 和 p 为 0 至约 200 的独立整数;并且 k、m、n 和 p 的总和为 2 至约 200。重复单元可以随机分布于润滑剂分子的主链中。式 II 中的基团 C_yF_{2y} 、 C_zF_{2z} 、 C_4F_8O 、 C_3F_6O 和 C_2F_4O 每一个均可以是直链的或支链的。A 和 A' 端基为独立选择的具有 1 至 20 个碳原子的单价有机部分。所述端基可以含氢或不含氢,并且可以包括杂原子,例如氧、氮、硫,或除氟以外的卤素。

[0053] 在一些实施例中,多量的润滑剂包括含有至少一种含氢端基的全氟聚醚化合物。在该实施例中,微量的润滑剂可以包括仅具有不含氢端基的化合物。在另一个实施例中,多量的润滑剂包括含有两种含氢端基的全氟聚醚化合物。在此实施例中,微量的润滑剂可以包括仅具有一种含氢端基或两种不含氢端基的化合物。

[0054] 不含氢 A 和 A' 基团包括例如 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ 和 $-\text{C}(\text{O})\text{F}$ 。具有不含氢端基的全氟聚醚的实例为:

[0055]



[0056] 其中 m 为整数,其值使得润滑剂具有范围 1000 至 5000 的数均分子量。该类型润滑剂可从特拉华州维明顿的杜邦公司 (E. I. DuPont de Nemours & Company, Wilmington, DE) 以 KRYTOX™142 购得。其他不含氢全氟聚醚润滑剂包括例如某些类型的 FOMBLIN™ 流体,例如 FOMBLIN™Y 和 Z(得自苏威 (Solvay)),以及某些类型的 DEMNUM™ 流体,例如 DEMNUM™SA 和 SP(得自日本东京的大金工业有限公司 (Dalkin Industries, Ltd., Tokyo, Japan))。

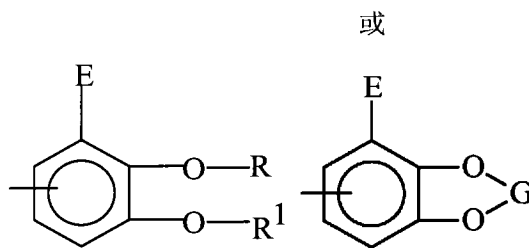
[0057] 例如,含氢 A 和 A' 基团的实例为烷基、芳基和烷芳基,其可以部分地被氟原子取代并且可以含有杂原子,例如氧、硫和氮。这种含氢端基的特别可用实例包括:

[0058] (a) $-\text{B}-\text{D}$ 基团,其中:

[0059] (i) B 为: $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 和 $-\text{CF}_2\text{O}-$;和

[0060] (ii) D 为:

[0061]

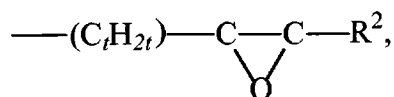


[0062] 其中 R 和 R¹ 独立地为具有 1 至 3 个碳原子的烷基 ;G 为具有 1 至 5 个碳原子的二价烷基 ;并且 E 为—H、—OH、—OCH₃、—OC₂H₅、或—OC₃H₇ (每个 R、R¹ 和 G 基团均可以被一个或多个卤素原子取代) ;

[0063] (b)

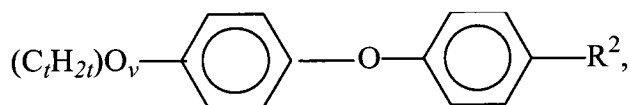
[0064] —(C_tH_{2t})SH、—(C_tH_{2t})SR²、—(C_tH_{2t})NR²₂、—CO₂R²、—(C_tH_{2t})CO₂H、—(C_tH_{2t})SiR²_zQ_{3z}、—(C_tH_{2t})CN、—(C_tH_{2t})NCO、—(C_tH_{2t})CH₂CH₂、

[0065]



[0066] —(C_tH_{2t})CO₂R²、—(C_tH_{2t})OSO₂CF₃、—(C_tH_{2t})OC(O)Cl、—(C_tH_{2t})OCN、—(O)COC(O)—R²、—(C_tH_{2t})X、—CHO、—(C_tH_{2t})CHO、—CH(OCH₃)₂、—(C_tH_{2t})CH(OCH₃)₂、—(C_tH_{2t})SO₂Cl、—C(OCH₃)=NH、—C(NH₂)=NH、—(C_tH_{2t})OC(O)CH=CH₂、—(C_tH_{2t})OC(O)C(CH₃)=CH₂、

[0067]

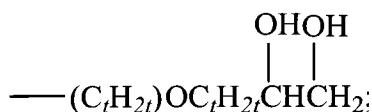


[0068] —(C_tH_{2t})OR²,

[0069] —(C_tH_{2t})OC(O)R²,

[0070] —(C_tH_{2t})(C_tH_{2t}O)_xH,

[0071]

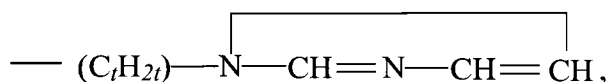


[0072] 其中 Q 为—OH、—OR³、—H、—Cl、—F、—Br、或—I ;R² 为氢、含有 6 至 10 个碳的芳基,或含有 1 至 4 个碳的烷基 ;R³ 为含有 1 至 4 个碳的烷基 ;X 为 Cl、Br、F 或 I ;z 是从 0 到 2 的整数 ;X 是从 1 到 10 的整数 ;v 是从 0 到 1 的整数 ;并且 t 为从 1 至 4 的整数 ;

