



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102282191 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 14

(21) 申请号 200980154954. 5

蒂尔曼·C·兹普利斯

(22) 申请日 2009. 11. 23

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

(30) 优先权数据

责任公司 11219

61/117, 779 2008. 11. 25 US

代理人 张爽 樊卫民

(85) PCT申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2011. 07. 19

C08G 18/50 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

C08G 18/40 (2006. 01)

PCT/US2009/065454 2009. 11. 23

C08G 18/64 (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

C08G 18/38 (2006. 01)

W02010/062843 EN 2010. 06. 03

C08G 18/61 (2006. 01)

(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·R·毛雷尔 裘再明

沃纳·施韦特费格

权利要求书 6 页 说明书 45 页

(54) 发明名称

氟化醚尿烷及其使用方法

(57) 摘要

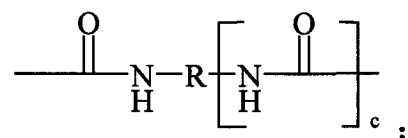
本发明公开了包含由式 $(Rf-Q)_a-X-(A-)_b$ 表示的端基的化合物, 和包括包含多官能异氰酸酯化合物和由式 $(Rf-Q)_a-X-(Z)_b$ 表示的氟化化合物的组分的反应产物的化合物。每个 Rf 独立地为选自以下的部分氟化或完全氟化的基团: $Rf^A(O)_r-CH_2-(CF_2)_n-$; $[Rf^B-(O)_t-C(L)H-CF_2-O]_m-W-$; $CF_3CFH-O-(CF_2)_p-$; $CF_3-(O-CF_2)_z-$; 和 $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CF_2-$ 。本发明还公开了用所述氟化化合物制备具有表面的制品的方法以及经处理的制品。

1. 一种化合物,其包含:

由下式表示的端基:

$(Rf-Q)_a-X-(A-)_b$;和

包含由下式表示的链段的多价单元:



其中

每个 Rf 独立地为:

$Rf^A-(O)_r-CHL'-(CF_2)_n-$;

$[Rf^B-(O)_t-C(L)H-CF_2-O]_m-W-$;

$CF_3CFH-O-(CF_2)_p-$;

$CF_3-(O-CF_2)_z-$;或

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

每个 Q 独立地为亚烷基或芳基亚烷基,其中亚烷基和芳基亚烷基任选地间杂以或端接以至少一个独立地为醚、胺、酯、酰胺、氨基甲酸酯或脲的官能团,其中当“a”为 1 时,Q 还可为键、 $-C(O)O-$ 或 $-C(O)-N(R)-$;

X 为亚烷基或为亚烷基聚合物主链,它们各自任选地间杂以 $-S-$ 或 $-O-$,其中所述亚烷基聚合物主链任选地被至少一个烷基酯基团取代,所述烷基酯基团任选地被 $-Si(G)_3$,铵基团、聚亚烷基氧基链段、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯取代,其中每个 G 独立地为羟基、烷氧基、酰氧基、芳氧基、卤素、烷基或苯基,且其中至少一个 G 为烷氧基、酰氧基、芳氧基或卤素;

每个 A 独立地为 $-O-$ 、 $-N(R^1)-$ 、 $-S-$ 或 $-C(O)O-$;

R'' 和 R¹ 各自独立地为氢或具有最多 4 个碳原子的烷基;

a 为 1-10 的数;

b 为 1-5 的数;

c 为 1-20 的数;

Rf^A 和 Rf^B 独立地表示具有 1-6 个碳原子且任选地间杂以至少一个氧原子的部分或完全氟化的烷基;

L 为 F 或 CF₃;

L' 为 F 或 H;

W 为亚烷基或亚芳基;

r 为 0 或 1,其中当 r 为 0 时,则 Rf^A 间杂以至少一个氧原子;

t 为 0 或 1;

m 为 1、2 或 3;

n 为 0 或 1;

每个 p 独立地为 1-6 的数;

z 为 2-7 的数;和

R 为亚烷基、亚芳基或芳基亚烷基,它们各自任选地间杂以至少一个缩二脲键、脲基甲

酸酯键、脲二酮键或异氰脲酸酯键。

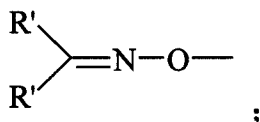
2. 根据权利要求 1 所述的化合物,其中所述化合物还包含由下式表示的端基:

烷基 -A-;

Rf³-Q¹-A-;

烷基 -O-[EO]_f-[R²O]_g-[EO]_f-;

烷基 -O-[R²O]_g-[EO]_f-[R²O]_g-;



[(G)₃Si]_d-X' -A-;

(D)₁₋₃-R³-A-;或

(M)₁₋₂-R⁴-A-;

其中

Rf³ 为具有最多 6 个碳原子且任选地间杂以一个或两个 -O- 基团的全氟烷基;

Q¹ 为亚烷基或芳基亚烷基,其中亚烷基和芳基亚烷基任选地间杂以或端接以至少一个独立地为醚、胺、酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯或脲的官能团;

EO 代表 -CH₂CH₂O-;

每个 R²O 独立地表示 -CH(CH₃)CH₂O-、-CH₂CH(CH₃)O-、-CH₂CH₂CH₂O-、-CH(CH₂CH₃)CH₂O-、-CH₂CH(CH₂CH₃)O-、-CH₂CH₂CH₂CH₂O- 或 -CH₂C(CH₃)₂O-;

每个 f 独立地为 1-150 的数;

每个 g 独立地为 0-55 的数;

每个 G 独立地为羟基、烷氧基、酰氧基、芳氧基、卤素、烷基或苯基,其中至少一个 G 为烷氧基、酰氧基、芳氧基或卤素;

每个 D 独立地为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧化物、环氧丙氧基或乙烯基;

M 为铵基团、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯;

每个 R' 独立地为氢、烷基或芳基;

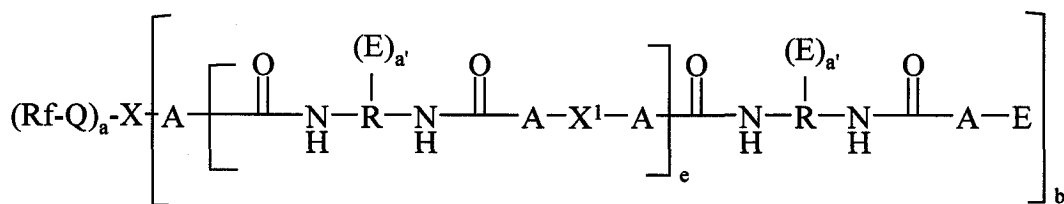
R³ 为二价、三价或四价亚烷基;

R⁴ 为任选地间杂以至少一个醚键或胺键的亚烷基;

X' 为亚烷基或为亚烷基聚合物主链,它们各自任选地间杂以 -S- 或 -O-,其中所述亚烷基聚合物主链任选地被至少一个烷基酯基团取代,所述烷基酯基团任选地被铵基团、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯取代;和

d 为 1-5 的数。

3. 根据权利要求 1 所述的化合物,其中所述化合物由下式表示:



其中

每个 a' 独立地为 0、1 或 2；

e 为 0-20 的数；

X¹ 为亚烷基、聚亚烷基氧基、氟亚烷基或聚氟亚烷基氧基，其中亚烷基任选地间杂以 -O-、聚二烷基硅氧烷、聚二芳基硅氧烷或聚烷基芳基硅氧烷中的至少一个，且任选地被 -Si(G)₃、铵基团、聚亚烷基氧基链段、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯取代；

每个 E 独立地为由下式表示的端基：

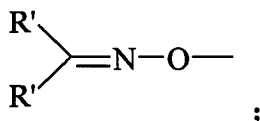
(Rf-Q)_a-X-A-；

烷基 -A-；

Rf³-Q¹-A-；

烷基 -O-[EO]_f-[R²O]_g-[EO]_f-；

烷基 -O-[R²O]_g-[EO]_f-[R²O]_g-；



[(G)₃Si]_d-X' -A-；

(D)₁₋₃-R³-A-；或

(M)₁₋₂-R⁴-A-；其中

Rf³ 为具有最多 6 个碳原子且任选地间杂以一个或两个 -O- 基团的全氟烷基；

Q¹ 为亚烷基或芳基亚烷基，其中亚烷基和芳基亚烷基任选地间杂以或端接以至少一个独立地为醚、胺、酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯或脲的官能团；

EO 代表 -CH₂CH₂O-；

每个 R²O 独立地表示 -CH(CH₃)CH₂O-、-CH₂CH(CH₃)O-、-CH₂CH₂CH₂O-、-CH(CH₂CH₃)CH₂O-、-CH₂CH(CH₂CH₃)O-、-CH₂CH₂CH₂CH₂O- 或 -CH₂C(CH₃)₂O-；

每个 f 独立地为 1-150 的数；

每个 g 独立地为 0-55 的数；

每个 G 独立地为羟基、烷氧基、酰氧基、芳氧基、卤素、烷基或苯基，其中至少一个 G 为烷氧基、酰氧基、芳氧基或卤素；

每个 D 独立地为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧化物、环氧丙氧基或乙烯基；

M 为铵基团、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯；

每个 R' 独立地为氢、烷基或芳基；

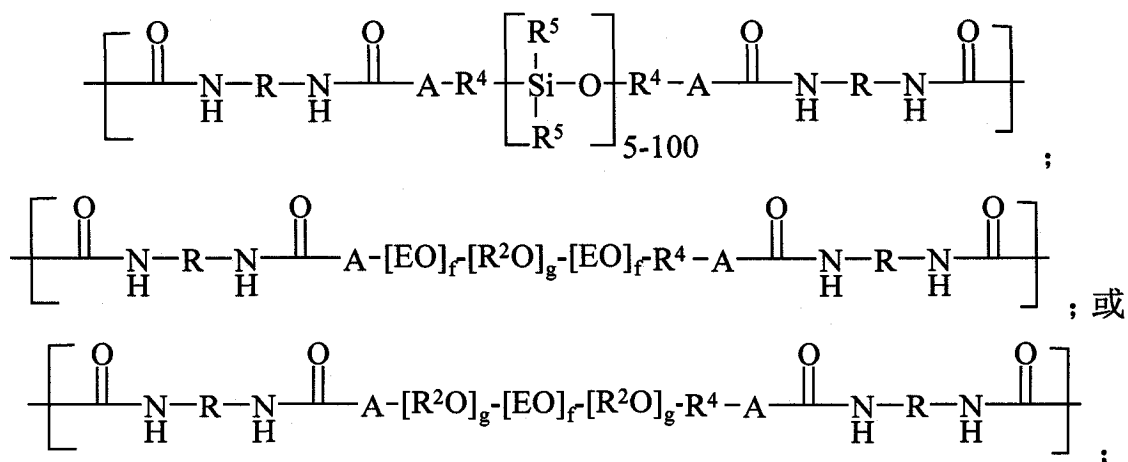
R³ 为二价、三价或四价亚烷基；

R⁴ 为任选地间杂以至少一个醚键或胺键的亚烷基；

X' 为亚烷基或为亚烷基聚合物主链，它们各自任选地间杂以 -S- 或 -O-，其中所述亚烷基聚合物主链任选地被至少一个烷基酯基团取代，所述烷基酯基团任选地被铵基团、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯取代；和

d 为 1-5 的数。

4. 根据任何前述权利要求所述的化合物，其中所述化合物包含由下式表示的链段：



其中

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

每个 R^2O 独立地表示 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$;

