



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101679548 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 18

(21) 申请号 200880019142. 5

(22) 申请日 2008. 06. 05

(30) 优先权数据

60/942, 397 2007. 06. 06 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 12. 07

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/065885 2008. 06. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02008/154279 EN 2008. 12. 18

(73) 专利权人 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

史蒂文·J·马丁

马克·J·佩莱里特

凯坦·P·亚里瓦拉

格利高里·D·克拉克

亚松·T·彼得林

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郇春艳 樊卫民

(51) Int. Cl.

C08F 8/40 (2006. 01)

C08F 20/22 (2006. 01)

C08F 220/22 (2006. 01)

C08F 220/24 (2006. 01)

C08F 228/02 (2006. 01)

C08J 3/09 (2006. 01)

C09D 133/16 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2006-276817 A, 2006. 10. 12, 说明书全文.

CN 1894351 A, 2007. 01. 10, 说明书全文.

JP 特开 2006-251642 A, 2006. 09. 21, 说明书全文.

审查员 石浩

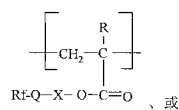
权利要求书 5 页 说明书 23 页

(54) 发明名称

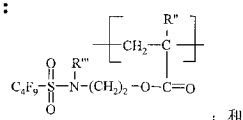
氟化组合物以及由其制备的表面处理剂

(57) 摘要

一种组合物, 包含至少一种由下式 (A) 或下



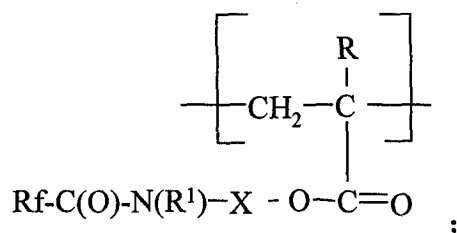
式 (B) 表示的第一二价单元:



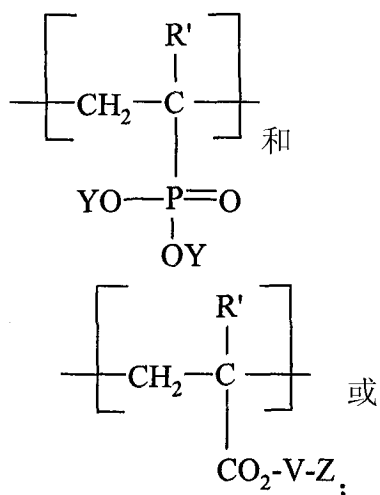
至少一种第二二价单元, 所述第二二价单元包含 Z 侧基, 或一价单元, 所述一价单元包含硫醚键和 Z 端基, 其中每个 Z 基团独立地选自 $-\text{P}(\text{O})(\text{OY})_2$ 和 $-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OY})_2$ 。Rf 是全氟聚醚基团。Q 选自键、 $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^1)-$ 和 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 。R''、R'''、R 和 R¹ 各自独立地选自氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基。X 选自亚烷基、芳基亚烷基和烷基亚芳基, 其中亚烷基、芳基亚烷基和烷基亚芳基各自任选被至少一个醚键中断。Y 选自氢、烷基、三烷基甲硅烷基

和抗衡阳离子。提供了用这些组合物处理表面的方法和具有与这些组合物接触的表面的制品。还提供了制备这些组合物的方法。

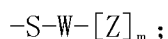
1. 一种组合物, 包含至少一种由下式表示的第一二价单元:



和至少一种由选自下列的通式表示的第二二价单元:



由下式表示的一价单元:



其中

每个 Rf 独立地是全氟聚醚基团;

每个 Z 基团独立地选自 $-\text{P}(\text{O})(\text{OY})_2$ 和 $-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OY})_2$;

R 和 R' 各自独立地选自氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基;

每个 X 独立地选自亚烷基、芳基亚烷基和烷基亚芳基, 其中亚烷基、芳基亚烷基和烷基亚芳基各自任选被至少一个醚键中断;

每个 Y 独立地选自氢、烷基、三烷基甲硅烷基和抗衡阳离子;

R' 独立地选自氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基;

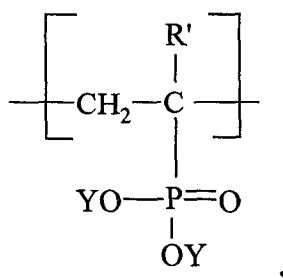
V 是任选被至少一个醚键或胺键中断的亚烷基;

W 是选自亚烷基、芳基亚烷基和亚芳基的二价或三价连接基, 其中亚烷基任选被至少一个醚键、酯键或酰胺键中断; 并且

m 为 1 或 2。

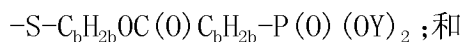
2. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述全氟聚醚基团的数均分子量在 750 克每摩尔至 5000 克每摩尔的范围内。

3. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中每种第二二价单元由下式表示:



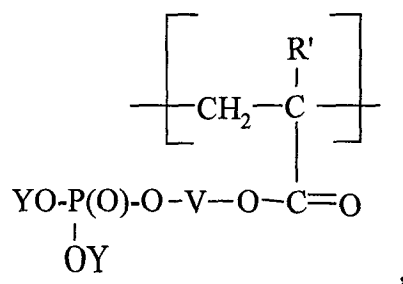
其中 R' 选自氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基。

4. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述一价单元由选自下列的通式表示:



其中每个 b 独立地是 1 至 5 的整数。

5. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中每种第二二价单元由下式表示:



其中

V 是任选被至少一个醚键或胺键中断的亚烷基; 并且

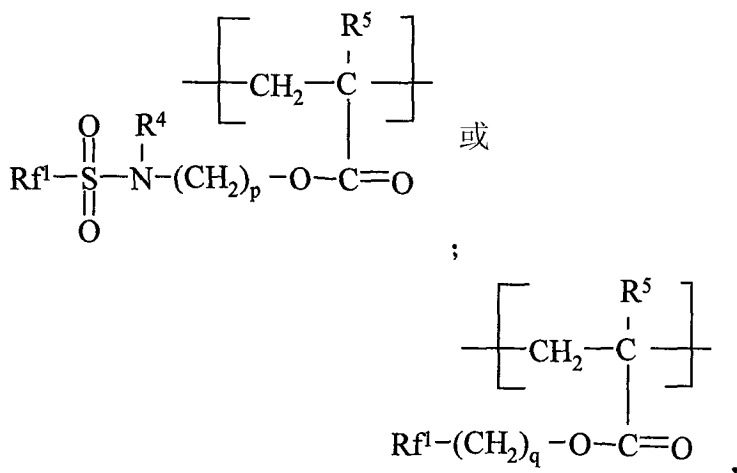
R' 选自氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基。

6. 根据权利要求 1 所述的组合物, 还包含选自 $-\text{S}-\text{C}_t\text{H}_{2t+1}$ 和 $-\text{S}-\text{C}_r\text{H}_{2r}-\text{A}$ 的一价单元, 其中 t 是值为 4 至 22 的整数;

r 是值为 2 至 10 的整数; 并且

A 选自 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOY}^2$ 和 $-\text{SO}_3\text{Y}^2$, 其中 Y^2 选自氢、烷基和抗衡阳离子。

7. 根据权利要求 1 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 Rf^1 独立地是具有 3 至 12 个碳原子的全氟烷基;

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;

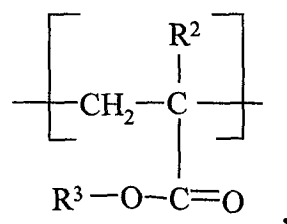
每个 p 独立地是值为 2 至 11 的整数；

每个 q 独立地是值为 1 至 20 的整数。

8. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中 Rf 选自 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-$ 、 $C_3F_7O(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2-$ 和 $CF_3O(C_2F_4O)_nCF_2-$ ，其中 n 的平均值在 3 至 50 的范围内。

9. 根据权利要求 8 所述的组合物，其中 Rf 是 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-$ ，其中 n 的平均值在 4 至 7 的范围内。

10. 根据前述权利要求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

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。

11. 一种制剂，包含根据权利要求 1-9 中任一项所述的组合物和溶剂，其中所述溶剂包含至少一种低级醇或氢氟醚。

12. 一种制剂，包含根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的组合物和水。

13. 根据权利要求 12 所述的制剂，还包含至少一种非离子表面活性剂或阴离子表面活性剂。

14. 一种处理表面的方法，所述方法包括使所述表面与根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的组合物接触。

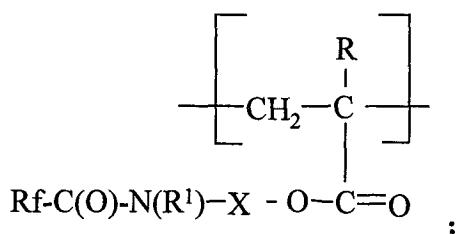
15. 根据权利要求 14 所述的方法，其中所述表面包括金属、金属氧化物、陶瓷、天然石料或水泥基表面中的至少一种。

16. 根据权利要求 14 所述的方法，其中所述表面包括铬或氧化铬中的至少一种。

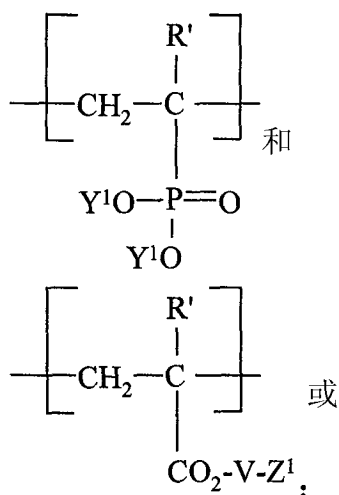
17. 根据权利要求 14 所述的方法，其中所述表面包括不锈钢。

18. 根据权利要求 14 所述的方法，其中所述表面位于龙头、龙头把手、槽、炉具、抽油烟机、台面、地板或墙壁覆盖材料中的至少一种之上。

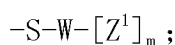
19. 一种具有表面的制品，其中所述表面的至少一部分与组合物接触，所述组合物包含至少一种由下式表示的第一二价单元：



和至少一种由选自下列的通式表示的第二二价单元，



由下式表示的一价单元：



其中

每个 Z^1 基团独立地选自 $-\text{P}(\text{O})(\text{OY}^1)_2$ 和 $-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OY}^1)_2$ ；

每个 Rf 独立地是全氟聚醚基团；

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；

每个 X 独立地选自亚烷基、芳基亚烷基和烷基亚芳基，其中亚烷基、芳基亚烷基和烷基亚芳基各自任选被至少一个醚键中断；

每个 Y^1 独立地选自氢、烷基、抗衡阳离子和结合至所述表面的键；

R' 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；

W 是选自亚烷基、芳基亚烷基和亚芳基的二价或三价连接基，其中亚烷基任选被至少一个醚键、酯键或酰胺键中断；并且

m 为 1 或 2。

20. 根据权利要求 19 所述的制品，其中所述表面包括金属、金属氧化物、陶瓷、天然石料或水泥基表面中的至少一种。

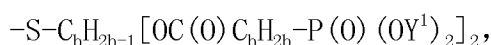
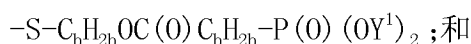
21. 根据权利要求 19 所述的制品，其中所述表面包括金属或金属氧化物中的至少一种，并且其中所述化合物形成所述表面上的至少一部分单层。