[0073] (c)—OCR⁴R⁵R⁶, 其中 R⁴ 为氢、含有 1 至 4 个碳的烷基或氟代烷基基团 ;R⁵ 为氢或含有 1 至 4 个碳的烷基 ;并且 R⁶ 为含有 1 至 4 个碳原子的氟代烷基基团 ;和

[0074] (d)

[0075]

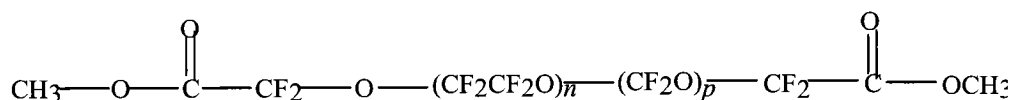


[0076] 其中 t 如上文所定义。

[0077] 具有根据式 I 的官能化端基的特别优选的全氟聚醚的具体实例包括 :

[0078] (a)

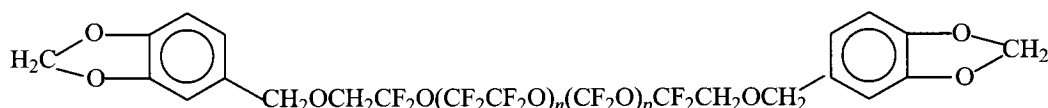
[0079]



[0080] 其中 n 和 p 为整数,各具有独立值以使得该润滑剂具有范围为 1000 至 5000 的数均分子量(这种化合物的实例可以 FOMBLIN™Z-DEAL 购自苏威);

[0081] (b)

[0082]

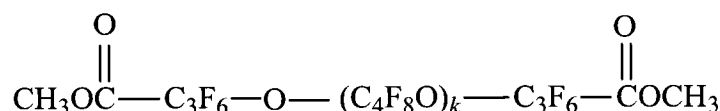


[0083] 其中 n 和 p 为整数,各具有独立值以使得该润滑剂具有范围为 1000 至 5000 的数均分子量(这种化合物的实例可以 FOMBLIN™AM2001 和 AM3001 购自苏威);

[0084] (c) $\text{HOCH}_2-\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n-(\text{CF}_2\text{O})_p-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ 其中 n 和 p 为整数,各具有独立值以使得该润滑剂具有范围为 1000 至 5000 的数均分子量(这种化合物的实例可以 FOMBLIN™Z-DOL 购自苏威);

[0085] (d)

[0086]



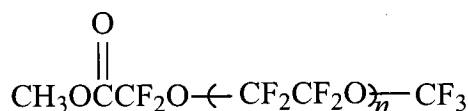
[0087] 其中 k 为整数,其值使得润滑剂具有范围为 1000 至 5000 的数均分子量;

[0088] (e) $\text{HOCH}_2-\text{C}_3\text{F}_6-\text{O}-(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})_k-\text{C}_3\text{F}_6-\text{CH}_2\text{OH}$

[0089] 其中 k 为整数,其值使得润滑剂具有范围为 1000 至 5000 的数均分子量;

[0090] (f)

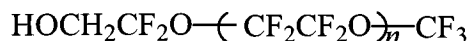
[0091]



[0092] 其中 n 为整数,其值使得润滑剂具有范围为 1000 至 5000 的数均分子量;

[0093] (g)

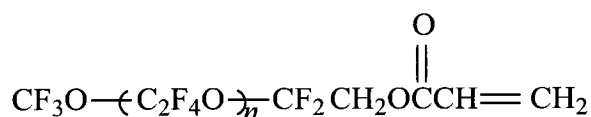
[0094]



[0095] 其中 n 为整数,其值使得润滑剂具有范围为 1000 至 5000 的数均分子量;

[0096] (h)

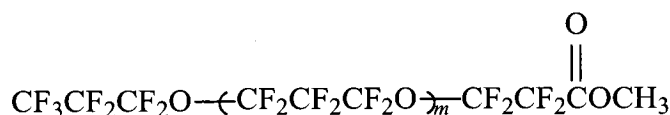
[0097]



[0098] 其中 n 为整数,其值使得润滑剂具有范围为 1000 至 5000 的数均分子量;

[0099] (i)

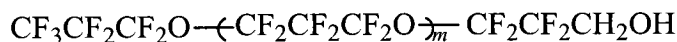
[0100]



[0101] 其中 m 为整数,其值使得该润滑剂具有范围为 1000 至 5000 的数均分子量(这种化合物的实例可以 DEMNUM™ 酯购自大金工业有限公司);

[0102] (j)

[0103]



[0104] 其中 m 为整数,其值使得该润滑剂具有范围为 1000 至 5000 的数均分子量(这种化合物的实例可以 DEMNUM™ 醇购自大金工业有限公司);

[0105] (k) $\text{OCNCH}_2-\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n-(\text{CF}_2\text{O})_p-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{NCO}$

[0106] 其中 n 和 p 为整数,各具有独立值以使得该润滑剂具有范围为 1000 至 5000 的数均分子量(这种化合物的实例可以 FOMBLIN™Z-DISOC 购自苏威);

[0107] (l)

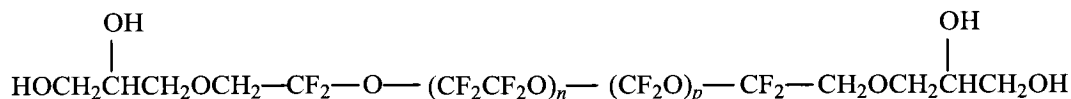
[0108] $\text{H}(\text{OH}_4\text{C}_2)_{1.5}\text{OCH}_2-\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n-(\text{CF}_2\text{O})_p-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{1.5}$

[0109] H

[0110] 其中 n 和 p 为整数,各具有独立值以使得该润滑剂具有范围为 1000 至 5000 的数均分子量(这种化合物的实例可以 FOMBLIN™Z-DOL-TX 购自苏威);