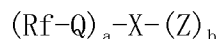
每个 f 独立地为 1-150 的数;

每个 g 独立地为 0-55 的数;

R^4 为任选地间杂以至少一个醚键或胺键的亚烷基;和

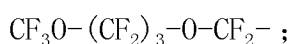
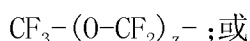
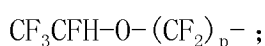
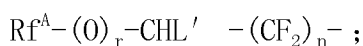
每个 R^5 独立地为烷基或芳基。

5. 一种包括包含多官能异氰酸酯化合物和由下式表示的氟化化合物的组分的反应产物的化合物:



其中

每个 Rf 独立地为:



每个 Q 独立地为亚烷基或芳基亚烷基,其中亚烷基和芳基亚烷基任选地间杂以或端接以至少一个独立地为醚、胺、酯、酰胺、氨基甲酸酯或脲的官能团,其中当“a”为 1 时,Q 还可为键、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 或 $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}'')-$,且其中 R'' 为氢或具有最多 4 个碳原子的烷基;

X 为亚烷基或为亚烷基聚合物主链,它们各自任选地间杂以 $-\text{S}-$ 或 $-\text{O}-$,其中所述亚烷基聚合物主链任选地被至少一个烷基酯基团取代,所述烷基酯基团任选地被 $-\text{Si}(\text{G})_3$ 、胺基团、聚亚烷基氧基链段、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯取代,其中每个 G 独立地为羟基、烷氧基、酰氧基、芳氧基、卤素、烷基或苯基,且其中至少一个 G 为烷氧基、酰氧基、芳氧基或卤素;

每个 Z 独立地为羟基、氨基、硫醇、异氰酸酯、环氧基或羧酸;

a 为 1-10 的数;

b 为 1-5 的数;

Rf^A 和 Rf^B 独立地表示具有 1-6 个碳原子且任选地间杂以至少一个氧原子的部分或完全氟化的烷基；

L 为 F 或 CF_3 ；

L' 为 F 或 H；

W 亚烷基或亚芳基；

r 为 0 或 1, 其中当 r 为 0 时, 则 Rf^A 间杂以至少一个氧原子；

t 为 0 或 1；

m 为 1、2 或 3；

n 为 0 或 1；

每个 p 独立地为 1 至 6 的数；且

z 为 2 至 7 的数。

6. 根据权利要求 5 所述的化合物, 其中所述组分还包含以下物质中的至少一者: 氟化醇、氟化多元醇、非氟化多元醇、脂族醇、多胺、由式 $[(G)_3Si]_d-X'-Z$ 表示的硅烷化合物、肟、由式 $(D)_{1-3}-R^3-Z$ 表示的可聚合化合物或由式 $(M)_{1-2}-R^4-Z$ 表示的化合物, 其中

每个 G 独立地为羟基、烷氧基、酰氧基、芳氧基、卤素、烷基或苯基, 其中至少一个 G 为烷氧基、酰氧基、芳氧基或卤素；

X' 为亚烷基或为亚烷基聚合物主链, 它们各自任选地间杂以 $-S-$ 或 $-O-$, 其中所述亚烷基聚合物主链任选地被至少一个烷基酯基团取代, 所述烷基酯基团任选地被铵基团、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯取代；

每个 D 独立地为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧化物、环氧丙氧基或乙烯基；

每个 M 独立地为铵基团、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯；

R^3 为二价、三价或四价亚烷基；和

R^4 为任选地间杂以至少一个醚键的亚烷基。

7. 根据任何前述权利要求所述的化合物, 其中每个 Rf 独立地为：

$Rf^A-(O)_r-CHF-(CF_2)_n-$ ；

$[Rf^B-(O)_t-C(L)H-CF_2-O]_m-W-$ ；或

$CF_3CFH-O-(CF_2)_p-$ 。

8. 根据任何前述权利要求所述的化合物, 其中 t 和 r 各自为 1, 且其中 Rf^A 和 Rf^B 独立地选自：

具有 1-3 个碳原子的完全氟化的烷基基团；和

以下化学式表示的完全氟化的基团：

$R_f^1-[OR_f^2]_x-$ ，

其中

R_f^1 是具有 1-3 个碳原子的全氟化烷基；

每个 R_f^2 独立地为具有 1-3 个碳原子的全氟化亚烷基；和

x 为 1-4 的整数。

9. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的化合物, 其中 t 和 r 各自为 0, 且其中 Rf^A 和 Rf^B 独立地为由下式表示的完全氟化的基团：

$R_f^4-[OR_f^5]_y-O-CF_2-$ ，

其中

R_f^4 为具有 1-3 个碳原子的全氟化烷基；

每个 R_f^5 独立地为具有 1-3 个碳原子的全氟化亚烷基；和

y 为 0-4 的整数。

10. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的氟化合物, 其中 R_f 为

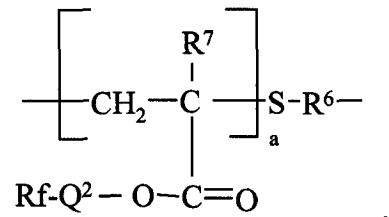
$CF_3-O-CF_2CF_2-CF_2-O-CHF-$; $CF_3-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-$;

$CF_3-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-$;或

$CF_3-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-CF_2-$ 。

11. 根据任何前述权利要求所述的化合物, 其中 X 为亚烷基聚合物主链。

12. 根据权利要求 11 所述的化合物, 其中 $(R_f-Q)_a-X-$ 由下式表示:



其中

每个 Q^2 独立地为 $-C(O)-N(R'')$ - 亚烷基、亚烷基、 $-C(O)-N(R'')$ - 芳基亚烷基或芳基亚烷基, 它们各自任选地间杂以至少一个醚键, 且其中 R'' 为氢或具有最多 4 个碳原子的烷基;

R^6 s 为亚烷基、亚芳基或芳基亚烷基, 它们各自为二价的或三价的且任选地间杂以至少一个醚键; 和

每个 R^7 独立地为氢或甲基。

13. 一种制备具有表面的制品的方法, 所述方法包括用根据任何前述权利要求的化合物处理所述表面。

14. 一种包含表面的制品, 其中所述表面的至少一部分用根据权利要求 1-12 中任一项所述的化合物处理。

15. 一种降低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 1-12 中任一项所述的化合物进行组合, 其中所述化合物的量足以降低所述液体的表面张力。

氟化醚尿烷及其使用方法

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2008 年 11 月 25 日提交的美国临时专利申请 No. 61/117, 779 的权利, 该临时专利申请的公开内容以引用方式全文并入本文。

背景技术

[0003] 多年来含氟化合物已用于多种应用。例如, 含氟化合物已用于向各种材料 (例如陶瓷、金属、织物、塑料和多孔石料) 提供诸如疏水性、疏油性和防沾污性的性质。所提供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。

[0004] 传统上, 许多广泛使用的氟化拒斥剂 (repellent) 包含长链全氟烷基 (例如全氟辛基)。然而, 近来存在不使用全氟辛基含氟化合物的工业趋势, 这导致了对可提供疏水性、疏油性和防沾污性且可用于多种应用的新型表面处理的需求。

发明内容

[0005] 本发明提供具有部分氟化的聚醚基团和 / 或完全具有含低数量的 (例如最多 4 个) 连续全氟化碳原子的氟化聚醚基团的化合物。所述化合物可用作例如拒水表面处理和拒油表面处理。氟化材料的制造通常费用高, 成本随氟原子数目的增加而提高。本申请人已发现了具有高氟效率的化合物 (即所述化合物能提供具有较高数目的氟原子的化合物所预期拥有的性质)。在一些实施例中, 例如, 本文所公开的化合物出乎意料地提高对水和 / 或十六烷的接触角达到可与具有更多数目的全氟化碳原子的处理化合物相当的程度。在其他实施例中, 本文所公开的化合物出乎意料地提高对水和 / 或十六烷的接触角达到高于具有相同数目的全氟化碳原子、但处于不同的构型的处理化合物的程度。

[0006] 本文所公开的化合物的氟效率可在制造成本方面提供优势。

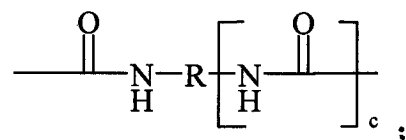
[0007] 在一个方面, 本发明提供这样的化合物, 其包含:

[0008] 由下式表示的端基:

[0009] $(Rf-Q)_a-X-(A-)_b$; 和

[0010] 包含由下式表示的链段的多价单元:

[0011]



[0012] 其中

[0013] 每个 Rf 独立地为:

[0014] $Rf^A-(O)_r-CHL'-(CF_2)_n-$;

[0015] $[Rf^B-(O)_t-C(L)H-CF_2-O]_m-W-$;

[0016] $CF_3CFH-O-(CF_2)_p-$;

[0017] $CF_3-(O-CF_2)_z-$; 或

[0018] $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{)}_3\text{-O-CF}_2\text{-}$;

[0019] 每个 Q 独立地为亚烷基或芳基亚烷基,其中亚烷基和芳基亚烷基任选地间杂以或端接以至少一个独立地为醚、胺、酯、酰胺、氨基甲酸酯或脲的官能团,其中当“a”为 1 时, Q 还可为键、 $-\text{C(O)O-}$ 或 $-\text{C(O)-N(R}'')$)- ;