22. 根据权利要求 19 所述的制品，其中所述表面包括铬或氧化铬中的至少一种。

23. 根据权利要求 19 所述的制品，其中所述制品是龙头、龙头把手、槽、炉具、抽油烟机、台面、地板或墙壁覆盖材料中的至少一种。

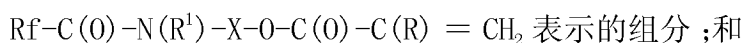
24. 根据权利要求 19 所述的制品，其中所述制品的表面包括不锈钢。

25. 根据权利要求 19-24 任一项所述的制品，其中所述一价单元由选自下列的通式表示：



其中每个 b 独立地是 1 至 5 的整数。

26. 一种制备组合物的方法，所述方法包括使组分反应，所述组分包括至少一种由式：



至少一种由式：

$(YO)_2-P(O)-C(R') = CH_2$ 或

$(YO)_2-P(O)-O-V-O-C(O)-C(R') = CH_2$ 表示的组分；

其中

每个 Rf 独立地是全氟聚醚基团；

R、R' 和 R¹ 各自独立地选自氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基；

每个 X 独立地选自亚烷基、芳基亚烷基和烷基亚芳基，其中亚烷基、芳基亚烷基和烷基亚芳基各自任选被至少一个醚键中断；

每个 V 独立地是任选被有至少一个醚键或胺键中断的亚烷基；并且

每个 Y 独立地选自氢、烷基、三烷基甲硅烷基和抗衡阳离子。

27. 根据权利要求 26 所述的方法，其中反应是在包含水的介质中进行。

28. 根据权利要求 27 所述的方法，其中所述介质还包含乳化剂。

氟化组合物以及由其制备的表面处理剂

背景技术

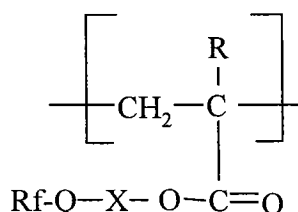
[0001] 含氟化合物已经被用于给多种材料（如陶瓷、织物和多孔石料）提供诸如疏水性、亲油性和耐污性之类的性质。可影响的具体性质取决于（例如）含氟化合物的具体组成和用含氟化合物处理的具体材料。

[0002] 传统上，许多广泛使用的含氟化合物处理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化合物的行业趋势，这导致了对新型氟化表面处理剂的需求。

发明内容

[0003] 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：

[0004]



[0005] 表示的第一二价单元；和至少一种

[0006] 包含 Z 侧基的第二二价单元；或

[0007] 包含硫醚键和至少一个 Z 端基的一价单元，其中每个 Z 基团独立地选自 $-\text{P}(\text{O})(\text{OY})_2$ 和 $-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OY})_2$ ；

[0008] 其中

[0009] 每个 Rf 独立地是全氟聚醚基团；

[0010] 每个 Q 独立地选自键、 $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^1)-$ 和 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ ；

[0011] 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；

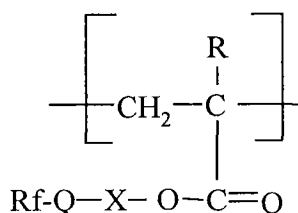
[0012] 每个 X 独立地选自亚烷基、芳基亚烷基和烷基亚芳基，其中亚烷基、芳基亚烷基和烷基亚芳基各自任选被至少一个醚键中断；并且

[0013] 每个 Y 独立地选自氢、烷基、三烷基甲硅烷基和抗衡阳离子。

[0014] 在另一方面，本发明提供处理表面的方法，该方法包括用据本发明的组合物接触表面。

[0015] 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组合物接触，该组合物包含至少一种由式：

[0016]



[0017] 表示的第一二价单元 ;和至少一种

[0018] 包含 Z^1 侧基的第二二价单元 ;或

[0019] 包含硫醚键和至少一个 Z^1 端基的一价单元,其中每个 Z^1 基团独立地选自 $-P(O)(OY^1)_2$ 和 $-O-P(O)(OY^1)_2$;

[0020] 其中

[0021] 每个 R_f 独立地是全氟聚醚基团 ;

[0022] 每个 Q 独立地选自键、 $-C(O)-N(R^1)-$ 和 $-C(O)-O-$;

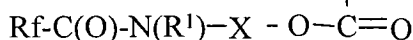
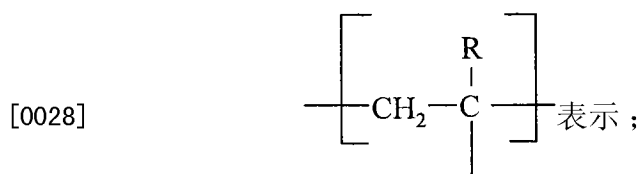
[0023] R 和 R^1 各自独立地选自氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基 ;

[0024] 每个 X 独立地选自亚烷基、芳基亚烷基和烷基亚芳基,其中亚烷基、芳基亚烷基和烷基亚芳基各自任选被至少一个醚键中断 ;并且

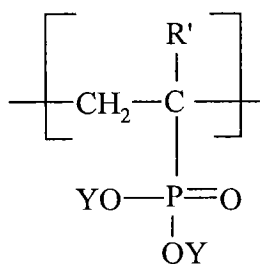
[0025] 每个 Y^1 独立地选自氢、烷基、抗衡阳离子和结合至所述表面的键。

[0026] 在上述方面的一些实施例中,所述表面包括金属、金属氧化物、陶瓷(即玻璃、结晶陶瓷、玻璃陶瓷以及它们的组合)、天然石料或水泥基表面(如水泥浆、混凝土和工程石料)中的至少一种。在上述方面的一些实施例中,所述表面龙头、龙头把手、槽、炉具、抽油烟机、台面、地板或墙壁覆盖材料中的至少一种之上。

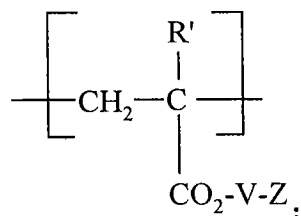
[0027] 在上述方面的一些实施例中,每种第一二价单元由式 :



[0029] 第二二价单元由选自下列的通式表示 :



[0030] 和 并且



[0031] 包含硫醚键和至少一个 Z 端基的一价单元由下式表示 :

[0032] $-\text{S-W}-[\text{Z}]_m$;

[0033] 其中

[0034] R' 独立地选自氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基 ;

[0035] V 是任选被至少一个醚键或胺键中断的亚烷基 ;

[0036] W 是选自亚烷基、芳基亚烷基和亚芳基的二价或三价连接基,其中亚烷基任选被至少一个醚键、酯键或酰胺键中断;

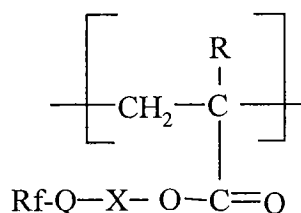
[0037] 其中每个 Z 基团独立地选自 $-P(O)(OY)_2$ 和 $-O-P(O)(OY)_2$;

[0038] 每个 Y 独立地选自氢、烷基、三烷基甲硅烷基和抗衡阳离子。

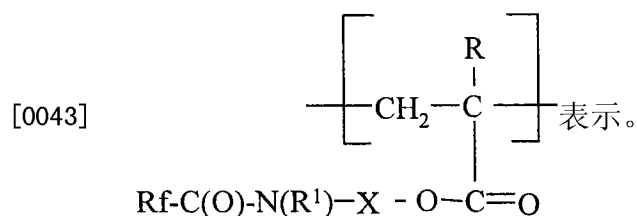
[0039] m 为 1 或 2。

[0040] 根据本发明的组合物包括包含一种(在一些实施例中,包含 2、3、4、5、6、7、8、9、10、20、30、40、50 或更多种)二价单元,该二价单元由式:

[0041]



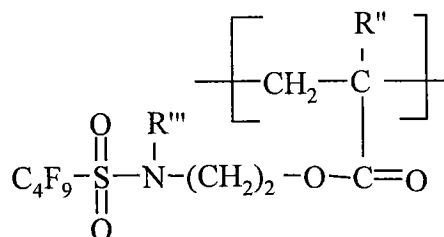
[0042] 表示,或者在一些实施例中,由式:



[0044] 在一些实施例中,根据本发明的组合物包含一种(在一些实施例中,包含 2、3、4、5、6、7、8、9、10、20、30、40、50 或更多种)二价单元,该二价单元包含 Z 侧基。

[0045] 在另一方面,本发明提供了一种组合物,该组合物包含由式:

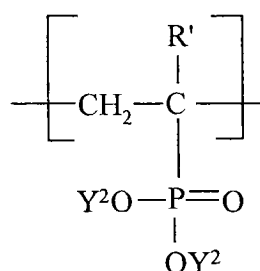
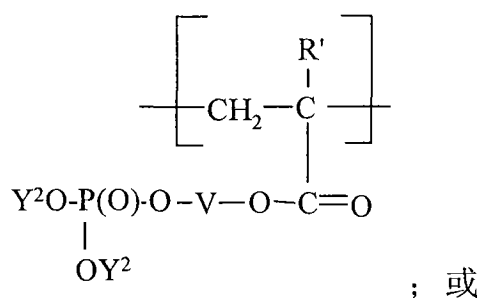
[0046]



[0047] 表示的第 - 二价单元;和

[0048] 至少一种由式:

[0049]



[0050] 表示的第二二价单元 ; 以及

[0051] 选自 $-\text{S}-\text{C}_t\text{H}_{2t+1}$ 和 $-\text{S}-\text{C}_r\text{H}_{2r}-\text{A}$ 的一价单元 ; 或

[0052] 由选自下列的通式表示的一价单元 :

[0053] $-\text{S}-\text{C}_b\text{H}_{2b}\text{OC}(\text{O})\text{C}_b\text{H}_{2b}-\text{P}(\text{O})(\text{OY}^2)_2$; 和

[0054] $-\text{S}-\text{C}_b\text{H}_{2b-1}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_b\text{H}_{2b}-\text{P}(\text{O})(\text{OY}^2)_2]_2$,

[0055] 其中

[0056] R' 、 R'' 和 R''' 各自独立地是氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基 ;

[0057] V 是任选被至少一个醚键或胺键中断的亚烷基 ;

[0058] t 是值为 4 至 22 的整数 ;

[0059] r 是值为 2 至 10 的整数 ;

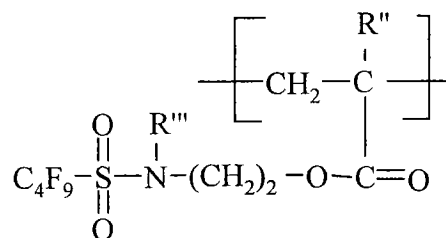
[0060] A 选自 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOY}^2$ 和 $-\text{SO}_3\text{Y}^2$;