[0111] (m)

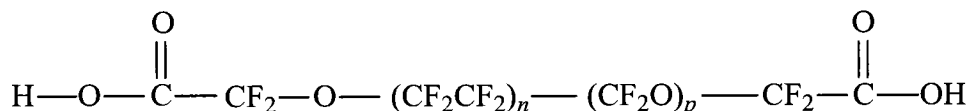
[0112]



[0113] 其中 n 和 p 为整数,各具有独立值以使得该润滑剂具有范围为 1000 至 5000 的数均分子量(这种化合物的实例可以 FOMBLIN™Z-TETRAOL 购自苏威);和

[0114] (n)

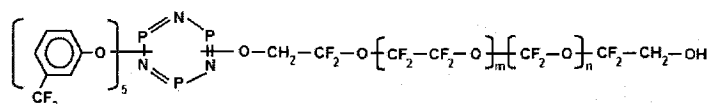
[0115]



[0116] 其中 n 和 p 为整数,各具有独立值以使得该润滑剂具有范围为 1000 至 5000 的数均分子量(这种化合物的实例可以 FOMBLIN™Z-DIAC 购自苏威);

[0117] (o)

[0118]



[0119] 其中 m 和 n 为整数,各具有独立值以使得该润滑剂具有范围为 1000 至 5000 的数均分子量(这种化合物的实例可以 Phosfarol A20H-2000 购自松村公司(Moresco));

[0120] 制备根据作为实例(d)至(h)列出的式的化合物的方法描述于美国专利 No. 5, 039, 432(Ritter 等人)中。

[0121] 在一些实施例中,润滑剂组合物还包括各种添加剂。合适的添加剂包括例如环状磷腈化合物,诸如 Dow X-1P 和 X-100(得自密西根州米德兰的陶氏化学(Dow Chemical, Midland, MI))。例如,通过减小润滑剂分解和磨损的速率,添加剂可以提高润滑剂的性能。通常按基于润滑剂组合物的重量计约 0.1ppm 至约 1000ppm 的水平添加添加剂。在其它实施例中,添加剂以约 1ppm 至约 300ppm 或约 10ppm 至约 250ppm 的浓度存在。

[0122] 本发明的另一个方面提供一种润滑基底的方法。该方法包含将润滑剂组合物的涂层施用至基底,然后从该涂层移除该溶剂以形成整洁的润滑剂膜。润滑剂组合物包含基于润滑剂组合物的重量计的 0.01 至 10 重量%的全氟聚醚润滑剂和约 90.0 至约 99.99 重量%氟代环氧乙烷。氟代环氧乙烷溶剂在干燥步骤期间被移除。通常,基底为磁介质,包括例如薄膜和硬盘。磁介质通常由基层如玻璃、铝或聚合物材料和含有铁、钴、镍等的磁层组成。磁介质可以含有碳或其他材料的任选层以提高(例如)所述介质的耐久性和性能。润滑剂通常用作最外层。

[0123] 为满足增加的数据储存密度的需求,磁记录工业已不得不发展具有显著较高信号输出水平的磁介质。通过提供含有较薄润滑剂涂层的更光滑、较低缺陷的磁介质,已至少部分实现所述较高信号输出水平。润滑剂涂层的减小的厚度允许磁头更接近介质中的磁材料。然而,如果润滑剂涂层的厚度过薄,则磁介质的耐久性可能受损。在最先进的磁介质中,润滑剂层的厚度通常小于约 2nm。

[0124] 虽然润滑剂组合物可以通过任何已知方法被施用到基底,但有两种方法广泛用于将润滑剂施用至硬盘。第一方法涉及将硬盘置于涂覆室中。将润滑剂组合物泵至涂覆室中以完全覆盖该盘。润滑组合物随后以控制速率从腔室中排出,从而在盘的表面上留下均一涂层。第二种施用方法涉及将硬盘浸入含有润滑剂组合物的容器中,并随后缓慢将该盘拉出。

[0125] 在所述排出或浸入施用方法的情况下,可以通过改变在润滑剂组合物中的润滑剂浓度和排出润滑剂组合物或将该盘拉出润滑剂组合物的速度而控制润滑剂涂层的厚度。降低润滑剂组合物中全氟聚醚的浓度可以降低润滑剂涂层的厚度。相似地,减小使用排出技术从润滑剂组合物中移除硬盘的速率或减小使用浸入技术从润滑剂组合物中移除硬盘的速率可以降低润滑剂涂层的厚度。

[0126] 例如,通过在环境或较高温度下干燥或蒸发,可以移除氟代环氧乙烷溶剂。至多约 150℃ 的温度可以用于溶剂移除。通过使用无活性气体(诸如,例如氮或氩)来帮助蒸发溶剂,可以增加移除的速率。当溶剂移除时,润滑剂在基底上形成均一膜。

[0127] 除了涂层应用外,氟代环氧乙烷化合物可以用于其他应用。例如,所述化合物可以用作用于电子制品(例如盘或电路板)的精密清洁或金属清洁的溶剂;用作文献或标本保存材料和润滑剂的载流体或溶剂;用作用于例如从珠宝或金属部件中去除水的置换干燥剂;以及用作光致抗蚀剂的剥离剂,当例如与氯代烃(例如 1,1,1-三氯乙烷或三氯乙烯)一起使用时。

[0128] 氟代环氧乙烷化合物可作清洗和干燥应用的溶剂,诸如,例如美国专利 Nos. 5,125,089(Flynn 等人)、美国专利 No. 3,903,012(Brandreth)、美国专利 No. 4,169,807(Zuber) 和美国专利 No. 5,925,611(Flynn 等人)中所述的那些,它们的描述内容并入本文中。可以通过使有机和无机基底与包含至少一种氟代环氧乙烷的组合物相接