[0020] X 为亚烷基或为亚烷基聚合物主链,它们各自任选地间杂以 $-\text{S-}$ 或 $-\text{O-}$,其中所述亚烷基聚合物主链任选地被至少一个烷基酯基团取代,所述烷基酯基团任选地被 $-\text{Si(G)}_3$ 、铵基团、聚亚烷基氧基链段、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯取代,其中每个 G 独立地为羟基、烷氧基、酰氧基、芳氧基、卤素、烷基或苯基,且其中至少一个 G 为烷氧基、酰氧基、芳氧基或卤素 ;

[0021] 每个 A 独立地为 $-\text{O-}$ 、 $-\text{N(R}^1\text{)-}$ 、 $-\text{S-}$ 或 $-\text{C(O)O-}$;

[0022] R'' 和 R^1 各自独立地为氢或具有最多 4 个碳原子的烷基 ;

[0023] a 为 1-10 的数 ;

[0024] b 为 1-5 的数 ;

[0025] c 为 1-20 的数 ;

[0026] Rf^{A} 和 Rf^{B} 独立地表示具有 1-6 个碳原子且任选地间杂以至少一个氧原子的部分或完全氟化的烷基 ;

[0027] L 为 F 或 CF_3 ;

[0028] L' 为 F 或 H ;

[0029] W 为亚烷基或亚芳基 ;

[0030] r 为 0 或 1,其中当 r 为 0 时,则 Rf^{A} 间杂以至少一个氧原子 ;

[0031] t 为 0 或 1 ;

[0032] m 为 1、2 或 3 ;

[0033] n 为 0 或 1 ;

[0034] 每个 p 独立地为 1-6 的数 ;

[0035] z 为 2-7 的数 ;和

[0036] R 为亚烷基、亚芳基或芳基亚烷基,它们各自任选地间杂以至少一个缩二脲键、脲基甲酸酯键、脲二酮键或异氰脲酸酯键。

[0037] 在一些实施例中,所述化合物还包含由下式表示的端基 :

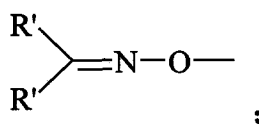
[0038] 烷基 $-\text{A-}$;

[0039] $\text{Rf}^3\text{-Q}^1\text{-A-}$;

[0040] 烷基 $-\text{O-[EO]}_f\text{-[R}^2\text{O]}_g\text{-[EO]}_f\text{-}$;

[0041] 烷基 $-\text{O-[R}^2\text{O]}_g\text{-[EO]}_f\text{-[R}^2\text{O]}_g\text{-}$;

[0042]



[0043] $[(\text{G})_3\text{Si}]_d\text{-X}'\text{-A-}$;

[0044] $(\text{D})_{1-3}\text{-R}^3\text{-A-}$;或

[0045] $(\text{M})_{1-2}\text{-R}^4\text{-A-}$;

[0046] 其中

[0047] Rf^3 为具有最多 6 个碳原子且任选地间杂以一个或两个 -O- 基团的全氟烷基；

[0048] Q^1 为亚烷基或芳基亚烷基，其中亚烷基和芳基亚烷基任选地间杂以或端接以至少一个独立地为醚、胺、酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯或脲的官能团；

[0049] EO 代表 $-CH_2CH_2O-$ ；

[0050] 每个 R^2O 独立地表示 $-CH(CH_3)CH_2O-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2O-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2O-$ 、 $-CH_2CH(CH_2CH_3)O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ 或 $-CH_2C(CH_3)_2O-$ ；

[0051] 每个 f 独立地为 1-150 的数；

[0052] 每个 g 独立地为 0-55 的数；

[0053] 每个 G 独立地为羟基、烷氧基、酰氧基、芳氧基、卤素、烷基或苯基，其中至少一个 G 为烷氧基、酰氧基、芳氧基或卤素；

[0054] 每个 D 独立地为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧化物、环氧丙氧基或乙烯基；

[0055] M 为铵基团、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯；

[0056] 每个 R' 独立地为氢、烷基或芳基；

[0057] R^3 为二价、三价或四价亚烷基；

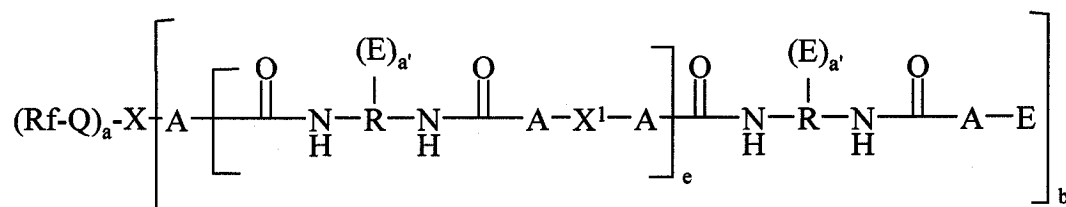
[0058] R^4 是任选地间杂以至少一个醚键或胺键的亚烷基；

[0059] X' 为亚烷基或为亚烷基聚合物主链，它们各自任选地间杂以 -S- 或 -O-，其中所述亚烷基聚合物主链任选地被至少一个烷基酯基团取代，所述烷基酯基团任选地被铵基团、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯取代；和

[0060] d 为 1-5 的数。

[0061] 在一些实施例中，所述化合物由下式表示：

[0062]



[0063] 其中

[0064] 每个 a' 独立地为 0、1 或 2；

[0065] e 为 0-20 的数；

[0066] X^1 为亚烷基、聚亚烷基氧基、氟亚烷基或聚氟亚烷基氧基，其中亚烷基任选地间杂以 -O-、聚二烷基硅氧烷、聚二芳基硅氧烷或聚烷基芳基硅氧烷中的至少一个，并任选地被 -Si(G)₃、铵基团、聚亚烷基氧基链段、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯取代；

[0067] 每个 E 独立地为由下式表示的端基：

[0068] $(Rf-Q)_a-X-A-$ ；

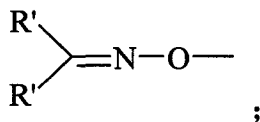
[0069] 烷基 $-A-$ ；

[0070] Rf^3-Q^1-A- ；

[0071] 烷基 $-O-[EO]_f-[R^2O]_g-[EO]_f-$ ；

[0072] 烷基 $-O-[R^2O]_g-[EO]_f-[R^2O]_g-$ ；

[0073]

[0074] $[(\text{G})_3\text{Si}]_d-\text{X}'-\text{A}-$;[0075] $(\text{D})_{1-3}-\text{R}^3-\text{A}-$;或[0076] $(\text{M})_{1-2}-\text{R}^4-\text{A}-$;其中[0077] Rf^3 为具有最多 6 个碳原子且任选地间杂以一个或两个 $-\text{O}-$ 基团的全氟烷基;[0078] Q^1 为亚烷基或芳基亚烷基,其中亚烷基和芳基亚烷基任选地间杂以或端接以至少一个独立地为醚、胺、酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯或脲的官能团;[0079] EO 代表 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$;[0080] 每个 R^2O 独立地表示 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、或 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$;[0081] 每个 f 独立地为 1-150 的数;[0082] 每个 g 独立地为 0-55 的数;[0083] 每个 G 独立地为羟基、烷氧基、酰氧基、芳氧基、卤素、烷基或苯基,其中至少一个 G 为烷氧基、酰氧基、芳氧基或卤素;[0084] 每个 D 独立地为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧化物、环氧丙氧基或乙烯基;[0085] M 为铵基团、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯;[0086] 每个 R' 独立地为氢、烷基或芳基;[0087] R^3 为二价、三价或四价亚烷基;[0088] R^4 为任选地间杂以至少一个醚键或胺键的亚烷基;[0089] X' 为亚烷基或为亚烷基聚合物主链,它们各自任选地间杂以 $-\text{S}-$ 或 $-\text{O}-$,其中所述亚烷基聚合物主链任选地被至少一个烷基酯基团取代,所述烷基酯基团任选地被铵基团、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯取代;和[0090] d 为 1-5 的数。

[0091] 在另一个方面,本发明提供包含如下组分的反应产物的化合物,所述组分包含多官能异氰酸酯化合物和由下式表示的氟化合物:

[0092] $(\text{R}^f-\text{Q})_a-\text{X}-(\text{Z})_b$

[0093] 其中

[0094] 每个 Rf 独立地为:[0095] $\text{Rf}^A-(\text{O})_r-\text{CHL}'-(\text{CF}_2)_n-$;[0096] $[\text{Rf}^B-(\text{O})_t-\text{C}(\text{L})\text{H}-\text{CF}_2-\text{O}]_m-\text{W}-$;[0097] $\text{CF}_3\text{CFH}-\text{O}-(\text{CF}_2)_p-$;[0098] $\text{CF}_3-(\text{O}-\text{CF}_2)_z-$;或[0099] $\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2)_3-\text{O}-\text{CF}_2-$;[0100] 每个 Q 独立地为亚烷基或芳基亚烷基,其中亚烷基和芳基亚烷基任选地间杂以或端接以至少一个独立地为醚、胺、酯、酰胺、氨基甲酸酯或脲的官能团,其中当“ a ”为 1 时, Q 还可为键、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 或 $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}'')$,且其中 R'' 为氢或具有最多 4 个碳原子的烷基;

[0101] X 为亚烷基或为亚烷基聚合物主链,它们各自任选地间杂以 -S- 或 -O-,其中所述亚烷基聚合物主链任选地被至少一个烷基酯基团取代,所述烷基酯基团任选地被 -Si(G)₃、铵基团、聚亚烷基氧基链段、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯取代,其中每个 G 独立地为羟基、烷氧基、酰氧基、芳氧基、卤素、烷基或苯基,且其中至少一个 G 为烷氧基、酰氧基、芳氧基或卤素;

[0102] 每个 Z 独立地为羟基、氨基、硫醇、异氰酸酯、环氧基或羧酸;

[0103] a 为 1-10 的数;

[0104] b 为 1-5 的数;

[0105] Rf^A 和 Rf^B 独立地表示具有 1-6 个碳原子且任选地间杂以至少一个氧原子的部分或完全氟化的烷基;

[0106] L 为 F 或 CF₃;

[0107] L' 为 F 或 H;

[0108] W 为亚烷基或亚芳基;

[0109] r 为 0 或 1,其中当 r 为 0 时,则 Rf^a 间杂以至少一个氧原子;

[0110] t 为 0 或 1;