[0061] 每个 Y^2 独立地选自氢、烷基和抗衡阳离子 ; 并且

[0062] 每个 b 独立地是 1 至 5 (在一些实施例中, 是 2 至 3) 的整数。

[0063] 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组合物接触, 该组合物包含由式 :

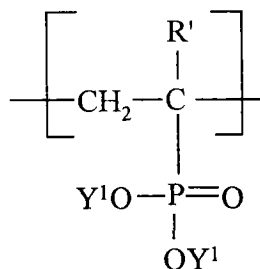
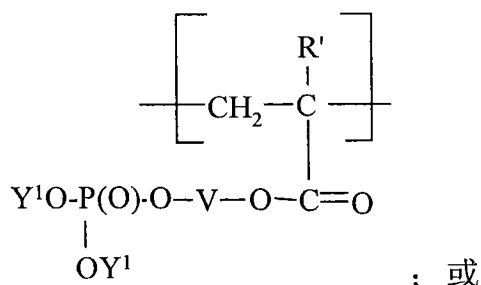
[0064]



[0065] 表示的第一二价单元 ; 和

[0066] 至少一种由式 :

[0067]



[0068] 表示的第二二价单元 ; 以及

[0069] 选自 $-\text{S}-\text{C}_t\text{H}_{2t+1}$ 和 $-\text{S}-\text{C}_r\text{H}_{2r}-\text{A}$ 的一价单元 ; 或

[0070] 由选自下列的通式表示的一价单元 :

[0071] $-\text{S}-\text{C}_b\text{H}_{2b}\text{OC}(\text{O})\text{C}_b\text{H}_{2b}-\text{P}(\text{O})(\text{OY}^1)_2$; 和

[0072] $-\text{S}-\text{C}_b\text{H}_{2b-1}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_b\text{H}_{2b}-\text{P}(\text{O})(\text{OY}^1)_2]_2$,

[0073] 其中

[0074] R' 、 R'' 和 R' " 各自独立地是氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基 ;

[0075] V 是任选被至少一个醚键或胺键中断的亚烷基 ;

[0076] t 是值为 4 至 22 的整数 ;

[0077] r 是值为 2 至 10 的整数 ;

[0078] A 选自 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOY}^1$ 和 $-\text{SO}_3\text{Y}^1$;

[0079] 每个 Y^1 独立地选自氢、烷基、抗衡阳离子和结合至所述表面的键 ; 并且

[0080] 每个 b 独立地是 1 至 5 (在一些实施例中, 是 2 至 3) 的整数。

[0081] 根据本发明的组合物通常给多种表面提供排斥性质并改善清洁这些表面的能力。例如, 根据本发明的组合物可用于金属表面以提供耐用处理, 该处理使得能用擦拭物除去水性沉积物 (如矿物沉积物) 而无须用力擦洗和侵蚀性的酸性清洁剂。在另一个实例中, 根据本发明的组合物通常赋予水泥基底 (如水泥浆) 去污性质。

[0082] 在另一方面, 本发明提供了制备组合物的方法, 该方法包括使组分反应, 所述组分包含至少一种由式 :

[0083] $\text{Rf}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^1)-\text{X}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R})=\text{CH}_2$

[0084] 表示的组分 ; 和至少一种由式 :

[0085] $(\text{YO})_2-\text{P}(\text{O})-\text{C}(\text{R}')=\text{CH}_2$ 或

[0086] $(\text{YO})_2-\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{V}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}')=\text{CH}_2$

[0087] 表示的组分 ;

[0088] 其中

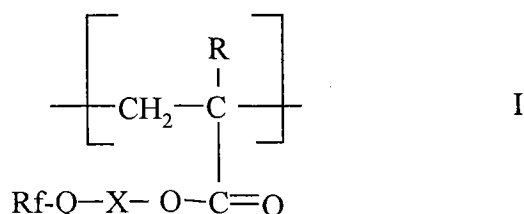
[0089] 每个 Rf 独立地是全氟聚醚基团 ;

- [0090] R、R' 和 R¹ 各自独立地选自氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基；
- [0091] 每个 V 独立地是任选被至少一个醚键或胺键中断的亚烷基；并且
- [0092] 每个 Y 独立地选自氢、烷基、三烷基甲硅烷基和抗衡阳离子。
- [0093] 在本申请中：
- [0094] 术语“一个”、“一种”和“所述”与“至少一种”可互换使用。
- [0095] 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 25、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。
- [0096] “亚烷基”是如上定义的“烷基”的二价形式。
- [0097] “芳基亚烷基”指芳基连接的“亚烷基”。
- [0098] 如本文所用的，术语“芳基”包括芳族碳环或环体系，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、茚基以及呋喃基、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。
- [0099] “亚芳基”是如上定义的“芳基”的二价形式。
- [0100] “烷基亚芳基”指连接烷基的“亚芳基”。
- [0101] 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

[0102] 在一些实施例中，根据本发明的和 / 或可用于实践本发明的组合物包含至少一种由式 I 表示的第一二价单元：

[0103]



[0104] Rf 是全氟聚醚基团。术语“全氟聚醚”指具有至少 10 个（在一些实施例中，具有至少 11、12、13、14、15、16、17、18、19 或甚至 20 个）碳原子和至少 3 个（在一些实施例中，具有至少 4、5、6、7 或甚至 8 个）醚键的化合物或基团，其中碳原子上的氢原子为氟原子所取代。在一些实施例中，Rf 具有最多 100、110、120、130、140、150 或甚至 160 个碳原子和最多 25、30、35、40、45、50、55 或甚至 60 个醚键。

[0105] 由式 I 表示的组合物可包含一个全氟聚醚基团或全氟聚醚基团的混合物。通常，该组合物将包含全氟聚醚基团的混合物。

[0106] 在一些实施例中，Rf 由式 R_f^a-O-(R_f^b-O)_z(R_f^c)- 表示，其中 R_f^a 是具有 1 至 10 个（在一些实施例中，1 至 6 个、1 至 4 个、2 至 4 个或 3 个）碳原子的全氟烷基；每个 R_f^b 独立地是具有 1 至 4 个（即 1、2、3 或 4 个）碳原子的全氟亚烷基；R_f^c 是具有 1 至 6 个（在一些实施例中，1 至 4 个或 2 至 4 个）碳原子的全氟亚烷基；并且 z 是 2 至 50（在一些实施例中，2 至 25、2 至 20、3 至 20、3 至 15、5 至 15、6 至 10 或 6 至 8）的整数。

[0107] 代表性的 R_f^a 基团包括 CF₃-、CF₃CF₂-、CF₃CF₂CF₂-、CF₃CF(CF₃)-、CF₃CF(CF₃)CF₂-、

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 。在一些实施例中, R_f^a 是 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 。代表性的 R_f^b 基团包括 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 和 $-\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 。代表性的 R_f^c 基团包括 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 和 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 。在一些实施例中, R_f^c 是 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 。

[0108] 在一些实施例中, $(\text{R}_f^b-\text{O})_z$ 由 $-\text{[CF}_2\text{O]}_i\text{[CF}_2\text{CF}_2\text{O]}_j-$ 、 $-\text{[CF}_2\text{O]}_i\text{[CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O]}_j-$ 、 $-\text{[CF}_2\text{O]}_i\text{[CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O]}_j-$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF}_2\text{O]}_i\text{[CF}_2\text{O]}_j-$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF}_2\text{O]}_i\text{[CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O]}_j-$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF}_2\text{O]}_i\text{[CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O]}_j-$ 、 $-\text{[CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O]}_i\text{[CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O]}_j-$ 和 $[\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}]_i[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_j-$ 表示, 其中 $i+j$ 是至少为 3 (在一些实施例中, 至少为 4、5 或 6) 的整数。

[0109] 在一些实施例中, R_f 选自 $:\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 和 $\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_n\text{CF}_2-$, 其中 n 的平均值在 3 至 50 (在一些实施例中, 为 3 至 25、3 至 15、3 至 10、4 至 10 或甚至 4 至 7) 的范围内。在这些实施例的某些中, R_f 是 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)-$, 其中 n 的平均值在 4 至 7 的范围内。在一些实施例中, R_f 选自 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_x(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_y\text{CF}_2-$ 和 $\text{F}(\text{CF}_2)_3-\text{O}-(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})_z(\text{CF}_2)_3-$, 其中 x 、 y 和 z 各自独立地具有范围为 3 至 50 (在一些实施例中, 为 3 至 25、3 至 15、3 至 10 或甚至 4 至 10) 的平均值。

[0110] 在一些实施例中, R_f 的数均分子量为至少 500 克 (在一些实施例中, 为至少 750 或甚至 1000 克) 每摩尔。在一些实施例中, R_f 的数均分子量为最多 6000 克 (在一些实施例中, 为 5000 或甚至 4000 克) 每摩尔。在一些实施例中, R_f 的数均分子量范围为 750 克每摩尔至 5000 克每摩尔。

[0111] 在式 I 表示的二价单元中, Q 选自化学键、 $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^1)-$ 和 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$, 其中 R^1 是氢或 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, Q 是 $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^1)-$ 。在一些实施例中, R^1 是氢或甲基。在一些实施例中, R^1 是氢。对于其中 Q 是 $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^1)-$ 的本文所公开的实施例, 该组合物比其中 Q 是 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 的实施例水解稳定性更高。

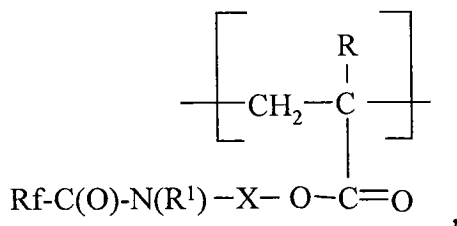
[0112] R 是氢或具有 1 至 4 个碳原子的烷基 (如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或仲丁基)。在一些实施例中, R 是氢或甲基。

[0113] X 选自亚烷基、芳基亚烷基和烷基亚芳基, 其中亚烷基、芳基亚烷基和烷基亚芳基各自任选被至少一个醚键中断。在一些实施例中, X 为亚烷基。在一些实施例中, X 为亚乙基。在一些实施例中, X 为亚甲基。

[0114] 在根据本发明的组合物中, 当存在多于一种由式 I 表示的第一二价单元时, 独立地选择各 R_f 、 Q 、 R 、 R^1 和 X 基团。

[0115] 在一些实施例中, 由式 I 表示的第一二价单元由下式表示:

[0116]



[0117] 其中 R_f 、 R 、 R^1 和 X 是如上所定义的。

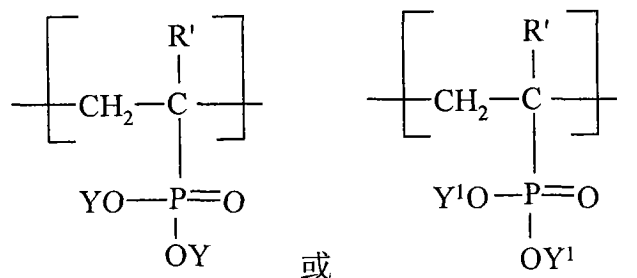
[0118] 在一些实施例中, 根据本发明的组合物包含第二二价单元, 该单元包含 Z 侧基, 其