触对有机和无机基底进行清洗。大多数污染物可被除去,包括烃污染物、氟烃污染物、颗粒和水。

[0129] 使用所述化合物来干燥或置换来自制品(诸如电路板)表面的水时,可以采用例如美国专利 No. 5, 125, 978 (Flynn 等人) 中所描述的干燥或水置换方法。广义地,该方法包括使制品表面与包含至少一种氟代环氧乙烷(优选地与非离子氟代脂族表面活性剂混合)的液体组合物接触。将润湿的制品浸入到液体组合物中并在其中搅动,将置换的水与液体组合物分离,并且将所得的不含水的制品从液体组合物中移除。该方法的进一步说明以及能处理的制品可见于所述美国专利 No. 5, 125, 978 (Flynn 等人) 中,其描述并入本文。

[0130] 在清洗应用中,氟代环氧乙烷化合物可以单独使用,或与彼此混合使用,或与其他常用溶剂(例如醚、烷烃、烯烃、全氟化碳、全氟化叔胺、全氟醚、环烷烃、酯、酮、芳香族化合物、硅氧烷、氢氯烃、氢氯氟烃、氢氟烃等等,以及它们的混合物)混合使用。这种共溶剂优选地至少部分氟化,可以选择这种共溶剂来修饰或提高用于具体用途的组合物的特性,并且其能以一定的(共溶剂与氟代环氧乙烷)比率利用以使得所得组合物优选地没有闪点。如果需要,可将氟代环氧乙烷化合物与相对于具体用途而言具有极相似特性的其他化合物(例如,其他含氟化合物)组合使用。

[0131] 对于每种应用,可将微量的可选组分加入到所述化合物中,以赋予用于具体用途的具体所需特性。可用的组合物包括传统的添加剂,例如表面活性剂、着色剂、稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂等、以及它们的混合物。

[0132] 通过以下实例进一步说明了本发明的目的和优点,但是这些实例中叙述的特定材料及其用量、以及其他条件和细节不应理解为对本发明进行不当限制。

[0133] 实例

[0134] 表 1 材料

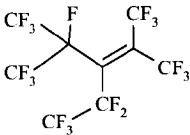
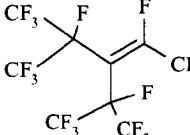
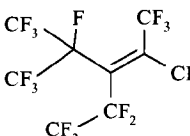
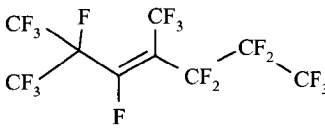
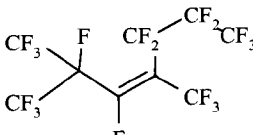
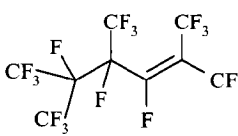
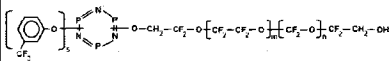
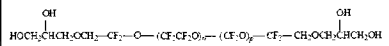
[0135]

化学品	说明	来源
2,3-二氟-2-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基-乙基)-3-三氟甲基-环氧乙烷	C6 环氧乙烷	制备例 1
1,2,2,3,3,4,4,5,5,6-十氟-7-氧杂-双环[4.1.0]庚烷	cC6 环氧乙烷	制备例 2
HFP 三聚体-环氧乙烷	C9 环氧乙烷	制备例 3
1,1,1,2,3,4,5,5,5-九氟-4-三氟甲基-戊-2-烯 (全氟-4-甲基-2-戊烯)	HFP 二聚体, 2 个异构体; (95%), (5%)	明尼苏达州圣保罗 3M 公司 (3M, St. Paul, MN) 的 3M 泡沫添加剂 FA-188
1,2,3,3,4,4,5,5,6,6 十氟-环己烯 (全氟环己烯)		可得自密歇根州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)。

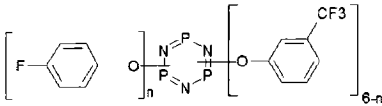
[0136]

氢氧化钠	NaOH	俄亥俄州鲍威尔的 GFS 化学公司 (GFS Chemicals, Inc., Powell, OH)
次氯酸钠	Na ⁺ [ClO] ⁻	马萨诸塞州沃德希的 阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
氢氧化钾	KOH	威斯康辛州密尔沃基 的西格玛奥德里奇公 司 (Sigma Aldrich, Milwaukee, WI)
过氧化氢	H ₂ O ₂	俄亥俄州鲍威尔的 GFS 化学公司 (GFS Chemicals, Inc., Powell, OH)
乙腈	CH ₃ CN	新泽西州莫里斯敦的 霍尼韦尔布尔迪克& 杰克逊公司 (Honeywell Burdick & Jackson, Morristown, NJ)

[0137]

HFP 三聚体	HFP 三聚体 6 异构体;  (45%),  (25%),  (14.5%),  (12%),  (3%),  (0.5%)	美国专利 No 5,254,774
$\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_p$ $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$	FOMBLIN Z-DOL 2500	比利时布鲁塞尔的苏威集团 (Solvay SA, Brussels, Belgium)
	Phosfarol A20H-2000	日本兵庫神戸市的松村公司 (Moresco, Kobe-city, Hyogo, Japan)
	FOMBLIN Z-Tetraol S Grade	比利时布鲁塞尔的苏威集团

[0138]