[0111] m 为 1、2 或 3;

[0112] n 为 0 或 1;

[0113] 每个 p 独立地为 1 至 6 的数;且

[0114] z 为 2 至 7 的数。

[0115] 在另一个方面,本发明提供制备具有表面的制品的方法,所述方法包括用本文公开的化合物处理该表面。在一些实施例中,该表面包含以下至少一者:织物、纺织品、地毯、皮革、纸张、陶瓷(即玻璃、结晶陶瓷、玻璃陶瓷和它们的组合)、天然石头(例如砂岩、石灰石、大理石和花岗岩)、混凝土、砖石、人造石(即工程石头如混凝土)、水泥浆、金属、塑料或木材。在一些实施例中,所述表面为硅质表面。

[0116] 在另一个方面,本发明提供包含表面的制品,其中该表面的至少一部分用本文公开的化合物处理。在一些实施例中,该表面包含以下至少一者:织物、纺织品、地毯、皮革、纸张、陶瓷(即玻璃、结晶陶瓷、玻璃陶瓷和它们的组合)、天然石头(例如砂岩、石灰石、大理石和花岗岩)、混凝土、砖石、人造石(即工程石头如混凝土)、水泥浆、金属、塑料或木材。在一些实施例中,所述表面为硅质表面。

[0117] 在本申请中:

[0118] 术语“一个”、“一种”和“所述”可以与术语“至少一个(至少一种)”互换使用。

[0119] 词语“包含...中的至少一者(包含以下至少一者)”或者“...中的至少一者(以下至少一者)”后面跟着项目的清单,是指包含该清单中的任何一个项目以及两个或更多个项目的任何组合。

[0120] “烷基”和前缀“烷”包括直链和支链基团以及环状基团。在一些实施例中,除非另外指明,否则烷基具有最高至 30 个碳(在一些实施例中,最高至 20、15、12、10、8、7、6 或 5 个碳)。环状基团可以是单环或多环的,并且在一些实施例中,具有 3 至 10 个环碳原子。

[0121] “亚烷基”指以上所定义的“烷基”基团的多价(例如二价、三价或四价)形式。

[0122] “芳基亚烷基”指连接着芳基的“亚烷基”部分。

[0123] 本文所用的术语“芳基”包括碳环型芳族环或环体系,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、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。

[0124] 词语“间杂以至少一个官能团”,例如对烷基(其可氟化或可不氟化)、亚烷基或芳基亚烷基而言,是指在该官能团的两侧具有该烷基、亚烷基或芳基亚烷基的部分。

[0125] 术语“多价”意指连接至少两个基团。

[0126] 术语“聚合的”是指具有这样的结构的分子,该结构包括实际上或概念上源自低相对分子量的分子的单元的多个重复。术语“聚合(的)”包括“寡聚(的)”。

[0127] 术语“尿烷(urethane)”指具有超过一个氨基甲酸酯键、脲键、缩二脲键、脲基甲酸酯键、脲二酮键或异氰脲酸酯键的化合物,这些键以任何组合出现。

[0128] 在本说明书中,所有的数值范围都包括它们的端点和它们的端点之间的非整数,除非另有规定。

具体实施方式

[0129] 对于由式 $(Rf-Q)_a-X-(A-)_b$ 表示的端基和由式 $(Rf-Q)_a-X-(Z)_b$ 表示的氟化合物,每个 Rf 独立地为:

[0130] $Rf^A-(O)_r-CHL'-(CF_2)_n-$ I;

[0131] $[Rf^B-(O)_t-C(L)H-CF_2-O]_m-W-$ II;

[0132] $CF_3CFH-O-(CF_2)_p-$ III;

[0133] $CF_3-(O-CF_2)_z-$ IV;或

[0134] $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CF_2-$ V。

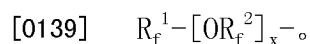
[0135] 在由式 $(Rf-Q)_a-X-(A-)_b$ 表示的端基和由式 $(Rf-Q)_a-X-(Z)_b$ 表示的氟化合物的一些实施例中,每个 Rf 是部分氟化的且独立地为 $Rf^A-(O)_r-CHF-(CF_2)_n-$ 、 $[Rf^B-(O)_t-C(L)H-CF_2-O]_m-W-$ 或 $CF_3CFH-O-(CF_2)_p-$ 。出乎意料地发现,在一些实施例中,与含有完全氟化的链段的化合物相比较,包含这些部分氟化的链段的化合物是有效的拒油和拒水表面处理剂。在由式 $(Rf-Q)_a-X-(A-)_b$ 表示的端基和由式 $(Rf-Q)_a-X-(Z)_b$ 表示的氟化合物的其他实施例中,每个 Rf 独立地为 $CF_3CFH-O-(CF_2)_p-$ 、 $CF_3-(O-CF_2)_z-$ 或 $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CF_2-$ 。在其他实施例中,每个 Rf 独立地为 $CF_3-(O-CF_2)_z-$ 或 $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CF_2-$ 。在一些实施例中,本文所公开的包含这些完全氟化的 Rf 链段的化合物,出乎意料地提高对水和 / 或十六烷的接触角达到高于具有相同数目的全氟化碳原子、但处于不同的构型的处理化合物的程度。

[0136] 在由式 $(Rf-Q)_a-X-(A-)_b$ 表示的端基和由式 $(Rf-Q)_a-X-(Z)_b$ 表示的氟化合物的一些实施例中,Rf 的分子量最多 600 克 / 摩尔(在一些实施例中,最多 500、400 或甚至最多 300 克 / 摩尔)。

[0137] 在式 I 和 II 中, Rf^A 和 Rf^B 独立地代表具有 1-6 个(在一些实施例中,5、4、3、2 或 1 个)碳原子且任选地间杂以至少一个氧原子的部分或完全氟化的烷基基团。 Rf^A 和 Rf^B 包括直链的烷基和带支链的烷基。在一些实施例中, Rf^A 和 / 或 Rf^B 为直链的。在一些实施例中, Rf^A 和 Rf^B 独立地代表具有 1-3 个碳原子的完全氟化的烷基基团。在一些实施例中, Rf^A 和 Rf^B 独立地代表间杂以至少一个氧原子的完全氟化的烷基基团,其中氧原子之间的烷基

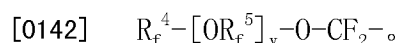
基团具有最多 3 个（在一些实施例中，2 个或 1 个）碳原子，且其中末端烷基基团具有最多 3 个（在一些实施例中，2 个或 1 个）碳原子。在一些实施例中， Rf^A 和 Rf^B 独立地表示具有最多 6 个（在一些实施例中，5、4、3、2 或 1 个）碳原子和最多 2 个氢原子的部分氟化的烷基基团。在一些实施例中， Rf^A 和 Rf^B 独立地代表具有最多 2 个氢原子且间杂以至少一个氧原子的部分氟化的烷基基团，其中氧原子之间的烷基基团具有最多 3 个（在一些实施例中，2 个或 1 个）碳原子，且其中末端烷基基团具有最多 3 个（在一些实施例中，2 个或 1 个）碳原子。

[0138] 在式 I 和 II 的一些实施例中， Rf^A 和 Rf^B 独立地由下式表示：



[0140] R_f^1 是具有 1-3 个（在一些实施例中，1-2 个）碳原子的全氟化烷基。每个 R_f^2 独立地为具有 1-3 个碳原子的全氟化亚烷基。x 为 1-4 的数值。在这些实施例的一些中，t 为 1，且 r 为 1，

[0141] 在式 I 和 II 的一些实施例中， Rf^A 和 Rf^B 独立地由下式表示：



[0143] R_f^4 是具有 1-3 个（在一些实施例中，1-2 个）碳原子的全氟化烷基。每个 R_f^5 独立地为具有 1-3 个碳原子的全氟化亚烷基。y 为 0-4 的数值。在这些实施例的一些中，t 为 0，且 r 为 0。

[0144] 在式 I 和 II 的一些实施例中， Rf^A 和 Rf^B 独立地由式 $R_f^7 - (OCF_2)_p -$ 表示，其中 p 为 1-6（在一些实施例中，1-4 或 1-3），且 R_f^7 选自具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子及 1 或 2 个氢原子的部分氟化的烷基基团和具有 1、2、3 或 4 个碳原子的完全氟化的烷基基团。

[0145] 在式 I 和 II 的一些实施例中， Rf^A 和 Rf^B 独立地由式 $R_f^8 - O - (CF_2)_p -$ 表示，其中 p 为 1-6（在一些实施例中，1-4 或 1-3），且 R_f^8 选自具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子及 1 或 2 个氢原子的部分氟化的烷基基团和具有 1、2、3 或 4 个碳原子的完全氟化的烷基基团。

[0146] 在式 II 中，L 选自 F 和 CF_3 。在式 II 的一些实施例中，L 为 F。在其它实施例中，L 为 CF_3 。

[0147] 在式 I 中， L' 为 H 或 F。在一些实施例中， L' 为 F。

[0148] 在式 II 中，W 选自亚烷基和亚芳基。在一些实施例中，亚烷基包括具有 1-10 个（在一些实施例中，1-4 个）碳原子的直链的、带支链的和环状的亚烷基基团。在一些实施例中，W 为亚甲基。在一些实施例中，W 为亚乙基。在一些实施例中，亚芳基包括具有 1 或 2 个芳环、任选地在环中具有至少一个杂原子（例如 N、O 和 S）、且任选地被至少一个烷基基团或卤素原子取代的基团。在一些实施例中，W 为亚苯基。

[0149] 在式 I 中，r 为 0 或 1。在一些实施例中，r 为 1。在一些实施例中，r 为 0。在其中 r 为 0 的实施例中， Rf^A 通常间杂以至少一个氧原子。

[0150] 在式 II 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^B 通常间杂以至少一个氧原子。

[0151] 在式 II 中，m 为 1、2 或 3。在一些实施例中，m 为 1。

[0152] 在化学式 I 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。

[0153] 在式 III 中，p 为 1 至 6（即 1、2、3、4、5 或 6）的数。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。

[0154] 在式 IV 中, z 为 2-7 (即 2、3、4、5、6 或 7) 的数。在一些实施例中, z 为 2-6、2-5、2-4、3-5 或 3-4 的数。

[0155] 在一些实施例中, 根据本发明的氟化化合物具有由式 III (即 $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2)_p-$) 表示的 Rf 基团。在这些实施例的某些中, Rf 选自 $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2)_3-$ 和 $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2)_5-$ 。