中 Z 选自 $-P(O)(OY)_2$ 和 $-O-P(O)(OY)_2$ 。在一些实施例中, Z 是 $-P(O)(OY)_2$, 并且在一些实施例中, Z 是 $-O-P(O)(OY)_2$ 。每个 Y 独立地选自氢、烷基、三烷基甲硅烷基和抗衡阳离子。在一些实施例中, 每个 Y 是氢, 而 Z 基团是膦酸基团或磷酸基团。在一些实施例中, 至少一个 Y 是烷基, 而 Z 基团是磷酸酯或膦酸酯。在一些实施例中, Y 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基。在一些实施例中, 至少一个 Y 是抗衡阳离子, 而 Z 基团是磷酸盐或膦酸盐。示例性的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 (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)。在一些实施例中, 至少一个 Y 为三烷基甲硅烷基 (在一些实施例中, 为三甲基甲硅烷基)。其他示例性三烷基甲硅烷基包括三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、异丙基二甲基甲硅烷基、苯基二甲基甲硅烷基和二叔丁基甲基甲硅烷基。

[0119] 在一些实施例中, 可用于实践本发明的组合物包含第二二价单元, 该二价单元包含 Z^1 侧基, 其中 Z^1 选自 $-P(O)(OY^1)_2$ 和 $-O-P(O)(OY^1)_2$ 。每个 Y^1 独立地选自氢、烷基、抗衡阳离子或与表面结合的化学键。每个 Y^1 独立地选自烷基、抗衡阳离子或与表面结合的化学键。在一些实施例中, Y^1 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基。在一些实施例中, Y^1 为氢。在一些实施例中, 至少一个 Y^1 是抗衡阳离子, 其中该抗衡阳离子可具有如上关于 Y 所限定的任何定义。在一些实施例中, Y^1 是与表面结合的化学键 (如, 共价键、氢键或离子键)。

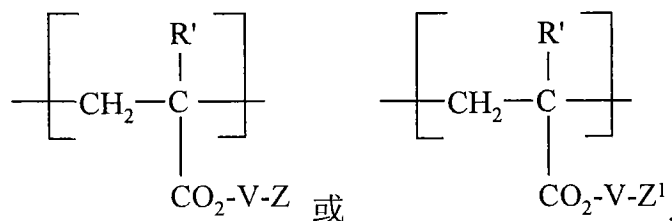
[0120] 在一些实施例中, 第二二价单元由下式表示:

[0121]



[0122] 其中, R' 选自氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基, 并且每个 Y 或 Y^1 独立地如上定义。在这些实施例的某些中, Y 是氢, 且 R' 是氢。在一些实施例中, 第二二价单元由下式表示:

[0123]



[0124] 其中 Z 是 $-P(O)(OY)_2$ 或 $-O-P(O)(OY)_2$ (在这些实施例的某些中, 是 $-O-P(O)(OY)_2$), Z^1 是 $-P(O)(OY^1)_2$ 或 $-O-P(O)(OY^1)_2$ (在一些实施例中, 为 $-O-P(O)(OY^1)_2$), 并且其中每个 Y 或 Y^1 独立地如上定义。V 是任选被至少一个醚键或胺键中断的亚烷基。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。 R' 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）。在这些实施例的某些中，R' 选自氢和甲基。

[0125] 在一些实施例中，根据本发明的和 / 或可用于实践本发明的组合物包含一价单元，该一价单元包含硫醚键和至少一个 Z 或 Z¹ 端基，其中 Z 选自 -P(O)(OY)₂ 和 -O-P(O)(OY)₂，并且其中 Z¹ 是 -P(O)(OY¹)₂ 或 -O-P(O)(OY¹)₂。在这些实施例的某些中，包含硫醚键和至少一个 Z 端基的一价单元由式 -S-W-[Z]_m 表示。在一些实施例中，包含硫醚键和至少一个 Z¹ 端基的一价单元由式 -S-W-[Z¹]_m 表示。W 是选自亚烷基、芳基亚烷基和亚芳基的二价或三价连接基，其中亚烷基任选被至少一个醚键、酯键或酰胺键中断，并且 m 是 1 或 2。在一些实施例中，W 是夹杂有至少一个酯键的亚烷基（如，直链或支链亚烷基）。在一些实施例中，如果存在包含硫醚键和至少一个 Z 端基的一价单元，则通常这些一价单元中仅一个存在于该组合物中。

[0126] 在一些实施例中，包含硫醚键和至少一个 Z 端基的一价单元由选自下列的通式表示：

[0127] -S-C_bH_{2b}OC(O)C_bH_{2b}-P(O)(OY)₂；和

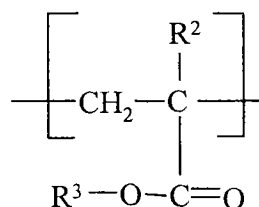
[0128] -S-C_bH_{2b-1}[OC(O)C_bH_{2b}-P(O)(OY)₂]₂，

[0129] 其中每个 b 独立地是 1 至 5（在一些实施例中，是 2 至 3）的整数。在一些实施例中，一价单元是 -S-C_bH_{2b}OC(O)C_bH_{2b}-P(O)(OY)₂，其中每个 b 独立地是 2 或 3。在一些实施例中，一价单元是 -S-C_bH_{2b-1}[OC(O)C_bH_{2b}-P(O)(OY)₂]₂，其中每个 b 独立地是 2 或 3。

[0130] 在一些实施例中，根据本发明的组合物可具有包含 Z 侧基的第二二价单元和包含 Z 端基的一价单元两者和 / 或可具有两种不同的第二二价单元。在这些实施例中，每个 Z、Y、V 和 R' 独立地选择。

[0131] 在一些实施例中，根据本发明的组合物包含至少一种由式：

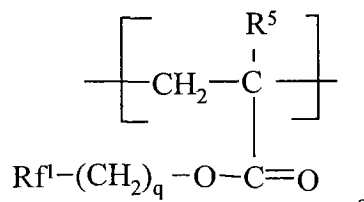
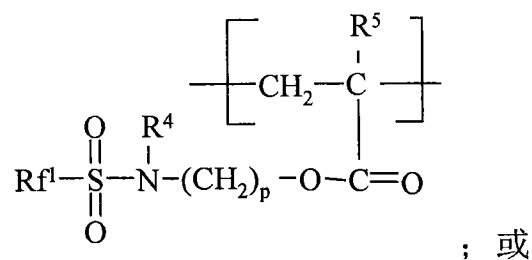
[0132]



[0133] 表示的二价单元，其中每个 R² 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 R³ 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，R² 选自氢和甲基。在一些实施例中，R³ 选自十六烷基和十八烷基。

[0134] 在一些实施例中，根据本发明的组合物还包含至少一种由下式表示的二价单元：

[0135]



[0136] 每个 Rf^1 独立地是具有 3 至 12 个（即 3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12 个）碳原子的全氟烷基。在一些实施例中，每个 Rf^1 独立地是具有 3 至 6 个碳原子的全氟烷基（如全氟正己基、全氟正戊基、全氟异戊基、全氟正丁基、全氟异丁基、全氟仲丁基、全氟叔丁基、全氟正丙基或全氟异丙基）。在一些实施例中， Rf^1 是全氟丁基（如全氟正丁基）。在一些实施例中， Rf^1 是全氟丙基（如全氟正丙基）。术语“全氟烷基”包括其中所有的 C-H 键均为 C-F 键所取代的烷基以及其中存在氢或氯原子代替氟原子，前提条件是对于每两个碳原子最多存在一个氢原子或氯原子的基团。在某些全氟烷基的实施例中，当存在至少一个氢或氯时，全氟烷基包括至少一个全氟甲基。

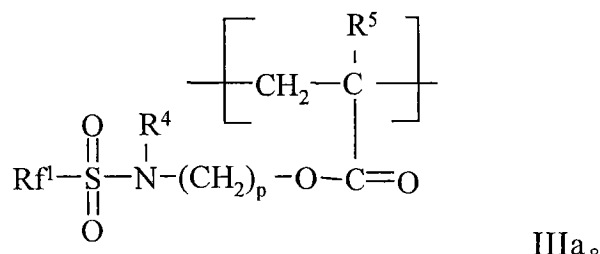
[0137] R^4 和 R^5 各自独立地是氢或具有 1 至 4 个碳原子的烷基（如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或仲丁基）。在一些实施例中， R^4 选自甲基和乙基。在一些实施例中， R^5 选自氢和甲基。

[0138] 每个 p 独立地是值为 2 至 11 的整数（即 2、3、4、5、6、7、8、9、10 或 11）。

[0139] 每个 q 独立地是值为 1 至 4 的整数（即 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19 或 20）。

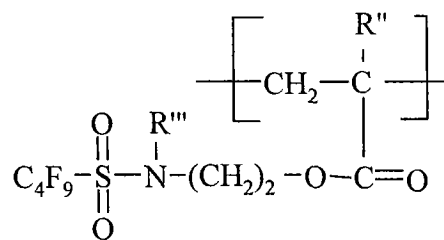
[0140] 在一些实施例中，根据本发明的组合物包含由式 I 表示的二价单元和由式 IIIa 表示的二价单元：

[0141]



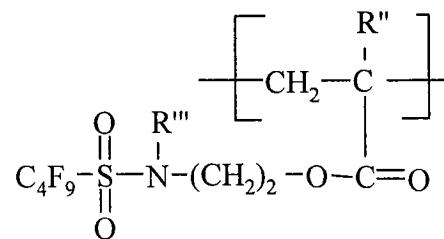
[0142] 由式 I 表示的二价单元与由式 IIIa 表示的二价单元的比率可以在 99 : 1 至 1 : 99（在一些实施例中，95 : 5 至 5 : 95、90 : 10 至 10 : 90、85 : 15 至 15 : 85、80 : 20 至 20 : 80、75 : 25 至 25 : 75 或 90 : 10 至 50 : 50）的范围内。在一些实施例中，根据本发明的组合物包含由式 IIIa 表示的二价单元并且无式 I 表示的二价单元。在一些实施例中，式 IIIa 表示的二价单元由下式表示：

[0143]



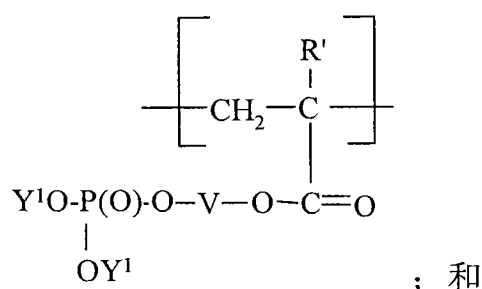
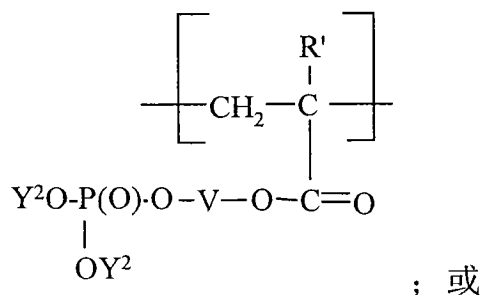
[0144] 在一些实施例中,其中根据本发明的和/或可用于实践本发明的组合物包含由下式表示的二价单元:

[0145]



[0146] R'' 和 R''' 各自独立地是氢或具有 1 至 4 个碳原子的烷基。在一些实施例中,每个 R'' 独立地是氢或甲基。在一些实施例中, R''' 是甲基或乙基。在一些实施例中,组合物包含由下式表示的第二二价单元

[0147]



[0148] 选自 $-\text{S}-\text{C}_t\text{H}_{2t+1}$ 和 $-\text{S}-\text{C}_r\text{H}_{2r}-\text{A}$ 的一价单元。在这些实施例中,V 是任选被至少一个醚键或胺键中断的亚烷基。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。 R' 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)。在这些实施例的某些中, R' 选自氢和甲基。 t 是值为 4 至 22(在一些实施例中,为 8 至 22 或甚至为 12 至 22)的整数。 r 是值为 2 至 10(在一些实施例中,为 2 至 6 或甚至为 2 至 4)的整数。在一些实施例中,A 选自 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOY}^2$ 和 $-\text{SO}_3\text{Y}^2$,其中每个 Y^2 独立地选自氢、烷基和抗衡阳离子(如上面关于 Y 的定义所描述的抗衡阳离子)。在一些实施例中, Y^2 是具有 1 至 4、4 至 22、8 至 22 或 12 至 22 个碳原子的烷基。在一些实

施例中, Y^2 为氢。在一些实施例中, A 选自 $-OH$ 、 $-COOY^1$ 和 $-SO_3Y^1$, 其中每个 Y^1 独立地选自氢、烷基、抗衡阳离子 (如上面关于 Y 的定义所描述的抗衡阳离子) 和与表面形成的化学键。在一些实施例中, Y^1 是具有 1 至 4、4 至 22、8 至 22 或 12 至 22 个碳原子的烷基。在一些实施例中, Y^1 为氢。在一些实施例中, 至少一个 Y^1 是抗衡阳离子, 其中该抗衡阳离子可具有如上关于 Y 所限定的任何定义。在一些实施例中, Y^1 是与表面形成的化学键 (如, 共价键、氢键或离子键)。

[0149] 在一些实施例中, 根据本发明的组合物包含至少一种由式 $-[CH_2-C(Cl_2)]-$ 或 $-[CH_2-CHCl]-$ 表示的二价单元。

[0150] 在一些实施例中, 根据本发明的组合物 (如包含由式 I 表示的二价单元的那些) 包含选自 $-S-C_tH_{2t+1}$ 和 $-S-C_rH_{2r-(s-1)}-(A)_s$ 的一价单元, 其中 t 是值为 4 至 22 的整数; r 是值为 2 至 10 (在一些实施例中, 为 2 至 6 或甚至 2 至 4) 的整数; s 是值为 1 至 4 的整数; A 选自 $-OH$ 、 $-COOY^2$ 和 $-SO_3Y^2$, 其中 Y^2 选自氢、烷基和抗衡阳离子 (如上面关于 Y 的定义所描述的抗衡阳离子)。在一些实施例中, Y^2 是具有 4 至 22、8 至 22 或 12 至 22 个碳原子的烷基。在一些实施例中, 根据本发明的组合物包含选自 $-S-C_tH_{2t+1}$ 和 $-S-C_rH_{2r}-A$ 的一价单元, 其中 t、r 和 A 如上所定义。在一些实施例中, 链终止基团是 $-S-C_tH_{2t+1}$, 其中 t 的值为 4 至 22 (在一些实施例中, 为 8 至 22, 或甚至为 12 至 22)。

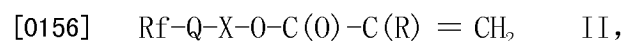
[0151] 在一些实施例中, 基于组合物的总重量, 由式 I 独立地表示的第一二价单元存在的范围为 25 至 99 (在一些实施例中, 为 35 至 99、50 至 99、60 至 98、75 至 97, 或甚至为 85 至 97) 重量百分比。

[0152] 在一些实施例中, 基于组合物的总重量, 第二二价单元存在的范围为 1 至 30 (在一些实施例中, 为 2 至 30、3 至 25, 或甚至为 3 至 15) 重量百分比。

[0153] 在根据本发明的组合物的一些实施例中, 存在的第一和第二二价基团以及任何其他二价单元无规连接。

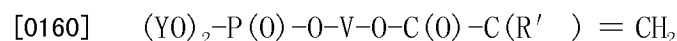
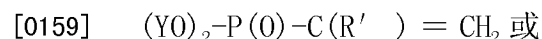
[0154] 根据本发明的组合物可 (例如) 通过在通常存在链转移剂和引发剂的情况下, 使含有至少第一和第二组分的混合物反应而制备。对于术语 “使... 反应”, 其意指形成包含至少一个因为第一和第二组分中的每一者而形成的可鉴别结构元素的组合物。依据反应的化学计量, 可以形成低聚物或聚合物。通常来说, 聚合物或低聚物具有分子量和组成的分布。

[0155] 在一些实施例中, 第一组分由下式 II 表示:



[0157] 其中 R_f 、Q、R 和 X 是如上关于由式 I 表示的二价单元所定义的。在一些实施例中, 式 II 化合物是 $R_f-C(O)-N(R^1)-X-O-C(O)-C(R)=CH_2$, 其中 R^1 是如上关于式 I 化合物所定义的。

[0158] 在一些实施例中, 第二组分包含至少一个可聚合的双键和 $-P(O)(OY)_2$ 或 $-O-P(O)(OY)_2$ 基团的至少一种, 其中每个 Y 独立地选自氢、烷基、三烷基甲硅烷基和抗衡阳离子。在一些实施例中, 第二组分是



[0161] 的至少一种; 其中每个 R' 独立地选自氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基, 并且每个

V 独立地是任选被至少一个醚键或胺键中断的亚烷基。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, R' 选自氢和甲基。这些式的某些第二组分可得自例如商业来源 (如乙烯基膦酸和甲基丙烯酸磷酸乙二醇酯) 或可用已知的合成方法制备。在一些实施例中, 第二组分是可以商品名 “MAXEMUL 6106” 和 “MAXEMUL 6112” 得自 Uniqema (New Castle, DE) 的含双键的磷酸酯。

[0162] 在一些实施例中, 可使用多于一种式 II 的第一组分和 / 或多于一种式 $(YO)_2-P(O)-C(R')=CH_2$ 或 $(YO)_2-P(O)-O-V-O-C(O)-C(R')=CH_2$ 的第二组分的混合物。在其它实施例中, 可以使用一种式 II 的第一组分和一种式 $(YO)_2-P(O)-C(R')=CH_2$ 或 $(YO)_2-P(O)-O-V-O-C(O)-C(R')=CH_2$ 的第二组分。

[0163] 由式 II 表示的组分可 (例如) 利用已知的方法制备。例如, 可使用已知的方法使六氟环氧丙烷聚合而形成氟羰基 (即 $-C(O)F$) 封端的全氟聚醚。可真空蒸馏该物质以除去分子量小于 500 (在一些实施例中, 小于 600、700、750、800、900, 或甚至小于 1000) 克每摩尔的组分。可任选通过常规方法将氟羰基基团转化为羧基或烷氧羰基。通常来说, 进行向烷氧羰基封端的全氟聚醚的转化 (如向式 $Rf-C(O)-OCH_3$ 甲基酯转化)。

[0164] 然后可使用多种常规的方法将式 $Rf-C(O)-OCH_3$ 的甲基酯、式 $Rf-C(O)-F$ 的酰基氟或式 $Rf-C(O)-OH$ 的羧酸转化为式 II 化合物。例如, 可通过如下步骤制备式 $Rf-(CO)NHCH_2CH_2O(CO)C(R)=CH_2$ 全氟聚醚单体, 首先例如将 $Rf-C(O)-OCH_3$ 与乙醇胺反应来制备醇封端的 $Rf-(CO)NHCH_2CH_2OH$, 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 II 化合物, 可其中 R 分别是甲基或氢。可将其他氨基醇 (如式 NR^1HXOH 的氨基醇) 用于该反应顺序从而得到式 II 化合物, 其中 Q 是 $-C(O)-N(R^1)-$, 而 R^1 和 X 是如上所定义的。在另外的实例中, 可利用常规的方法 (如诸如硼氢化钠氢化物还原) 将式 $Rf-C(O)-OCH_3$ 酯或式 $Rf-C(O)-OH$ 羧酸还原成式 $Rf-CH_2OH$ 的醇。然后可使式 $Rf-CH_2OH$ 的醇与例如甲基丙烯酰氯反应, 从而得到式 $Rf-CH_2O(CO)C(R)=CH_2$ 的全氟聚醚单体。合适的反应和试剂的例子在 (例如) 于 1998 年 10 月 14 日公布的欧洲专利 EP 870778A1 和美国专利 No. 3, 553, 179 (Bartlett 等人) 中进一步公开, 这些专利中涉及制备式 II 化合物的试剂和反应条件的公开内容以引用的方式并入本文。

[0165] 至少一种第一组分和至少一种第二组分的反应通常是在存在添加的自由基引发剂的情况下进行。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, 995, 222 (Buckanin 等人) 中有所描述, 该专利的公开内容以引用的方式并入本文。

[0166] 在一些实施例中, 式 II 组分与由式 $(YO)_2-P(O)-C(R')=CH_2$ 或 $(YO)_2-P(O)-O-V-O-C(O)-C(R')=CH_2$ 中至少一种的组分的反应可在溶剂中进行。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醚 (例如, 二乙基醚、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。

[0167] 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℃ 至约 200℃ (在一些实施例中,约 40℃ 至约 100℃,或甚至是约 50℃ 至约 80℃)。

[0168] 自由基聚合反应可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(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));氨基取代的硫醇(如 2- 巯基乙胺);双官能硫醇(如二(2- 巯基乙基)硫醚);和脂族硫醇(如辛基硫醇、十二烷基硫醇和十八烷基硫醇)。

[0169] 链转移剂通常成为根据本发明的组合物中的一价单元。在一些实施例中,链转移剂是脂族硫醇,一价单元由式 $-S-C_tH_{2t+1}$ 表示,其中 t 是 4 至 22 (在一些实施例中,是 8 至 22 或甚至是 12 至 22) 的整数。在一些实施例中,链转移剂是羟基取代的硫醇,一价单元由式 $-S-W-[OH]_m$ 表示,其中 W 和 m 是如上所定义的。当一价单元是 $-S-W-[OH]_m$ 时,可利用常规方法将其转化成式 $-S-W-[Z]_m$ 的一价单元。例如, $-S-W-[OH]_m$ 中的至少一个羟基可在高温下与 2- 磷酸乙酸或 3- 磷酸丙酸反应。反应可在(例如)合适的溶剂(如酮或醚)中在存在催化剂(如甲磺酸)的情况下进行。以及起始组合物和反应化学计量,所得的一价单元可由 $-S-C_bH_{2b}OC(O)C_bH_{2b}-P(O)(OY)_2$ 、 $-S-C_bH_{2b-1}[OC(O)C_bH_{2b}-P(O)(OY)_2]_2$ 或 $-S-C_bH_{2b-1}(OH)[OC(O)C_bH_{2b}-P(O)(OY)_2]$ 中的至少一种表示,其中 b 是如上所定义的。