	NFD-ZT-33-00 (ZT3300)	Separex; 法国尚皮盖于莱 (Champignuelles, France)
	NFD-ZT-40-00 (ZT4000)	Separex; 法国尚皮盖于莱
	NFD-ZT-56-00 (ZT5600)	Separex 公司; 法国尚皮盖于莱
	X-1P 润滑剂添加剂	密西根州米德兰的道氏化学公司 (Dow Chemical Co, Midland, MI)
	PF-5060DL	明尼苏达州圣保罗的 3M 公司
邻苯二甲酸二辛酯	DOP	明尼苏达州圣保罗的 Milsolv 公司 (Milsolv Corporation, St Paul, MN)
甲氧基-九氟丁烷	NOVEC 7100	明尼苏达州圣保罗的 3M 公司
2,3-二氢十氟戊烷	Vertrel XF	特拉华州维明顿的杜邦公司 (Dupont, Wilmington, DE)

[0139] 溶解度测试

[0140] 将一次性玻璃小瓶放在四位天平 (four-place balance) 上并且记录质量 (M_v)。将具有玻璃小瓶的天平配衡并且加入沉积溶剂 (从 1g 到 5g 变化) 并且记录质量 (M_s)。再次配衡玻璃小瓶中具有沉积溶剂的天平。使用一次性的塑料吸移管以逐滴方式添加润滑剂并且记录质量 (M_l)。然后, 手动混合玻璃小瓶 10 秒至 30 秒, 并且视觉观察溶液清晰度并记录。如果该溶液混浊, 则认为润滑剂已超过沉积溶剂的溶解度极限。如果该溶液澄清, 则将

润滑剂额外滴加入该玻璃小瓶,记录质量 (M_L),摇晃玻璃小瓶,并且观察溶液清晰度。继续该方法,直至观察到浑浊溶液,或达到多于 10% 重量 / 重量 (w/w) (润滑剂的重量比润滑剂和沉积溶剂的组合重量)。在达到浑浊溶液或多于 10% 重量 / 重量之后,从天平上移除具有溶液的玻璃小瓶。将天平配衡并且测量并记录具有沉积溶剂和润滑剂的玻璃小瓶的最终质量 (M_F)。为弥补在实验期间沉积溶剂的蒸发损失,从具有沉积溶剂和润滑剂的小瓶的总质量中扣除小瓶的质量和所加润滑剂的质量,以测定小瓶中沉积溶剂的最终质量 (M_S^*) (即 $M_S^* = M_F - M_V - M_L$)。沉积溶剂中润滑剂的溶解度计算为 $M_L / (M_L + M_S^*)$ 并以 % 重量 / 重量记录。

[0141] 将上述润滑剂与沉积溶剂混合并且溶解度结果示于表 2 中。如果未清楚观察到端值,则重复溶解度实验。在报告溶解度的范围时,较低数值为最高可溶解值并且较高数值为最低不溶解值。

[0142] 制备例 1-2,3-二氟-2-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基-乙基)-3-三氟甲基-环氧乙烷的合成。

[0143] 在配备混合器和冷却夹套的 1.5 升玻璃反应器中添加 400 克乙腈、200 克 1,1,1,2,3,4,5,5,5-九氟-4-三氟甲基-戊-2-烯和 150 克 50% 的氢氧化钾。使用反应器冷却夹套将反应器温度控制在 0°C。然后,在将反应器温度控制在 0°C 的同时在强力搅拌下将 100 克 50% 的过氧化氢缓慢添加至反应器。在约 2 小时内添加所有的过氧化氢之后,关闭混合器,以使粗产物与溶剂和水相相分离。从底部产物相收集 155 克粗产物。然后用 200 克水洗涤粗产物,以去除溶剂乙腈,然后在 40-塔板 Oldershaw 分馏柱中提纯,所述分馏柱具有冷却至 15°C 的冷凝器。分馏柱以使回流比 (回到分馏柱的馏出物流量相比于去往产物收集圆筒的馏出物流量) 为 10 : 1 的方式进行操作。当分馏柱中的头部温度为 52°C 至 53°C 之间时,最终产物作为冷凝物收集。

[0144] 由如上方法收集的 90 克最终产物通过 376.3MHz ^{19}F -NMR 谱进行分析,并确定为 95.8% 的 2,3-二氟-2-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基-乙基)-3-三氟甲基-环氧乙烷和 2.2% 的 2-氟-2-五氟乙基-3,3-双-三氟甲基-环氧乙烷的混合物。

[0145] 制备例 2-1,2,2,3,3,4,4,5,5,6-十氟-7-氧杂-双环 [4.1.0] 庚烷的环氧化物的合成和纯化。

[0146] 在配备混合器和冷却夹套的 1.5 升玻璃反应器中添加 400 克的乙腈、200 克的 1,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟-环己烯 (89.3% 纯度) 和 150 克的 50% 的氢氧化钾。使用反应器冷却夹套将反应器温度控制在 0°C。然后,在将反应器温度控制在 0°C 的同时在强力搅拌下将 100 克 50% 的过氧化氢缓慢添加至反应器。在约 2 小时内添加所有的过氧化氢之后,关闭混合器,以使粗产物与溶剂和水相相分离。从底部产物相收集 100 克粗产物。然后用 100 克水洗涤粗产物,以去除溶剂乙腈,然后在 40-塔板 Oldershaw 分馏柱中提纯,所述分馏柱具有冷却至 15°C 的冷凝器。分馏柱以使回流比 (回到分馏柱的馏出物流量相比于去往产物收集圆筒的馏出物流量) 为 10 : 1 的方式进行操作。当分馏柱中的头部温度为 47°C 至 55°C 之间时,最终产物作为冷凝物收集。

[0147] 将由如上方法收集的 70 克最终产物通过 376.3MHz ^{19}F -NMR 谱进行分析,并确定为具有另外 2.6% 的异构体的纯度为 94.1% 的 1,2,2,3,3,4,4,5,5,6-十氟-7-氧杂-双环 [4.1.0] 庚烷。