[0156] 在一些实施例中, 根据本发明的氟化化合物具有由式 I 表示的 Rf 基团。在这些实施例的某些中, Rf 选自:

[0157] $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CHF-}$;

[0158] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-}$;

[0159] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-}$;

[0160] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-}$;

[0161] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-}$;

[0162] $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2)_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-}$; 以及

[0163] $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2)_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-}$ 。

[0164] 在这些实施例的其他一些中, Rf 选自:

[0165] $\text{CF}_3\text{-O-CHF-CF}_2\text{-}$;

[0166] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-}$;

[0167] $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-}$;

[0168] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-}$;

[0169] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-}$;

[0170] $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2)_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-}$; 以及

[0171] $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2)_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-}$ 。

[0172] 在这些实施例的其他一些中, Rf 选自:

[0173] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CHF-}$;

[0174] $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CHF-}$;

[0175] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-}$;

[0176] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-}$;

[0177] $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2)_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-}$; 以及

[0178] $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2)_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-}$ 。

[0179] 在这些实施例的其他一些中, Rf 选自:

[0180] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$;

[0181] $\text{C}_2\text{F}_5\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$;

[0182] $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$;

[0183] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$;

[0184] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$;

[0185] $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2)_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$; 以及

[0186] $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2)_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$ 。

[0187] 在这些实施例的其他一些中, Rf 选自:

[0188] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-}$;

[0189] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-}$;

[0190] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-}$; 以及

[0191] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$ 。

[0192] 在一些实施例中, 根据本发明的氟化化合物具有由式 II 表示的 Rf 基团。在这些实施例的一些中, L 为 F, m 为 1, W 为亚烷基 (例如亚甲基或亚乙基)。在这些实施例的某些中, Rf 选自:

[0193] $\text{CF}_3\text{-O-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$;

[0194] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$;

[0195] $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$;

[0196] $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$;

[0197] $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{-}$; 以及

[0198] $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{-}$ 。

[0199] 在这些实施例的其他一些中, Rf 由式 $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{-}$ 表示。在这些实施例的其他一些中, Rf 选自:

[0200] $\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$ 和

[0201] $\text{C}_3\text{F}_7\text{-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{-}$ 。

[0202] 在一些实施例中, 根据本发明的氟化化合物具有由式 IV (即 $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_z\text{-}$) 表示的 Rf 基团。在这些实施例的一些中, z 为 2-6、2-5、2-4、3-5 或 3-4 的数。

[0203] 在一些实施例中, 根据本发明的氟化化合物具有由式 V (即 $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{)}_3\text{-O-CF}_2\text{-}$) 表示的 Rf。

[0204] 在由式 $(\text{Rf-Q})_a\text{-X-(Z)}_b$ 表示的氟化化合物中, 每个 Z 独立地为羟基、氨基、硫醇、异氰酸酯、环氧基或羧酸。在一些实施例中, 每个 Z 独立地为羟基、氨基或异氰酸酯。在一些实施例中, 每个 Z 为羟基。

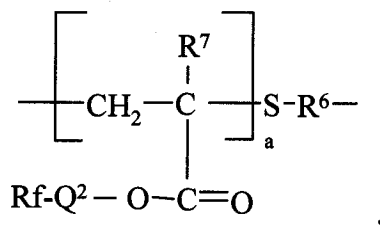
[0205] 在由式 $(\text{Rf-Q})_a\text{-X-(A-)}_b$ 表示的端基中, 每个 A 独立地为 -O-、-N(R¹)-、-S- 或 -C(O)-O-, 其中 R¹ 为氢或具有最多 4 个碳原子的烷基。在一些实施例中, 每个 A 独立地为 -O- 或 -N(R¹)-。在一些实施例中, R¹ 为氢。在一些实施例中, 每个 A 为 -O- (即端基通过与氧键合而连接到化合物)。

[0206] 在由式 $(\text{Rf-Q})_a\text{-X-(A-)}_b$ 表示的端基和由式 $(\text{Rf-Q})_a\text{-X-(Z)}_b$ 表示的氟化化合物中, 每个 Q 独立地为醚 (即 -O-)、胺 (即 -N(R'')-)、酯 (即 -O-C(O)- 或 -C(O)-O-)、酰胺 (即 -N(R'')-C(O)- 或 -C(O)-N(R'')-)、氨基甲酸酯 (即 -N(R'')-C(O)-O- 或 -O-C(O)-N(R'')-) 或脲 (即 -N(R'')-C(O)-N(R'')-), 其中当“a”为 1 时, Q 还可为键、-C(O)-O- 或 -C(O)-N(R'')-, 其中 R'' 为氢或具有最多 4 个碳原子的烷基。词语“间杂以至少一个官能团”是指在官能团的任何一侧具有亚烷基或芳基亚烷基。词语“端接以官能团”是指该官能团连接到式 $(\text{Rf-Q})_a\text{-X-(A-)}_b$ 和 $(\text{Rf-Q})_a\text{-X-(Z)}_b$ 中的 Rf 基团或 X 基团。在一些实施例中, 当“a”为 1 时, Q 选自 -C(O)-N(R'')- 和 -C(O)-O-。在一些实施例中, Q 选自键和 -C(O)-N(R'')-。在一些实施例中, Q 为 -C(O)-N(R'')-。在一些实施例中, Q 为键。在一些实施例中, 当“a”大于 1 时, Q 为 -C(O)-N(R'')- 亚烷基。在一些实施例中, R'' 为氢或甲基。在一些实施例中, R'' 为氢。

[0207] 在由式 $(\text{Rf-Q})_a\text{-X-(A-)}_b$ 表示的端基和由式 $(\text{Rf-Q})_a\text{-X-(Z)}_b$ 表示的氟化化合物中,

X 为亚烷基或为亚烷基聚合物主链,它们各自任选地间杂以 -S- 或 -O-, 其中所述亚烷基聚合物主链任选地被至少一个烷基酯基团取代,所述烷基酯基团任选地被 -Si(G)₃、铵基团、聚亚烷基氧基链段、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯取代,其中每个 G 独立地为羟基(即 -OH)、烷氧基(例如 -O- 烷基)、酰氧基(例如 -O-C(O)- 烷基)、芳氧基(例如 -O- 芳基)、卤素(即氟、氯、溴或碘)烷基(例如甲基或乙基)或苯基,且其中至少一个(例如两个或三个)G 为烷氧基、酰氧基、芳氧基或卤素。在一些实施例中,烷氧基和酰氧基具有最多 6 个(或最多 4 个)碳原子,且其中烷基基团任选地被卤素取代。在一些实施例中,芳氧基具有 6 至 12 个(或 6 至 10 个)碳原子,其可为未取代的或被卤素、烷基(例如具有最高至 4 个碳原子)和卤代烷基取代。在一些实施例中,每个 G 独立地选自卤化物(例如氯化物)和具有最多 10 个碳原子的烷氧基。在一些实施例中,每个 G 独立地为具有 1-6 个(例如 1-4 个)碳原子的烷氧基。在一些实施例中,每个 G 独立地为甲氧基或乙氧基。在一些实施例中,“a”为 1,且 X 为具有最多 10 个(例如最多 8、7、6、5 或 4 个)碳原子的亚烷基。在一些实施例中,X 为任选地间杂以至少一个醚基团的亚烷基。在一些实施例中,“a”大于 1(例如 10、9、8、7、6、5、4、3 或 2),且 X 为亚烷基聚合物主链。在一些实施例中,b 大于 1(例如 2、3 或 4)。在一些实施例中,亚烷基聚合物主链被至少一个(例如至少 2、3 或 5 个)烷基酯基团取代。在一些实施例中,亚烷基聚合物主链由下式表示:

[0208]



[0209] 其中

[0210] a 为 2-10(例如 2、3、4、5、6、7、8、9 或 10);

[0211] 每个 Q² 独立地为 -C(O)-N(R'')- 亚烷基、亚烷基、-C(O)-N(R'')- 芳基亚烷基或芳基亚烷基,它们各自任选地间杂以至少一个醚键,且其中 R'' 为氢或具有最多 4 个碳原子的烷基;

[0212] R⁶ 为亚烷基、亚芳基或芳基亚烷基,它们各自为二价的或三价的且任选地间杂以至少一个醚键;和

[0213] 每个 R⁷ 独立地为氢或具有最多 4 个碳原子的烷基。

[0214] 在某些实施例中,每个 R⁷ 独立地为氢或甲基。三价 R⁶ 基团可例如被两个 Z 基团(例如羟基基团)取代。

[0215] 在一些实施例中,a 和 b 各自为 1,X 为亚烷基,且 Q 为键、-C(O)O- 或 -C(O)-N(R)-。

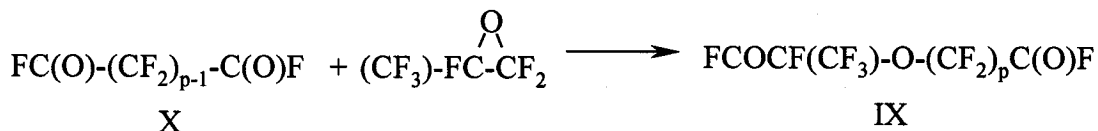
[0216] 在一些实施例中,由式 (Rf-Q)_a-X-(Z)_b 表示的氟化化合物在其与异氰酸酯基团之间发生缩合反应后,被转化成由式 (Rf-Q)_a-X-(A-)_b 表示的端基。由式 (Rf-Q)_a-X-(Z)_b 表示的氟化化合物可例如从部分或完全氟化的羧酸及其盐、羧酸酯或羧酰卤出发来制备。部分和完全氟化的羧酸及其盐、羧酸酯和羧酰卤可以通过已知方法制备。例如,由下式表示的起始物质:Rf^A-(O)_r-CHF-(CF₂)_n-C(O)G' 或 [Rf^B-(O)_t-C(L)H-CF₂-O]_m-W-C(O)G', 其中 G' 表示 -OH、-O- 烷基(例如具有 1-4 碳原子)或 -F,且 Rf^A、Rf^B、n、m、L、t、r 和 W 如上所定义,

[0227] IX

[0228] 根据已知方法,该反应通常在水和碱(例如金属氢氧化物或金属碳酸盐)的存在下在高温下进行;参见,例如,美国专利 No. 3, 555, 100 (Garth 等人),该专利涉及双官能全氟化酰基氟的脱羰的公开内容以引用方式并入本文。