[0170] 利用本领域已知的技术调整(例如)引发剂的浓度和活性、式 II 第一组分、第二组分(在某些实施例中)中每一种的浓度、温度、链转移剂的浓度以及溶剂,可控制聚丙烯酸酯共聚物的分子量。

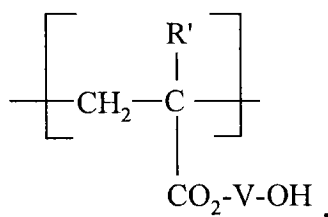
[0171] 在一些式 II 第一组分与式 $(YO)_2-P(O)-C(R')=CH_2$ 或 $(YO)_2-P(O)-O-V-O-C(O)-C(R')=CH_2$ 中至少一种的第二组分反应的实施例中, Y 是三烷基甲硅烷基。在这些实施例中,将三烷基甲硅烷基氯(如三甲基甲硅烷基氯、三乙基甲硅烷基氯、叔丁基二甲基甲硅烷基氯和异丙基二甲基甲硅烷基氯)与第一和第二组分、溶剂、引发剂和链转移剂混合。在反应末,可将反应混合物与水混合,从而得到具有其中 Y 是氢的 Z 基团的根据本发明的组合物。作为另外一种选择,可将反应混合物与含有(例如)氢氧化铵、氢氧化钠或氢氧化钾的水混合,从而得到具有其中 Y 是抗衡阳离子(如铵、钠或钾)的 Z 基团的组合物。可任选地,可利用常规技术在低压下除去反应溶剂。

[0172] 在一些实施例中,制备根据本发明的组合物的方法在包含水的介质中进行。在这些实施例中,通常使用共溶剂。合适的共溶剂包括醚(如四氢呋喃、叔丁基甲基醚)、醇(如乙醇和异丙醇)和酮(甲基乙基酮和甲基异丁基酮)。在一些实施例中,反应在存在阴离子表面活性剂作为乳化剂(如十二烷基苯磺酸钠、月桂基硫酸钠、月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠、丁二酸二辛酯磺酸钠和可例如以商品名“MAXEMUL6106”和“MAXEMUL 6112”得自 Uniqema 的反应性乳化剂)的情况下进行。

[0173] 在一些实施例中,根据本发明的组合物可以通过使至少一种式 II 第一组分与至少一种第二组分反应制备,该第二组分包含可转化成 Z 基团(即 $-P(O)(OY)_2$ 或 $-O-P(O)(OY)_2$,其中 Y 是如上所定义的)的官能团。例如,第二组分可由式 $HO-V-O-C(O)-C(R')=CH_2$ 表示,其中 R' 和 V 是如上所定义的。式 II 第一组分和第二组分 $HO-V-O-C(O)-C(R')$

$= \text{CH}_2$ 的反应产物包含由下式表示的二价单元：

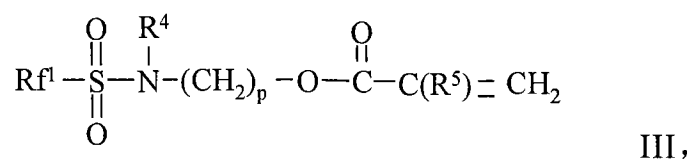
[0174]



[0175] 其具有羟基,该羟基可用常规方法(如在高温下与焦磷酸或 POCl_3 反应)转化成(例如) $-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OY})_2$ 。

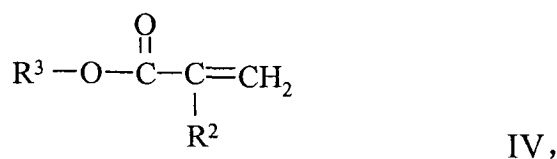
[0176] 在一些实施例中,制备根据本发明的组合物的方法包括掺入其他组分(如单体)。在一些实施例中,添加了由下式 III 表示的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体：

[0177]



[0178] 其中 Rf^1 、 R^4 、 R^5 和 p 是如上所定义的。在一些实施例中,添加了由式 IV 表示的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯：

[0179]



[0180] 其中 R^2 和 R^3 是如上所定义的。在一些实施例中,添加了偏二氯乙烯或氯乙烯。在一些实施例中,添加了由式

[0181] $\text{Rf}^1 - (\text{CH}_2)_q - \text{OC}(\text{O}) - \text{C}(\text{R}^5) = \text{CH}_2$

[0182] 表示的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,其中 Rf^1 、 q 和 R^5 是如上所定义的。

[0183] 式 III 的可自由基聚合的氟化丙烯酸酯单体以及它们的制备方法是本领域已知的(参见,例如美国专利 No. 2, 803, 615 (Albrecht 等人) 和 No. 6, 664, 354 (Savu 等人), 这些专利涉及可自由基组合单体以及它们的制备方法的公开内容以引用的方式并入本文)。所描述的用于制备含九氟丁基磺酰氨基的结构的方法可用于通过从七氟丙磺酰氯开始来制备七氟丙磺酰氨基,七氟丙磺酰氯可(例如)通过美国专利 No. 2, 732, 398 (Brice 等人) 的实例 2 和 3 中描述的方法制备,该专利的公开内容以引用的方式并入本文。用于制备式 V 化合物的方法是已知的(参见例如于 2006 年 4 月 5 日公布的 EP1311637B1,其制备 2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基 2-甲基丙烯酸酯的公开内容以引用的方式并入本文)。其他式 V 化合物可得自(例如)商业来源(如可得自 Daikin Chemical Sales (Osaka, Japan) 的 3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基丙烯酸酯和可得自 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)。

[0184] 式 IV 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 Company (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 IV 化合物可以单一个化合物的单一种异构体(如直链异构体)获得。其他式 IV 化合物可(例如)以异构体(如直链和支链异构体)的混合物、化合物(如丙烯酸十六烷基酯和丙烯酸十八烷基酯)的混合物以及它们的组合获得。

[0185] 还可以加入其他丙烯酸酯,例如可(例如)以商品名“X22-2426”得自 Shin-Etsu Silicones of America, Inc. (Akron, OH) 的有机硅丙烯酸酯和可以(例如)商品名“CN966J75”得自 Sartomer Company (Exton, PA) 的氨基甲酸酯丙烯酸酯。

[0186] 在本发明的方法和/或制品的一些实施例中,使根据本发明的组合物涂敷至表面和/或与表面接触。在一些实施例中,表面是金属(包括金属和金属合金)。在室温下该金属通常是固体。对于某些实施例,金属和/或金属合金选自铬、铬合金、铁、铝、铜、镍、锌、锡、不锈钢和黄铜。在一些实施例中,金属和/或金属合金包括金、铂、铬、铝、铜、银、钛、钨、锆、锡、镍、钨锡中的至少一种。在一些实施例中,表面包括不锈钢。在一些实施例中,表面包括铬或氧化铬中的至少的一种。在一些实施例中,表面包括至少一种金属或金属氧化物,并且化合物在表面上形成至少部分单层。对于某些实施例,金属基底的大部分表面包括铬。具有金属表面的制品可包含其他材料(如在金属表面下包含其他材料),所述的其他材料包括热固性和热塑性聚合物、陶瓷、瓷料以及能具有金属化表面的其他材料。具有金属表面的制品的例子包括厨房和浴室水阀、龙头、手柄、喷嘴、水槽、排水管、扶手、毛巾架、窗帘杆、洗碗机面板、电冰箱面板、炉顶、炉、烘箱和微波炉面板、排风罩、烤架和金属轮或边缘。在本发明的处理金属表面和/或包括金属表面的制品的方法的一些实施例中,根据本发明的组合物中的 Z 基团(或 Z' 基团)是 $-P(O)(OY)_2$ (或 $-P(O)(OY^1)_2$)。

[0187] 金属基底和金属化基底存在于各种环境中,包括厨房和浴室,以及户外区域,在这些环境中基底可与诸如食物、肥皂和矿物质(石灰)之类的水性残余物接触。从例如水阀、淋浴头和扶手除去这类沉积物通常需要用力地擦洗,通常使用酸性清洁剂或去垢剂,并通常影响这些基底表面的美观和耐久性。根据本发明的组合物、方法和制品通常提供易于清洁的金属表面,该金属表面使得能在无需用力擦洗的情况下用擦拭物除去水性沉积物(如矿物沉积物),并且该金属表面可在重复擦拭时保持该性能。由于根据本发明的组合物可赋予金属表面抗污垢性,金属表面的光学性质(类似装饰性金属带和镜面上的光学性质)可保持更久。

[0188] 可将本发明的组合物涂敷至多种表面,这可得到表现出持久去污性质的制品。这些基底包括硬基底和纤维基底。硬基底包括刚性基底和非刚性基底,并包括陶瓷(包括玻璃)、砖石、混凝土、天然石料、人造石料、金属、木料、塑料和涂漆的表面。纤维基底包括机织材料、针织物和无纺织物、纺织品、地毯、皮革和纸张。基底可具有平的或弯曲的表面并且在本质上也可可是微粒和纤维的。在一些实施例中,基底(包括硬基底)能够吸收液体并因而是多孔的。这些基底尤其易受污染和沉积污垢,但可受益于本发明的化学组合物,因为该涂层组合物可渗入多孔基底表面内。不想受理论的束缚,据信包含选自 $-OH$ 和 $-NHR$ (其中 R 是 H 或低级烷基)的亲核基团的基底可与本发明的化学组合物的 Z 基团键合,这往往会增加耐久性。这种类型的基底包括具有硅质表面和金属表面的基底。

[0189] 可用根据本发明的组合物涂覆的制品的代表性例子包括用于眼科镜、太阳镜、

光学仪器、照明器、表面玻璃中的镜片；玻璃面板（如汽车窗）；塑料玻璃窗；标牌；装饰性表面如墙纸和乙烯基地板；复合材料基底或层合材料基底（如，可以商品名“FORMICA”得自 Formica Corporation (Cincinnati, OH) 的薄板和例如可以商品名“PERGO”得自 Pergo (Raleigh, NC) 的地板）；瓷砖和夹具（水槽、洗浴室、卫生间）；天然石料和人造石料；装饰性石料和铺路石料（如大理石、花岗岩、石灰石和石板）；水泥和石质人行道和车道；包含水泥浆的颗粒或涂敷的水泥浆的加工表面；木质家具表面（如桌面和桌案面）；橱柜表面；木质地面、盖板和栅栏；皮革；纸张；玻璃纤维布和其他含纤维织物；纺织品；以及地毯。

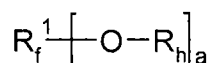
[0190] 根据本发明的组合物可以使木质表面更耐食品和饮料污渍，同时有助于保持光泽外观。此外，可在飞行器机翼、船体、钓丝、医用表面和板壁涂敷该组合物作为保护性涂层，并且可将该组合物用于食品防粘、脱模和粘合剂剥离应用。

[0191] 在本发明的处理水泥基表面（如水泥浆、工程石料、石料和混凝土）和 / 或包括水泥基表面的制品的方法的一些实施例中，根据本发明的组合物中的 Z 基团（或 Z' 基团）是 $-O-P(O)(OY)_2$ （或 $-O-P(O)(OY^1)_2$ ）。