[0148] 制备例 3-HFP 三聚体-环氧化物 ($\text{C}_9\text{F}_{18}\text{O}$) 的 C_9 环氧化物合成和纯化。

[0149] 在安装有混合器和冷却夹套的 1.5 升玻璃反应器中添加 400 克的乙腈、200 克的 HFP 三聚体 (C_9F_{18}) 和 150 克的 50% 氢氧化钾。使用反应器冷却夹套将反应器温度控制在 0°C 。然后, 在将反应器温度控制在 0°C 至 20°C 之间的同时在强力搅拌下将 100 克的 50% 的过氧化氢缓慢添加至反应器。在约 2 小时内添加所有的过氧化氢之后, 关闭混合器, 以使粗产物与溶剂和水相相分离。从底部产物相收集 180 克粗产物。然后用 200 克水洗涤粗产物, 以去除溶剂乙腈, 然后在 40- 塔板 Oldershaw 分馏柱中提纯, 所述分馏柱具有冷却至 15°C 的冷凝器。分馏柱以使回流比 (回到分馏柱的馏出物流量相比于去往产物收集圆筒的馏出物流量) 为 10 : 1 的方式进行操作。当分馏柱中的头部温度为 120°C 至 122°C 之间时, 最终产物作为冷凝物收集。

[0150] 将由如上方法收集的 150 克最终产物通过 $376.3\text{MHz}^{19}\text{F}$ -NMR 谱进行分析, 并确定为具有 5 种异构体形式的 HFP 三聚体的环氧化物 ($C_9F_{18}\text{O}$)。所有 5 种异构体的总和具有 99.4% 的纯度。

[0151] 制备例 4-2- 九氟丁基环氧乙烷 [$C_4F_9\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$] 的合成。

[0152] 根据对 W02009 / 096265 (大金工业有限公司) 的方法的修改, 制备环氧化物。将 500mL 磁力搅拌的三颈圆底烧瓶装配水冷凝器、热电偶和加料漏斗。该烧瓶在水浴中冷却。向该烧瓶放入 $C_4F_9\text{CH}=\text{CH}_2$ [50g, 0.2 摩尔, 阿法埃莎公司]、N- 溴琥珀酰亚胺 [40g, 0.22 摩尔, 奥德里奇化学公司] 和二氯甲烷作为溶剂 [250mL]。将氯磺酸 [50g, 0.43 摩尔, 阿法埃莎公司] 放入加料漏斗并且缓慢加入搅拌反应混合物并同时保持反应温度在 30°C 以下。加入完成后, 将反应混合物在环境温度下保持 16 小时。然后, 谨慎地将整个反应混合物浇注到冰上, 分离较低的二氯甲烷相并用相同体积的水洗涤一次, 并且通过旋转蒸发移除溶剂, 产生约 65% 纯度 (气液色谱法) 的 82g 氯亚硫酸酯 $C_4F_9\text{CHBrCH}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ 并且其含有一些 $C_4F_9\text{CHBrCH}_2\text{Br}$ 。在下一步骤中不进一步纯化的情况下, 使用氯亚硫酸酯混合物。

[0153] 将氯亚硫酸酯、苄基三甲基氯化铵 [0.6g, 0.003 摩尔, 阿法埃莎公司] 和水 [350mL] 放入配备有水冷凝器、热电偶和加料漏斗的 1L 磁力搅拌的三颈圆底烧瓶。将溶解于水 [66mL] 的碘化钾 [66.3g, 0.4 摩尔, EMD 化学物质公司] 溶液放入分液漏斗并且经约 1.5 小时逐滴加入氯亚硫酸酯溶液中并且混合物在环境温度下搅拌 16 小时。然后添加二氯甲烷 [300mL], 过滤混合物并且滤饼用额外 100mL 的二氯甲烷洗涤。分离二氯甲烷层并且剩余水层用额外 200mL 的二氯甲烷提取。然后通过旋转蒸发去除二氯甲烷溶剂。将与来自另一制备的材料合并的残余物蒸馏 $\text{bp}=66-70^{\circ}\text{C} / 20$ 托, 并且将馏出液再次溶解于二氯甲烷中并且用 5% 水性亚硫酸氢钠洗涤一次以去除碘并通过旋转蒸发去除溶剂。在该阶段, 所需产物溴醇 (82g) $C_4F_9\text{CHBrCH}_2\text{OH}$ 的纯度为 87% 并且含有约 5% 的 $C_4F_9\text{CHBrCH}_2\text{Br}$ 和 8% 的 $C_4F_9\text{CHClCH}_2\text{Br}$ 。

[0154] 将溴醇 (82g)、二乙醚溶剂 (200mL) 和四丁基铵溴化物 [3.0g, 0.009 摩尔, 奥德里奇] 放入配备有冷凝器和热电偶的 500mL 磁力搅拌的圆底烧瓶。向该混合物一次添加所有氢氧化钠 [24g, 0.6 摩尔] 的水 [33g] 中的溶液。剧烈地搅拌该混合物四小时。醚溶液随后用饱和氯化钠溶液洗涤一次, 并且用 5% 的 HCl 溶液洗涤一次, 并且随后在硫酸镁上干燥并且残余物通过同心管柱分馏, 并且 101°C 沸腾的馏份被收集以提供产物 (40.9g), 所述产物为 88.5% 的所需环氧化物 $C_4F_9\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ 和 7.3% 的溴烯烃 $C_4F_9\text{CBr}=\text{CH}_2$ 。通过去除大多数溴烯烃的环氧化物的最终纯化通过环氧化物 / 溴烯烃混合物的反应进行, 其使用连接到干