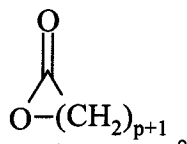
[0229] 式 IX 化合物可以通过(例如)使式 X 的全氟化二酰基氟(diacid fluoride)与六氟环氧丙烷按照如下反应式进行偶联而获得:

[0230]



[0231] 式 X 化合物可以(例如)通过使式 $\text{CH}_3\text{OCO(CH}_2\text{)}_{p-1}\text{COOCH}_3$ 的双官能酯或下式的内酯进行电化学氟化或直接氟化而获得

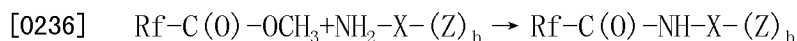
[0232]



[0233] 进行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 日公布的国际申请公开 No. WO 98/50603 中有描述。进行直接氟化的一般方法在例如美国专利 No. 5, 488, 142 (Fall 等人) 中有描述。

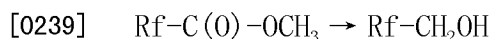
[0234] 一些可用于制备由式 $(\text{Rf-Q})_a\text{-X-(Z)}_b$ 表示的化合物的羧酸和羧酰氟是可市售获得的。例如,式 $\text{CF}_3\text{-[O-CF}_2\text{]}_{1-3}\text{C(O)OH}$ 的羧酸可获自 Anles Ltd. (俄罗斯圣彼得堡)。

[0235] 其中 a 为 1 的由式 $(\text{Rf-Q})_a\text{-X-(Z)}_b$ 表示的化合物,可例如使用多种常规方法从部分或完全氟化的羧酸或其盐、其酰基氟或羧酸酯(例如 Rf-C(O)-OCH_3) 制备。例如,可将甲酯用式 $\text{NH}_2\text{-X-(Z)}_b$ 的胺按照以下反应程序进行处理。



[0237] 在这个程序中,Rf 和 Z 如在以上实施例的任何一个中所定义,X 为亚烷基,b 通常为 1 或 2。合适的由式 $\text{NH}_2\text{-X-(Z)}_b$ 表示的胺包括乙醇胺、3-氨基-1-丙醇、2-氨基-1-丙醇、4-氨基-1-丁醇、3-氨基-1,2-丙二醇、甘氨酸、亚氨基二乙酸、谷氨酸和天冬氨酸。该反应可例如在高温(例如最高达 80°C、70°C、60°C 或 50°C)下进行,且可在纯态下进行或者在合适的溶剂中进行。

[0238] 其中 a 和 b 各自为 1 的式 $(\text{Rf-Q})_a\text{-X-(Z)}_b$ 表示的化合物,可例如通过使用常规方法(例如通过氢化物还原,例如使用硼氢化钠),如以下反应程序所示,将式 Rf-C(O)-OCH_3 的酯或式 Rf-C(O)-OH 的羧酸还原成式 $\text{Rf-CH}_2\text{OH}$ 的羟基取代的化合物来制备,其中 Rf 如在以上实施例的任何一个中所定义,Q 为键,X 为 CH_2 。



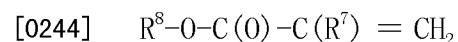
[0240] 其中 a 大于 1 (即 2、3、4、5、6、7、8、9 或 10) 且其中 X 为亚烷基聚合物主链的式 $(\text{Rf-Q})_a\text{-X-(Z)}_b$ 表示的化合物可例如这样制备:使用多种常规方法使部分或完全氟化的羧酸或其盐、其酰基氟或羧酸酯(例如 Rf-C(O)-OCH_3) 反应以制备出具有可聚合的双键的化合物(例如具有式 $\text{Rf-Q-C(R}^f\text{)=CH}_2$),该化合物然后可在游离基条件下进行反应。例如,式

Rf-(CO)NHCH₂CH₂O(CO)C(R⁷) = CH₂ 的化合物可这样制备:首先使 Rf-C(O)-OCH₃ 例如与乙醇胺反应以制备醇封端的 Rf-(CO)NHCH₂CH₂OH, 后者然后可例如与甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酐、丙烯酸或丙烯酰氯反应以制备其中 R⁷ 分别为甲基或氢的式 Rf-(CO)NHCH₂CH₂O(CO)C(R⁷) = CH₂ 的化合物。其他的氨基醇(例如式 N(R'')HQ'' OH 的氨基醇)可用于此反应程序中以提供式 Rf-C(O)-N(R'')-Q''-O-C(O)-C(R⁷) = CH₂ 的化合物, 其中 Q'' 为亚烷基或芳基亚烷基, 它们各自任选地间杂以至少一个醚键(即 -O-), 且 R'' 和 R⁷ 如上所定义。又如, 可以使 Rf-C(O)-OCH₃ 与烯丙基胺或 N-烯丙基苯胺反应来分别制备式 Rf-(CO)NHCH₂-CH = CH₂ 或式 Rf-(CO)NH-C₆H₄-CH₂CH₂ = CH₂ 的化合物。类似地, 可以使 Rf-C(O)-OCH₃ 例如与烯丙醇反应以得到式 Rf-(CO)OCH₂CH = CH₂ 的化合物。再如, 可用常规方法(例如氢化物(如硼氢化钠)还原), 将式 Rf-C(O)-OCH₃ 的酯或式 Rf-C(O)-OH 的羧酸还原成式 Rf-CH₂OH 的醇。然后可使式 Rf-CH₂OH 的醇与例如甲基丙烯酰氯反应, 从而得到式 Rf-CH₂O(CO)C(R) = CH₂ 的化合物。也可以使式 Rf-CH₂OH 的醇与例如烯丙基溴反应, 从而得到式 Rf-CH₂OCH₂CH = CH₂ 的化合物。合适的反应和反应物的例子还公开于例如欧洲专利 EP 870 778A1(1998 年 10 月 14 日公布) 和美国专利 No. 3, 553, 179(Bartlett 等人), 这两个专利的公开内容以引用方式并入本文。

[0241] 由式 (Rf-Q)_a-X-(Z)_b 表示的化合物和由式 (Rf-Q)_a-X-(A-)_b 表示的端基, 其中 b 大于 1(即 2、3、4 或 5), 且其中 X 为亚烷基聚合物主链, 可从具有可聚合双键和 Z 基团的单体制备。例如, 可使用式 HO-R⁴-O-C(O)-C(R⁷) = CH₂ 的化合物, 其中 R⁷ 为例如氢或甲基, R⁴ 为任选地间杂以至少一个醚键的亚烷基。这些单体的实例包括甲基丙烯酸羟乙酯。其他有用的单体包括 N-羟甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酸异氰酸酯(isocyanato methacrylate)。

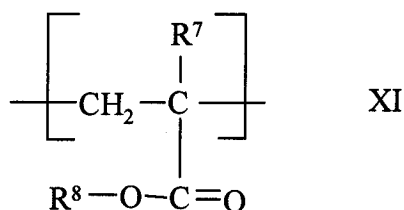
[0242] 分别由式 (Rf-Q)_a-X-(Z)_b 和 (Rf-Q)_a-X-(A-)_b 表示的聚合化合物或端基, 也可通过聚合由例如式 Rf-Q-C(R⁷) = CH₂ 表示的化合物和由式 HS-R⁶-(Z)_b 表示的链转移剂来制备, 其中 R⁶ 为亚烷基、亚芳基或芳基亚烷基, 它们各自任选地间杂以至少一个醚键。有用的由式 HS-R⁶-(Z)_b 表示的链转移剂的例子包括 2-巯基乙醇、巯基乙酸、2-巯基苯甲酸、3-巯基-2-丁醇、2-巯基磺酸、2-巯基乙硫醚、2-巯基烟酸、4-羟基苯硫酚、3-巯基-1,2-丙二醇、1-巯基-2-丙醇、2-巯基丙酸、N-(2-巯基丙酰基)甘氨酸、2-巯基吡啶酚、巯基琥珀酸、2,3-二巯基丙磺酸、2,3-二巯基丙醇、2,3-二巯基琥珀酸、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑、3,4-甲苯二硫醇、o-, m- 和 p- 硫甲酚、2-巯基乙胺、乙基环己二硫醇、p-薄荷烷-2,9-二硫醇和 1,2-乙二硫醇。在一些实施例中, 链转移剂为 2-巯基乙醇或 3-巯基-1,2-丙二醇。

[0243] 对于分别由式 (Rf-Q)_a-X-(Z)_b 和 (Rf-Q)_a-X-(A-)_b 表示的聚合化合物或端基的一些实施例, X 包含至少一个(例如至少 1、2 或 5 个)烷基酯侧基。在这些实施例的一些中, 该聚合物化合物或端基可这样制备: 将至少一种由下式表示的化合物包括在聚合反应中,



[0245] 以提供至少一个由下式 XI 表示的二价单元:

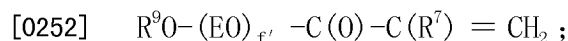
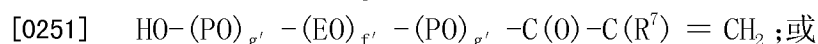
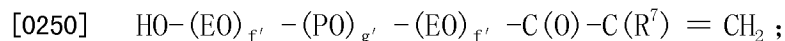
[0246]



[0247] 其中每个 R^7 独立地选自氢和具有 1-4 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^8 独立地为具有 1 至 30 个（在一些实施例中，1-25 个、1-20 个、1-10 个、4-25 个、8-25 个或甚至 12-25 个）碳原子的烷基。在一些实施例中， R^7 选自氢和甲基。在一些实施例中， R^8 选自十六烷基和十八烷基。

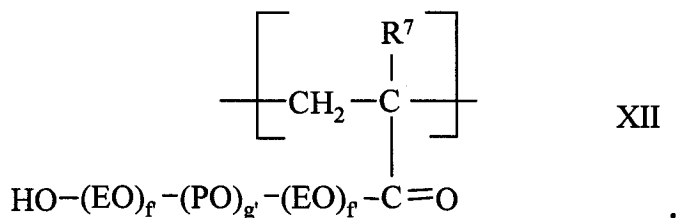
[0248] 式 $\text{R}^8 - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{C}(\text{R}^7) = \text{CH}_2$ 的化合物（例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸十六烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸二十二烷基酯）可例如从几个化学品供应商获得（例如 Sigma-Aldrich Company, St. Louis, MO ; VWR International, West Chester, PA ; Monomer-Polymer & Dajac Labs, Festerville, PA ; Avocado Organics, Ward Hill, MA ; 和 Ciba Specialty Chemicals, 瑞士巴塞尔），或者可通过常规方法合成。某些式 $\text{R}^8 - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{C}(\text{R}^7) = \text{CH}_2$ 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 $\text{R}^8 - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{C}(\text{R}^7) = \text{CH}_2$ 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。