[0192] 在根据本发明的方法中，将表面与根据本发明的组合物接触。在一些实施例中，该组合物存在于包含溶剂或水的至少一种的制剂中。在一些实施例中，溶剂包含氢氟醚或低级醇（如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、异丁醇、丁醇、仲丁醇）中的至少一种。

[0193] 在一些实施例中，溶剂是氢氟醚。合适的氢氟醚可以用如下通式表示：

[0194]



[0195] 其中 a 是 1 至 3 的整数， R_f^1 是一价、二价或三价全氟烷基，其为直链的、支链的、环状的或它们的组合，并且其任选被至少一个醚键中断（即 $-O-$ ）； R_h 是烷基，该烷基是直链的、支链的、环状的或它们的组合，并任选含有至少一个杂原子（如 N、O 或 S）。例如，氢氟醚可以是甲基全氟丁基醚或乙基全氟丁基醚。

[0196] 在一些实施例中，制剂包含水。在这些实施例中，制剂也可以包含溶剂。在一些其中制剂包含水的实施例中，其还可以包含至少一种非离子或阴离子表面活性剂。合适的表面活性剂包括在美国专利 No. 6, 995, 222 (Buckanin 等人) 中描述的那些，该专利涉及其对表面活性剂的描述的公开内容以引用的方式并入本文。

[0197] 通常，基于制剂的总重量，根据本发明的制剂包括至少 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 重量百分比至最多 5、6、7、8、9 或 10 重量百分比的至少一种根据本发明的组合物。例如，基于制剂的总重量，组合物在制剂中的量可以在 0.01 至 10 重量百分比、0.1 至 10 重量百分比、0.1 至 5 重量百分比、1 至 10 重量百分比、或甚至 1 至 5 重量百分比的范围内。在包含水的制剂的一些实施例中，基于制剂的总重量，根据本发明的组合物以 0.1 至 5%、1.5% 至 5%、2% 至 5% 或 0.5 至 3% 存在。也可以使用更低和更高量的组合物，并且更低和更高量的组合物对于某些制剂和应用来说可能是理想的。

[0198] 在根据本发明的处理表面的方法的一些实施例中，让组合物干燥约 1 至 24（在一些实施例中，4 至 24 或甚至 8 至 24）小时。在一些实施例中，干燥是在环境温度（如 15 至

35℃)下进行。在一些实施例中,组合物在高温(如 50℃至 150℃,或甚至 50℃至 100℃)下干燥。不愿受理论束缚,据信在干燥期间以及在随后的一段时间内,根据本发明的组合物可与基底和/或在化学组合物的分子之间形成化学键。

[0199] 在根据本发明的方法中,可以采用在表面上涂敷根据本发明的组合物的任何方法。可用的涂敷方法的例子包括喷涂(如用喷雾瓶)、浸轧、浸渍(即将基底浸没在制剂中)、旋涂、流涂、真空涂覆、涂刷和涂抹(如用海绵或布)。当处理适当尺寸的平坦基底时,可利用刮涂或刮棒涂布来保证基底上涂层的均匀性。

[0200] 可将涂层组合物以任意所需的厚度涂敷至基底。薄至 20 纳米(在一些实施例中,30、40 或 50 纳米)至最多 5 微米(在一些实施例中,4、3、2 或 1 微米)的涂层可提供极好的低表面能、防污性和/或去污性。可通过将含有较高浓度的本发明化学组合物的涂层组合物的较厚单层涂敷至基底而获得较厚的涂层(如在 1 至 5 微米的范围内)。也可以通过将含有相对较低浓度的本发明化学组合物的涂层组合物的连续层涂敷至基底而获得较厚涂层。后者可通过将一层涂层组合物涂敷至基底,然后在涂敷相继的涂层前干燥来进行。然后可将相继的涂层涂敷至干燥的涂层上。可重复该过程直至获得所需的涂层厚度。

[0201] 具有与根据本发明的组合物接触的表面的根据本发明的制品通常具有至少一种如下性质:不沾污、能用简单的洗涤方法去污渍、防油性(如防指纹印)、防石灰沉积或抗因使用、清洁时的磨损和自然环境引起耗损。

[0202] 以下非限制性实例进一步说明了本发明的实施例和优点,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不应理解为是对本发明的不当限制。

[0203] 除非另有说明,否则在实例及说明书其它部分中的所有的份数、百分数、比率等均为按重量计。

[0204] 实例

[0205] 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均是以重量计。

[0206] $C_3F_7O(C_3F_6O)_kCF_2CF_2C(O)NHCH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ (HFPOA)的制备如美国专利 No. 6,995,222(Buckanin 等人)制备实例 1 中所描述的(该实例的公开内容以引用的方式并入本文)将 $C_3F_7O(C_3F_6O)_kCF_2CF_2COOCH_3$ 制备为混合物,通过气/液色谱和气/液色谱/质谱测定,该混合物含有 0.002% $k=2$ 、5.9% $k=3$ 、25.2% $k=4$ 、27% $k=5$ 、20.7% $k=6$ 、12.4% $k=7$ 、5.4% $k=8$ 、1.8% $k=9$ 和 0.5% $k=10$,通过色谱数据计算得到的数均分子量为 1232 克每摩尔。

[0207] 如美国专利 No. 7,094,829(Audenaert 等人)第 16 栏第 37 至 62 行中描述的(其公开内容以引用的方式并入本文)将 $C_3F_7O(C_3F_6O)_kCF_2CF_2COOCH_3$ 用 2-氨基乙醇处理,从而得到 $C_3F_7O(C_3F_6O)_kCF_2CF_2C(O)NHCH_2CH_2OH$ 。

[0208] 在配有机械搅拌器、温度计、冷凝器的 500-mL 3-颈烧瓶中,将 121.6 克(0.1mol) $C_3F_7O(C_3F_6O)_kCF_2CF_2C(O)NHCH_2CH_2OH$ 、60 克甲基乙基酮、60 克以商品名“HFE-7200”购自 3M 公司(St. Paul, MN)的氢氟醚、10.1 克三乙基胺(0.1mol)、0.01 克氢醌单甲醚(MEHQ)和 0.01 克吩噻嗪进行混合。利用冰浴使该混合物冷却至约 5℃,于氮气下在约 1 小时的时间加入 10.1 克(0.11mol)丙烯酰氯。观察到放热反应,并形成沉淀。让温度升至 25℃并搅拌约 1 小时。将反应升温至 50℃并在氮气下再搅拌一小时。用水(200mL)洗涤所得的混合物 3

次。将所得的有机溶液在真空下于 50℃蒸馏以除去溶剂从而得到 123.2 克 HFPOA 的澄清褐色液体,通过 ^1H 和 ^{19}F 核磁共振光谱进行鉴定。

[0209] 实例 1

[0210] 部分 A

[0211] 在配有机机械搅拌器、冷凝器和温度计的 250-mL 3-颈烧瓶中,将 52.6 克 (0.04mol) HFPOA、0.9 克 (0.01mol) 2-巯基乙醇、55 克甲基异丁基酮 (MIBK) 和 10 克“HFE-7200”氢氟醚进行混合。将该混合物进行脱气,并加入 0.1 克 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(得自 Dupont Chemical Co. (Wilmington, DE), 商品名为“VAZO-67”)。将该反应物在氮气下加热至 65℃达 6 小时。再加入 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈) (“VAZO-67”) (0.05 克), 并在 65℃下继续该反应 16 小时。

[0212] 部分 B

[0213] 在配有机机械搅拌器、Dean-Stark 分水冷凝器和温度计的 500-mL 3-颈烧瓶中,加入 53.4 克 (0.01mol) 来自部分 A 的物质、1.4 克 (0.01mol) 2-磷酸乙酸、40 克甲基异丁基酮 (MIBK) 和 0.5 克甲磺酸。将该反应回流加热 6 小时。在这段时间, Dean-Stark 分离器中收集了约 1.8 克水。在真空下除去 MIBK。通过 ^1H 、 ^{19}F 和 ^{31}P 核磁共振光谱分析产物。将产物用异丙醇稀释至 0.1%用于评价。

[0214] 实例 2

[0215] 如实例 1 中所述制备实例 2, 不同的是在部分 A 中使用 1.1 克 (0.01mol) 3-巯基-1,2-丙二醇代替 2-巯基乙醇。如实例 1 中部分 B 所述用 2-磷酸乙酸处理所得的低聚物。将产物用异丙醇稀释至 0.1%用于评价。

[0216] 实例 3

[0217] 在配有机机械搅拌器、冷凝器和温度计的 250-mL 3 颈烧瓶中,将 HFPOA (35 克)、10 克十八烷基甲基丙烯酸酯 (ODMA)、2.5 克乙烯基膦酸、2.5 克辛硫醇、20 克“HFE-7200”氢氟醚和 30 克异丙醇 (IPA) 进行混合。将该反应混合物在真空下脱气并用氮气吹扫,加入 0.1 克“VAZO-67”2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)。将该反应物在氮气下加热至 65℃6 小时。再加入“VAZO-67”2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈) (0.05 克), 并在 65℃下继续该反应 16 小时。获得澄清溶液。通过气/液色谱分析证实, 剩余约 0.1 重量%的起始单体。用“HFE-7200”稀释产物至 0.1%用于评价。

[0218] 实例 4 和实例 5

[0219] 如实例 3 中所述制备实例 4 和实例 5, 不同的是使用下面表 1 中列出的试剂量。对于这些反应, 使用了 20 克“HFE-7200”和 30 克 IPA。将产物用异丙醇稀释至 0.1%用于评价。

[0220] 表 1

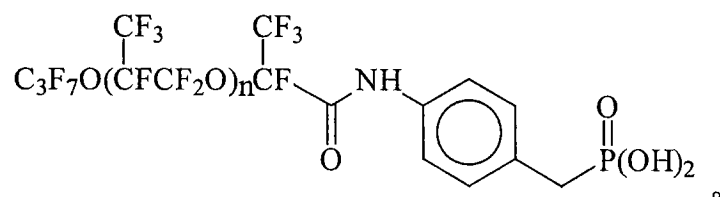
[0221]

实例	HFPOA	ODMA	硫醇	乙烯基膦酸
4	45 克	10 克	巯基丙二醇 (2.5 克)	5 克
5	35 克	10 克	辛硫醇 (2.5 克)	7.5 克

[0222] 比较例

[0223] 使用美国专利申请公布 No. 2005/0048288 (Flynn 等人) 实例 2 中描述的方法制备下式组合物：

[0224]



[0225] 用氢氟醚“HFE-7200”稀释产物至 0.1% 用于评价。

[0226] 实例 1-5 和比较例的评价

[0227] 用于测试实例 1-5 的基底从 Ideal Standard (Wittlich, Germany) 获得, 其为在表面上具有一层电镀铬的金属配件。