干燥氮气源和矿物油起泡器的 Firestone 阀以 2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈)[0.5g,0.003 摩尔,奥德里奇]和溴[4.0g,0.025 摩尔,奥德里奇]在氮气且 65℃ 下经八小时脱气三次。反应混合物用 5 重量%的亚硫酸氢钠的水溶液处理,以去除过量溴,分离该相并且较低相通过同心管柱分馏以提供 97.9% 纯度 (b. p. =102℃) 的最终环氧化物 (25g)。通过 GCMS、H-1 和 F-19NMR 光谱仪确认产物种类。

[0155] 制备例 5-2- 十三氟己基环氧乙烷 $[C_6F_{13}CH(O)CH_2]$ 的合成。

[0156] 将 1L 磁力搅拌的三颈圆底烧瓶装配水冷凝器、热电偶和加料漏斗。该烧瓶在水浴中冷却。向该烧瓶中加入发烟硫酸 (20% SO_3 含量) [345g,0.86 摩尔 SO_3 ,奥德里奇] 和溴 [34.6g,0.216 摩尔,奥德里奇]。向该加料漏斗中加入 $C_6F_{13}CH=CH_2$ [150g,0.433 摩尔,阿法埃莎公司],其经两个小时的时间被加入酸溶液。无显明放热。反应混合物在环境温度下搅拌 16 小时。将水 [125g] 放入该分液漏斗并且经约两个小时的时间极谨慎地添加。初始 5-10g 添加极其放热。一旦添加完成,一次添加更多水 [50g] 并且经 16 小时将反应混合物加热到 90℃。将二乙醚 [300mL] 加入反应混合物,并且两个相分离,较低相含有产物。用醚再次提取剩余水相 [150mL],分离较高的醚相并且与先前的较低相合并。醚层用 5 重量% 氢氧化钾水溶液洗涤,并且溶剂通过旋转蒸发被去除以提供 112g 的白色结晶固体,其为约 72% 的 $C_6F_{13}CHBrCH_2OH$ 、8% 的 $C_6F_{13}CHBrCH_2Br$ 和 19% 的 $[C_6F_{13}CHBrCH_2O]SO_2$ 。该固体被蒸馏并且收集 (36g) 沸腾范围 68-74℃ / 6 托的馏份,发现其为 90.7% 的所需溴醇和 9.3% 的二溴化物。

[0157] 溴醇混合物随后被放入配备有水冷凝器和热电偶的 250mL 的磁力搅拌的圆底烧瓶,以及放入溶解于 5g 水的四丁基铵溴化物 [1.5g,0.005 摩尔,奥德里奇] 和溶解于 15g 水的 8.2g 氢氧化钠 [0.2 摩尔] 的溶液。在一个小时剧烈搅拌之后,通过气液色谱法分析反应混合物,其显示溴醇到环氧化物的约 40% 的转化率。该反应搅拌额外 5 小时。分离较低的水相并且剩余醚相用通过向 50mL 的水添加几滴 2N 水性 HCl 而制备的稀释水性盐酸洗涤一次,在硫酸镁上干燥并且蒸馏以提供 98.3% 纯度 [b. p. =144℃] 的产物环氧化物 (12g) $C_6F_{13}CH(O)CH_2$ 和 1.5% 的溴烯烃 $C_6F_{13}CBr=CH_2$ 。通过 GCMS、H-1 和 F-19NMR 确认产物结构。

[0158] 表 2 全氟环氧乙烷的溶解度性质

[0159]

材料	c-C6 环氧 乙烷	C6 环氧 乙烷	C9 环氧 乙烷	PF-5060DL	NOVEC 7100	VERTREL XF
润滑剂						
Z-DOL	>10%	>10%	>10%	>10%	>10%	>10%
A20H	>10%	>10%	>10%	>10%	>10%	
Z-Tetraol	1.5%	<0.4%	0.1-0.4%	<0.1%	<0.1%	>10%

[0160]

ZT3300	>10%	1-2%	1-2%	0.55%	>10%	
ZT4000	>10%	<1%	<1%	0.25%	3.2-3.4%	
ZT5600	>10%	<1%	1.0-2.5%	0.65%	<10%	
添加剂						
X-1P	<0.7%	<0.5%	< 0.5	0.04%	>10%	>10%
杂质						
DOP	<0.6%	<0.9%	< 1.1%	<0.005%	5.1%	>30%

[0161] 表 3 氟代环氧乙烷的溶解度性质

[0162]

材料	C ₄ F ₉ CH(O)CH ₂	C ₆ F ₁₃ CH(O)CH ₂
润滑剂		
Z-DOL	> 10%	> 10%
A20H	> 10%	> 10%
Z-Tetraol	> 10%	0.7-1.0%

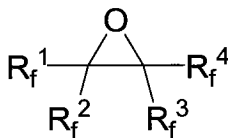
[0163] 用以下实施例来说明本发明：

[0164] 1. 一种润滑剂组合物，其包含沸点 $\geq 20^{\circ}\text{C}$ 的 C₄ 至 C₁₅ 氟代环氧乙烷流体，和可溶解或可分散于其中的润滑剂。

[0165] 2. 根据实施例 1 所述的润滑剂组合物，其中所述氟代环氧乙烷为全氟环氧乙烷。

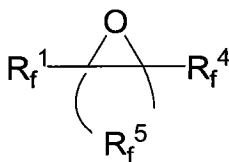
[0166] 3. 根据实施例 1 所述的润滑剂组合物，其包含具有下式的氟代环氧乙烷：

[0167]

[0168] 其中 R_f¹、R_f²、R_f³ 和 R_f⁴ 中的每一个选自氢原子、氟原子或氟代烷基，所述氟代环氧乙烷的碳原子总数为 4 至 15，所述 R_f 基团中的任意两个可结合在一起而形成全氟环烷基环。[0169] 4. 根据实施例 2 所述的润滑剂组合物，其中所述全氟环氧乙烷为 C₅ 至 C₉ 全氟环氧乙烷。