[0249] 对于分别由式 $(\text{Rf-Q})_a - \text{X} - (\text{Z})_b$ 和 $(\text{Rf-Q})_a - \text{X} - (\text{A-})_b$ 表示的聚合化合物或端基的一些实施例，X 包含至少一个（例如至少 1、2 或 5 个）水增溶性侧基，例如聚亚烷基氧基链段、铵基团、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯、磷酸酯或胺-氧化物基团。在一些实施例中，该聚合化合物或端基可这样制备：将至少一种包含聚亚烷基氧基链段且由下式表示的化合物包括在聚合反应中，

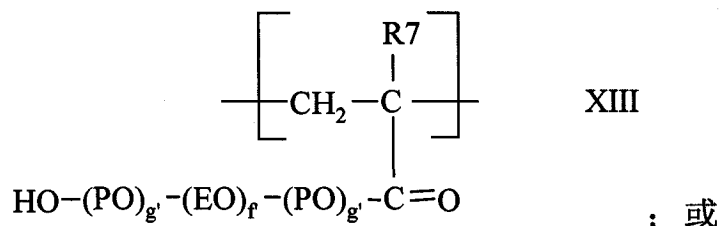


[0253] 以提供由下式表示的二价单元：

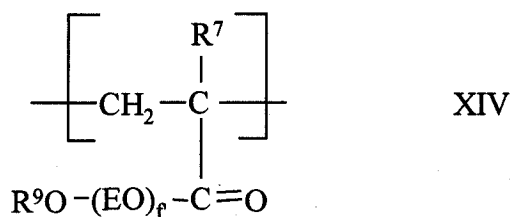
[0254]



[0255]



[0256]



[0257] 其中

[0258] R^7 和 R^9 各自独立地为氢或具有 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）；

[0259] EO 代表 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ；

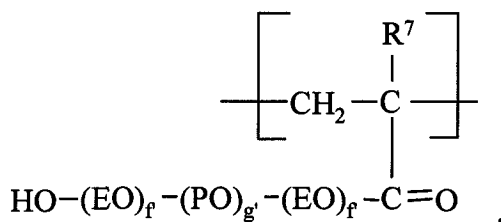
[0260] 每个 PO 独立地表示 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ ；

[0261] 每个 f' 独立地为 1-150 的数（在一些实施例中，从 7 至约 140 或从 14 至约 130）；和

[0262] 每个 g' 独立地为 0-55 的数（在一些实施例中，从约 21 至约 54 或从约 9 至约 25）。

[0263] 在一些实施例中， R^7 和 R^9 各自独立地为氢或甲基。在这些实施例的一些中，该二价单元由下式表示：

[0264]



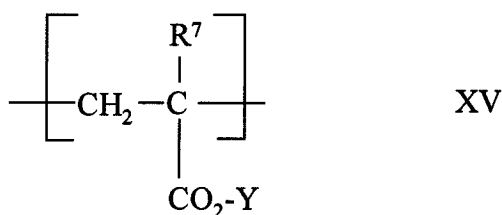
[0265] 其中 f' 为 5-15 的数（在一些实施例中，从 9-13 或 11），且其中 g' 为 15-25 的数（在一些实施例中，19-23 或 21）。

[0266] 式 $\text{HO}-(\text{EO})_{f'}-(\text{PO})_{g'}-(\text{EO})_{f'}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}^7)=\text{CH}_2$ 、 $\text{HO}-(\text{PO})_{g'}-(\text{EO})_{f'}-(\text{PO})_{g'}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}^7)=\text{CH}_2$ 或 $\text{R}^9\text{O}-(\text{EO})_{f'}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}^7)=\text{CH}_2$ 的化合物可通过已知的方法制备，例如通过将丙烯酰氯与分子量为约 200-10,000 克/摩尔的聚乙二醇（例如以商品名“CARBOWAX”获自 Union Carbide 的那些聚乙二醇，Union Carbide 为 Dow Chemical (Midland, MI) 的全资子公司）或者分子量为约 500-15000 克/摩尔的环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物（例如以商品名“PLURONIC”获自 BASF Corporation（德国路德维希港）的那些环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物）进行组合。当使用环氧乙烷和环氧丙烷的二醇官能化共聚物时，二官能化丙烯酸酯（例如由式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^7)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{EO})_{f'}-(\text{PO})_{g'}-(\text{EO})_{f'}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}^7)=\text{CH}_2$ 或 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^7)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{PO})_{g'}-(\text{EO})_{f'}-(\text{PO})_{g'}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}^7)=\text{CH}_2$ 表示，其中 f' 、 g' 、 R^7 、EO 和 PO 如上所定义）可制备出来并可用于与具有式 $\text{Rf}-\text{Q}-\text{C}(\text{R})=\text{CH}_2$ 的化合物进行共聚反应。

[0267] 在一些实施例中，分别由式 $(\text{Rf}-\text{Q})_a-\text{X}-(\text{Z})_b$ 和 $(\text{Rf}-\text{Q})_a-\text{X}-(\text{A}^-)_b$ 表示的聚合物化合物或端基可这样制备：将至少一种由式 $\text{YOOC}-\text{C}(\text{R}^7)=\text{CH}_2$ 、 $(\text{YO})_2(\text{O})\text{P}-\text{C}(\text{R}^7)=\text{CH}_2$ 或 $\text{Z}'-\text{V}-\text{Q}^3\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}^7)=\text{CH}_2$ 表示的化合物包括在聚合反应中，以提供由下式表示的阴离子

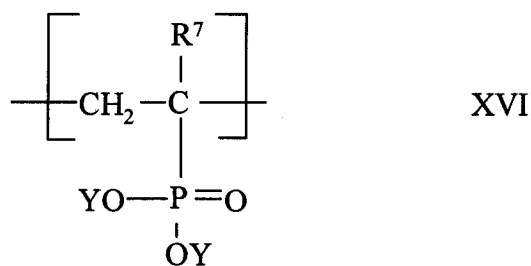
型二价单元：

[0268]



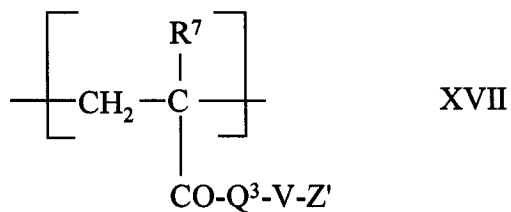
；

[0269]



； 或

[0270]



；

[0271] 其中

[0272] Q^3 选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 和 $-\text{N}(\text{R}'')-$ (在一些实施例中, $-\text{O}-$) ；

[0273] R'' 和 R^7 各自独立地选自氢和具有 1-4 个碳原子的烷基 (例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、异丁基或叔丁基) ；

[0274] V 为任选地间杂以至少一个醚键 (即 $-\text{O}-$) 或胺键 (即 $-\text{N}(\text{R}'')-$) 的亚烷基 ；

[0275] 每个 Y 独立地选自氢和抗衡阳离子 ；和

[0276] 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 $-\text{CO}_2\text{Y}$ 。

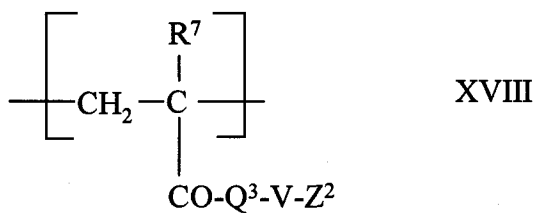
[0277] 在一些实施例中, R'' 和 R^7 各自独立地为氢或甲基。在一些实施例中, V 是具有 2-4 个 (在一些实施例中, 2 个) 碳原子的亚烷基。在一些实施例中, Y 为氢。在一些实施例中, Y 为抗衡阳离子。示例性的 Y 抗衡阳离子包括碱金属 (例如钠、钾和锂)、碱土金属 (例如钙和镁)、铵、烷基铵 (例如四烷基铵), 以及具有带正电荷的氮原子的五至七元杂环基团 (例如吡咯鎓离子、吡唑鎓离子、吡咯烷鎓离子、咪唑鎓离子、三唑鎓离子、异噁唑鎓离子、噁唑鎓离子、噻唑鎓离子、异噻唑鎓离子、噁二唑鎓离子、噁三唑鎓离子、二噁唑鎓离子、噁噻唑鎓离子、吡啶鎓离子、哒嗪鎓离子、嘧啶鎓离子、吡嗪鎓离子、哌嗪鎓离子、三嗪鎓离子、噁嗪鎓离子、哌啶鎓离子、噁噻唑鎓离子、噁二唑鎓离子以及吗啉鎓离子)。

[0278] 有用的由式 $\text{YOOOC}-\text{C}(\text{R}^7)=\text{CH}_2$ 、 $(\text{YO})_2(\text{O})\text{P}-\text{C}(\text{R}^7)=\text{CH}_2$ 或 $\text{Z}'-\text{V}-\text{Q}^3\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}^7)=\text{CH}_2$ 表示的化合物包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸 β -羧乙酯、甲基丙烯酸 β -羧乙酯、乙烯基膦酸、甲基丙烯酸磷酸乙二醇酯和 2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸 (AMPS)。

[0279] 在一些实施例中, 分别由式 $(\text{Rf}-\text{Q})_a-\text{X}-(\text{Z})_b$ 和 $(\text{Rf}-\text{Q})_a-\text{X}-(\text{A})_b$ 表示的聚合聚合物

或端基可这样制备:将至少一种由式 $Z^2-V-Q^3C(O)-C(R^7) = CH_2$ 表示的化合物包括在聚合反应中,以提供由下式表示的二价单元:

[0280]



[0281] 其中

[0282] Q^3 选自 $-O-$ 、 $-S-$ 和 $-N(R'')$ (在一些实施例中, $-O-$);

[0283] R'' 和 R^7 各自独立地选自氢和具有 1-4 个碳原子的烷基(例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、异丁基或叔丁基);

[0284] V 为任选地间杂以至少一个醚键(即 $-O-$)或胺键(即 $-N(R'')$)的亚烷基(在一些实施例中,具有 2-4 个碳原子的亚烷基,或者在一些实施例中,具有 2 个碳原子的亚烷基)。和