[0228] 通过将该基底在 70℃ 下浸入 10% 氢氧化钠溶液中 15 分钟来进行清洁。将该基底用水充分冲洗、干燥并用丙酮和以商品名“HFE-7100”得自 3M 公司的氢氟醚清洁。通过喷雾涂敷 (2 巴和 20mL/ 分钟) 将实例 1、2、4 和 5 的溶液涂敷至该基底。用饱和的纸擦拭物将实例 3 的溶液涂敷至该基底上。将该基底在室温下干燥并加热至 70℃ 5 分钟, 在测试前让其在室温下竖立 24 小时。用奥林巴斯 TGHM 型测角仪 (得自 Olympus Corporation of America (Pompano Beach, FL)) 测量用实例 1 至 5 处理的基底和未经处理的基底上的水和十六烷的静态接触角。通过用擦拭物 (以商品名“3M HIGH PERFORMANCE WIPE”得自 3M 公司) 擦拭 200 次来进行磨损测试。在磨损测试后再次测量静态接触角。对于接触角测量, 取 3 次测量的平均值, 测量值以度数记录在表 2 (如下) 中。

[0229] 表 2

[0230]

处理	初始接触角 水 / 十六烷	磨损后的接触角 水 / 十六烷	硬水清洁能力等级
未处理	42-55/ < 20	40/ < 20	1
实例 1	98/66	80/45	7
实例 2	95/63	82/48	7
实例 3	93/73	82/47	7

实例 4	92/65	81/45	7
实例 5	96/62	84/47	7
比较例	98/70	72/40	5

[0231] 用实例 1-5 处理的配件和未经处理的圆盘的清洁能力的评估通过涂敷矿泉水（得自 Tonissteiner, Germany）来进行。在室温下以 0.5 巴 (5×10^4 Pa) 喷涂该矿泉水直至基底被完全覆盖。将基底置于 70℃ 的烘箱中两小时，移出，让其冷却。在基底上存在石灰石沉积，然后用干燥的纸擦拭物进行清洁。通过视觉观察评价清洁结果并在 0（看不见沉积的移除）至 10（3 次擦拭后无可见痕迹）范围内评分。结果在表 2（上面）中示出。

[0232] 实例 6

[0233] 将烧瓶装上 34 克 $C_3F_7O(C_3F_6O)_kCF_2CF_2C(O)NHCH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ (HFPOMA)（如美国专利 No. 6, 995, 222 (Buckanin 等人）制备实例 3 中所述制备，该实例的公开内容以引用的方式并入本文）、7 克十八烷基硫醇、5 克 (23mmol) 甲基丙烯酸磷酸乙二醇酯，然后装入 295 克四氢呋喃 (THF)。约 3 分钟后，加入 5.2 克 (48mmol) 三甲基甲硅烷基氯。搅拌该溶液并用氮气吹扫 5 分钟，加入 0.4 克“VAZO-67”2, 2' - 偶氮双 (2- 甲基丁腈)。在 60℃ 下加热该溶液 15 小时。这段时期后，在 70℃ 下加入 760 克去离子水和 1.4 克十二烷基苯磺酸钠（得自 Rhodia (Blue Island, IL)，商品名为“DS-10”）的溶液，让所得的混合物搅拌 10 分钟。将该混合物转移至烧杯并在超声处理的同时搅动 6 分钟。通过旋转蒸发从所得的乳状液除去 THF 以得到稳定的乳状液。用水和异丙醇 (IPA) 稀释样品以制备基于溶液总重量总体固体含量为 3% 和 IPA 为 10% 的溶液。

[0234] 实例 7

[0235] 将烧杯装上 34 克 HFPOMA、2.5 克甲基丙烯酸磷酸乙二醇酯、100 克 THF 和 200 克 MIBK。将该混合物加热至 60℃，并在 60℃ 下边搅拌边加入 393 克去离子水和 0.8 克“DS-10”十二烷基苯磺酸钠的溶液。将所得的乳状液超声处理 5 分钟，并转移进反应烧瓶中。将该乳状液用氮气吹扫 5 分钟，并加入 0.4 克过硫酸钠和 0.4 克“VAZO-67”2, 2' - 偶氮双 (2- 甲基丁腈)。将该乳状液在 60℃ 下加热 15 小时。通过旋转蒸发除去 THF 和 MIBK 以得到稳定的乳状液。用水和 IPA 稀释样品以制备基于溶液总重量总体固体含量为 3% 和 IPA 为 10% 的溶液。

[0236] 实例 8

[0237] 将烧瓶装上 30 克 HFPOMA、10 克 N- 甲基全氟丁基磺酰氨基乙基甲基丙烯酸酯 (MeFBSEMA)、7.5 克丙烯酸十八烷基酯、2.5 克甲基丙烯酸磷酸乙二醇酯，然后装入 58 克 THF 和 58 克 IPA。搅拌该溶液并用氮气吹扫 5 分钟，加入 0.5 克“VAZO-67”2, 2' - 偶氮双 (2- 甲基丁腈)。在 60℃ 下加热该溶液 15 小时。在这段时期后，在 70℃ 下加入 283 克去离子水和 1.3 克氢氧化钾 (KOH) 的溶液。将所得的乳状液转移至烧杯并在超声处理的同时搅动 4 分钟。通过旋转蒸发除去 THF 和 IPA 以得到稳定的乳状液。用水和 IPA 稀释样品以制备基于溶液总重量总体固体含量为 3% 和 IPA 为 10% 的溶液。

[0238] MeFBSEMA 是根据美国专利 No. 6, 664, 354 (Savu) 的实例 2 中部分 A 和部分 B 的方法制备，该内容以引用的方式并入本文，不同的是在部分 B 中使用 3420kg N- 甲基全氟丁基

磺酰氨基乙醇、1.6kg 吩噻嗪、2.7kg 甲氧基氢醌、1400kg 庚烷、980kg 甲基丙烯酸（代替丙烯酸）、63kg 甲磺酸（代替三氟甲磺酸）和 7590kg 水。

[0239] 实例 9

[0240] 部分 A

[0241] 将 1 克十八烷基 3- 巯基丙酸酯（购自陶氏化学品公司 (DowChemical Co.) 所有的 Hampshire Chemicals (Midland, MI)）、2.5 克甲基丙烯酸磷酸乙二醇酯、6.5 克 HFPOMA、15 克 N- 甲基全氟丁基磺酰氨基乙基丙烯酸酯 (MeFBSEA)、60 克 MIBK 和 15 克 IPA 加入圆底烧瓶。用机械搅拌器搅动该混合物并升温至 50℃。将氮气鼓泡通入该混合物 10 分钟，然后加入 0.15 克“VAZO-67”2,2' - 偶氮双 (2- 甲基丁腈)，将温度升至 70℃。在氮气下将反应混合物在 70℃ 下加热 15 小时。通过红外光谱 (IR) 分析表明不存在在 1637cm⁻¹ 处的不饱和基团峰，这指示聚合反应已完成。

[0242] MeFBSEA 是根据美国专利 No. 6,664,354 (Savu) 的实例 2 中部分 A 和部分 B 中的方法制备，该内容以引用的方式并入本文，不同的是在部分 B 中使用 4270kg 的 N- 甲基全氟丁基磺酰氨基乙醇、1.6kg 的吩噻嗪、2.7kg 的甲氧基氢醌、1590kg 的庚烷、1030kg 的丙烯酸、89kg 的甲磺酸（代替三氟甲磺酸）和 7590kg 水。

[0243] 部分 B

[0244] 在 60℃ 下将 1.3 克 KOH 加至 150 克水中，并搅拌该混合物直至 KOH 完全溶解。在搅拌下于 60℃ 将来自部分 A 的溶液加至该溶液中，将该共混物用以商品名“SONIFIER 450”购自 Branson (Danbury, CT) 的超声波发生器以脉冲模式匀化 2 分钟。在真空下蒸发 MIBK 和 IPA。获得固体含量为 20.8% 的带蓝色乳状液。

[0245] 实例 10

[0246] 部分 A

[0247] 将 2 克十八烷基 3- 巯基丙酸酯（得自 Hampshire Chemicals）、2 克甲基丙烯酸磷酸乙二醇酯、18 克 N- 甲基全氟丁基磺酰氨基乙基丙烯酸酯 (MeFBSEA) 和 3 克十八烷基丙烯酸酯（得自 Sigma-Aldrich）、40 克 MIBK 和 10 克 IPA 加入圆底烧瓶中。用机械搅拌器搅动该混合物并升温至 50℃。将氮气鼓泡通入该混合物 10 分钟，然后加入 0.15 克“VAZO-67”2,2' - 偶氮双 (2- 甲基丁腈)，将温度升至 70℃。在氮气下将反应混合物在 70℃ 下加热 15 小时。通过红外光谱 (IR) 分析表明不存在在 1637cm⁻¹ 处的不饱和基团峰，这指示聚合反应已完成。

[0248] 部分 B

[0249] 按照实例 9 的部分 B 的工序进行，不同的是用 2 克 30% 的氨溶液（得自 J. T. Baker (Phillipsburg, N. J.)）代替 1.3 克的 KOH。

[0250] 实例 6 至 10 的评价

[0251] 水泥浆密封剂的制备和测试：

[0252] 按照生产商的说明书通过将水与以商品名“AccuColor Sanded Grout”得自 TEC Specialty Products, Inc. (Arlington, IL) 的加砂水泥浆混合制备水泥浆坯料，然后将该水泥浆涂敷至 2 英寸 (5cm) × 4 英寸 (11cm) 的背衬板试样上。让这些被涂覆的试样在实验室环境条件（大约 70° F (21℃) 和 50% 的相对湿度）下固化四天。

[0253] 一旦水泥浆干燥约三天后，就用试验密封剂以及两种市售产品（以商品名“TEC

Guard All Invisible Penetrating Sealer”得自 TEC 的密封剂（比较例 2）和以商品名“TileLab SurfaceGard Penetrating Sealer”得自 Custom Building Products(Seal Beach, CA) 的密封剂（比较例 3）涂覆试样。让这些密封的水泥浆样品在实验室条件下干燥大约 18 至 20 小时，然后涂敷污渍。

[0254] 用咖啡 (Folgers 经典烘焙速溶咖啡)、葡萄汁 (Welch's 100% 葡萄汁) 和 Merlot (Ravenswood Vintners Blend 2003) 每样 8 滴（大约 0.5mL）污染该密封的水泥浆试样。让这些污渍留在该加了水泥浆的密封的表面上一小时。

[0255] 一小时后，在清洁前用纸巾吸干残留的污染介质。清洁步骤使用洗碗皂溶液作为清洁剂，洗碗皂溶液是通过用蒸馏水将以商品名“DawnDishwashing Soap”购自 Procter and Gamble(Cincinnati, OH) 的洗碗皂稀释至 5% 而制备。用 0.48 克 (+/-0.01g) 清洁介质喷洒每个水泥浆试样，然后用一大张 0-Cel-0 海绵（购自 3M 公司）手动擦拭，来回 20 次。清洁后，就污渍去除程度对样品进行评分，采用五点视觉等级，5 为污渍完全除去，而 1 为污染介质没有除去。

[0256] 实例 6 至 10 的结果在下面的表 3 中给出。

[0257] 表 3。

[0258]

处理	评分
实例 6	4
实例 7	2
实例 8	4
实例 9	4
实例 10	4
比较例 2	4
比较例 3	2

[0259] 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。