[0170] 5. 根据实施例 2 所述的润滑剂组合物，其包含具有下式的全氟环氧乙烷

[0171]



[0172] 其中 R_f^1 和 R_f^4 中的每一个选自氢原子、氟原子或氟代烷基, R_f^5 为具有 2 至 5 个碳原子的氟代亚烷基, 并且所述碳原子总数为 4 至 15。

[0173] 6. 根据实施例 1-5 中任一项所述的润滑剂组合物, 其中所述氟代环氧乙烷具有小于 10,000 的全球变暖潜力。

[0174] 7. 根据实施例 1 所述的润滑剂组合物, 其中所述氟代环氧乙烷选自 2,3-二氟-2-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基-乙基)-3-三氟甲基-环氧乙烷、2-氟-2-五氟乙基-3,3-双-三氟甲基-环氧乙烷、1,2,2,3,3,4,4,5,5,6-十氟-7-氧杂-双环[4.1.0]庚烷、2,3-二氟-2-三氟甲基-3-五氟乙基-环氧乙烷、2,3-二氟-2-九氟丁基-3-三氟甲基-环氧乙烷、2,3-二氟-2-七氟丙基-3-五氟乙基-环氧乙烷、2-氟-3-五氟乙基-2,3-双-三氟甲基-环氧乙烷、2,3-双-五氟乙基-2,3-双三氟甲基-环氧乙烷和 HFP 三聚体的环氧化物, 包括 2-五氟乙基-2-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基-乙基)-3,3-双-三氟甲基-环氧乙烷、2-氟-3,3-双-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基-乙基)-2-三氟甲基-环氧乙烷、2-氟-3-七氟丙基-2-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基-乙基)-3-三氟甲基-环氧乙烷和 2-(1,2,2,3,3,3-六氟-1-三氟甲基-丙基)-2,3,3-三-三氟甲基-环氧乙烷。

[0175] 8. 根据实施例 1 至 7 中任一项所述的润滑剂组合物, 其包含:

[0176] (a) 0.01 至 10 重量%的全氟聚醚润滑剂; 和

[0177] (b) 基于所述润滑剂组合物的重量计的 90 至约 99.99 的氟代环氧乙烷溶剂。

[0178] 9. 根据实施例 1 至 7 中任一项所述的润滑剂组合物, 其中所述氟代环氧乙烷具有小于约 150°C 的沸点。

[0179] 10. 根据实施例 1 至 9 中任一项所述的润滑剂组合物, 其中高达 50 重量%的所述氟代环氧乙烷溶剂由共溶剂替换, 所述共溶剂选自氢氟烃、氢氯氟烃、全氟化碳、全氟聚醚、氢氟醚、氢氯氟醚、氢氟聚醚、氟化芳族化合物、氯氟烃、溴氟烃、溴氯氟烃、氢溴烃、碘氟烃、氢溴氟烃、氟化酮以及它们的混合物。

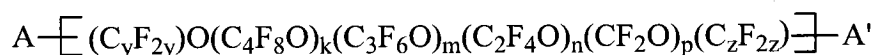
[0180] 11. 根据实施例 10 所述的润滑剂组合物, 其中所述共溶剂具有 5 至 10 个碳原子。

[0181] 12. 根据实施例 1 至 11 中任一项所述的润滑剂组合物, 还包括 0.1 至 1,000ppm 的添加剂。

[0182] 13. 根据实施例 12 所述的润滑剂组合物, 其中所述添加剂为环状磷腈化合物。

[0183] 14. 根据实施例 1 至 13 中任一项所述的润滑剂组合物, 其中所述全氟聚醚润滑剂包括由下式表示的全氟聚醚化合物:

[0184]



[0185] 其中:

[0186] (a) y 为 0 至约 20 的整数;

[0187] (b) z 为 0 至约 20 的整数;

[0188] (c) k、m、n 和 p 为 0 至约 200 的独立整数, 其中 k、m、n 和 p 的总和范围为 2 至约 200; 和

[0189] (d) 所述 A 和 A' 端基是独立地选择的单价有机部分。

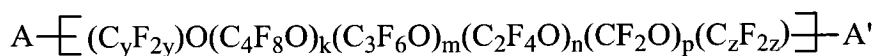
[0190] 15. 根据实施例 14 所述的润滑剂组合物, 其中所述 A 和 A' 端基中至少一个为含

氢单价有机部分。

[0191] 16. 一种润滑剂组合物,其包括:

[0192] (a) 约 0.01 至 10 重量%的具有下式的全氟聚醚润滑剂:

[0193]



[0194] 其中:

[0195] (i) y 为 0 至约 20 的整数;

[0196] (ii) z 为 0 至约 20 的整数;

[0197] (iii) k、m、n 和 p 为 0 至约 200 的独立整数,其中 k、m、n 和 p 的总和范围为 2 至约 200 ;和

[0198] (iv) 所述 A 和 A' 端基是独立地选择的单价有机部分 ;和

[0199] (b) 基于所述润滑剂组合物的重量计的约 90 至约 99.99 重量%的氟代环氧乙烷溶剂,其中所述氟代环氧乙烷溶剂具有 4 至 10 个碳原子,和不小于 20°C 的沸点。

[0200] 17. 一种润滑基底的方法,包括:

[0201] (a) 向基底施用根据实施例 1 至 16 中任一项所述的润滑剂组合物的涂层 ;和

[0202] (b) 从所述涂层上移除所述氟代环氧乙烷。

[0203] 18. 根据实施例 17 所述的方法,其中所述基底为磁介质。