[0285] Z^2 选自 $-[N(R^{10})_3]^+E^-$ 、 $-N^+(OY^1)(R^{11})_3$ 、 $-N^+(R^{10})_2-(CH_2)_{1-6}-SO_3Y^1$ 和 $-N^+(R^{10})_2-(CH_2)_{1-6}-CO_2Y^1$, 其中

[0286] 每个 R^{10} 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);

[0287] 每个 R^{11} 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^{11} 基团可以连接形成 5-7 元环,该环任选含有至少一个 O、N 或 S 并且任选被具有 1-6 个碳原子的烷基取代;

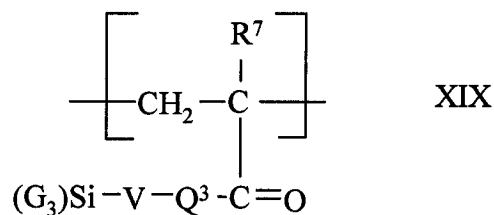
[0288] E^- 为抗衡阴离子(例如乙酸根、氯、溴、碘和甲基硫酸根);和

[0289] Y^1 选自氢和游离阴离子。在一些实施例中, R'' 和 R^7 各自独立地为氢或甲基。

[0290] 有用的式 $Z^2-V-Q^3C(O)-C(R^7) = CH_2$ 的化合物包括可从(甲基)丙烯酸氨基烷基酯(如甲基丙烯酸-N,N'-二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸-N,N'-二甲基氨基乙酯和甲基丙烯酸-N-叔丁基氨基乙酯)制备的那些化合物,所述(甲基)丙烯酸氨基烷基酯可市售获得(例如从 Sigma-Aldrich 获得),并可用常规技术进行季铵化,例如通过与烷基卤(例如溴丁烷、溴庚烷、溴癸烷、溴十二烷或溴十六烷)在合适的溶剂中并任选地在游离基抑制剂存在下反应来进行季铵化,以提供其中 Z^2 为 $-[N(R^{10})_3]^+E^-$ 的化合物。其他有用的具有式 $Z^2-V-Q^3C(O)-C(R^7) = CH_2$ 的化合物包括丙烯酸-N,N'-二甲氨基乙酯甲基氯化季铵(methyl chloride quaternary)和甲基丙烯酸-N,N'-二甲氨基乙酯甲基氯化季铵,它们分别以商品名“CIBA AGEFLEX FA1Q80MC”和“CIBA AGEFLEX FM1Q75MC”获自 Ciba Specialty Chemicals(瑞士巴塞尔)。

[0291] 对于分别由式 $(Rf-Q)_a-X-(Z)_b$ 和 $(Rf-Q)_a-X-(A)_b$ 表示的聚合化合物或端基的一些实施例,X 包含至少一个(例如至少 1、2 或 5 个)硅烷侧基。在这些实施例的一些中,该聚合化合物或端基可这样制备:将至少一种由式 $(G)_3-Si-V-Q^3C(O)-C(R^7) = CH_2$ 表示的化合物包括在聚合反应中,以提供由下式表示的二价单元:

[0292]



[0293] 其中

[0294] Q^3 选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 和 $-\text{N}(\text{R}'')$ ($-\text{O}-$) ;[0295] R'' 和 R^7 各自独立地选自氢和具有 1-4 个碳原子的烷基 (例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、异丁基或叔丁基) ;[0296] V 为任选地间杂以至少一个醚键 (即 $-\text{O}-$) 或胺键 (即 $-\text{N}(\text{R}'')$) 的亚烷基 (在一些实施例中, 具有 2-4 个碳原子的亚烷基, 或者在一些实施例中, 具有 2 个碳原子的亚烷基) ;和[0297] 每个 G 独立地为羟基、烷氧基、酰氧基、芳氧基、卤素、烷基或苯基, 其中至少一个 (例如 2 或 3 个) G 为烷氧基、酰氧基、芳氧基或卤素。[0298] 在一些实施例中, R'' 和 R^7 各自独立地为氢或甲基。[0299] 一些式 $[(\text{G})_3\text{Si}-\text{V}-\text{Q}^3\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}^7) = \text{CH}_2]$ 的化合物可市售获得 (例如 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 可例如以商品名“SILQUESTA-174SILANE”获自 OSi Specialties (Greenwich, CT))。[0300] 还可通过在聚合反应中使用硅烷取代的硫醇 (例如 3-巯基丙基三甲氧基硅烷, 可以商品名“DYNASYLAN”获自例如 Huls America, Inc. (Somerset, NJ)) 作为链转移剂, 将硅烷掺入到分别由式 $(\text{Rf}-\text{Q})_a-\text{X}-(\text{Z})_b$ 和 $(\text{Rf}-\text{Q})_a-\text{X}-(\text{A})_b$ 表示的聚合化合物或端基中。[0301] 至少一种式 $\text{Rf}-\text{Q}-\text{C}(\text{R}^7) = \text{CH}_2$ 化合物和至少一种例如以下各式表示的第二化合物可在添加的自由基引发剂存在下进行: $\text{R}^8-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}^7) = \text{CH}_2$ 、 $\text{HO}-(\text{EO})_{f'}$ 、 $-(\text{PO})_{g'}$ 、 $-(\text{EO})_{f'}$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}^7) = \text{CH}_2$ 、 $\text{HO}-(\text{PO})_{g'}$ 、 $-(\text{EO})_{f'}$ 、 $-(\text{PO})_{g'}$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}^7) = \text{CH}_2$ 、 $\text{R}^9\text{O}-(\text{EO})_{f'}$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}^7) = \text{CH}_2$ 、 $\text{YOOC}-\text{C}(\text{R}^7) = \text{CH}_2$ 、 $(\text{YO})_2(\text{O})\text{P}-\text{C}(\text{R}^7) = \text{CH}_2$ 、 $\text{Z}'-\text{V}-\text{Q}^3\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}^7) = \text{CH}_2$ 、 $\text{Z}^2-\text{V}-\text{Q}^3\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}^7) = \text{CH}_2$ 或 $(\text{G})_3-\text{Si}-\text{V}-\text{Q}^3\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}^7) = \text{CH}_2$ 。诸如那些在本领域中公知和广泛使用的自由基引发剂可用来引发组分的聚合反应。示例性的自由基引发剂在美国专利 No. 6, 664, 354 (Savu 等人) 中有描述, 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。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。

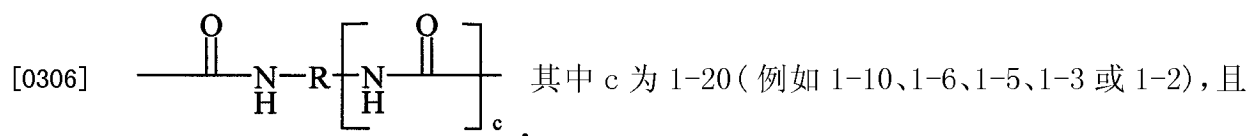
[0302] 在一些实施例中, 聚合反应是在溶剂中进行。组分可以任何合适的浓度 (例如, 基于反应混合物的总重量, 为约 5 重量%至约 80 重量%) 存在于反应介质中。合适的溶剂的示例性例子包括脂族烃和脂环烃 (例如己烷、庚烷、环己烷)、芳族溶剂 (例如苯、甲苯、二甲苯)、醚 (例如乙醚、甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚和二异丙醚)、酯 (例如乙酸乙酯、乙酸丁酯)、醇 (例如乙醇和异丙醇)、酮 (例如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮)、卤化溶剂 (例如甲基氯仿、1, 1, 2-三氯乙烷、1, 2, 2-三氯乙烷、三氯乙烯、三氟甲苯和氢氟醚, 例如可以商品名“HFE-7100”和“HFE-7200”获自 3M Company (St. Paul, MN)), 以及它们的混合物。

[0303] 聚合可以在适合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。虽然要列举适合于所有的引发剂和所有的溶剂的具体温度是不切实际的,但通常合适的温度在约 30°C 至约 200°C 的范围内(在一些实施例中,约 40°C 至约 100°C 或约 50°C 至约 80°C)。

[0304] 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。

[0305] 在一些实施例中,根据本发明的化合物包含如下组分的反应产物,所述组分包含多官能异氰酸酯化合物。在这些实施例的一些中,该多官能异氰酸酯化合物包含至少两个(例如 2、3、4 个或更多个)通过亚烷基、亚芳基或芳基亚烷基连接在一起的异氰酸酯基团,所述亚烷基、亚芳基或芳基亚烷基各自任选地连接到缩二脲、脲基甲酸酯、异氰脲酸酯或脲二酮中的至少一个。在一些实施例中,根据本发明的化合物包含具有由下式表示的链段的多价单元:



R 为亚烷基、亚芳基或芳基亚烷基,它们各自任选地间杂以至少一个缩二脲键、脲基甲酸酯键、脲二酮键或异氰脲酸酯键。由此式表示的链段可例如通过多官能异氰酸酯化合物发生缩合反应以形成氨基甲酸酯键、脲键、缩二脲键或脲基甲酸酯键来制备。在一些实施例中,多官能异氰酸酯是二异氰酸酯,其中两个异氰酸酯(即 -NCO)基团通过二价亚烷基、亚芳基或芳基亚烷基连接。在一些实施例中,多官能异氰酸酯是三异氰酸酯,其中三个异氰酸酯基团独立地连接到亚烷基、亚芳基或芳基亚烷基基团,而亚烷基、亚芳基或芳基亚烷基基团连接到缩二脲或异氰脲酸酯。也可使用多官能异氰酸酯化合物的混合物。

[0307] 有用的芳族多官能异氰酸酯化合物包括 2,4- 甲苯二异氰酸酯(TDI)、2,6- 甲苯二异氰酸酯、TDI 与三羟甲基丙烷的加合物(可例如以商品名“DESMODUR CB”获自 Bayer Corporation(Pittsburgh, Pa.))、TDI 的异氰脲酸酯三聚物(可例如以商品名“DESMODUR IL”获自 Bayer Corporation)、二苯基甲烷 4,4' - 二异氰酸酯(MDI)、二苯基甲烷 2,4' - 二异氰酸酯、1,5- 二异氰酸萘、1,4- 亚苯基二异氰酸酯、1,3- 亚苯基二异氰酸酯、1- 甲氧基 -2,4- 亚苯基二异氰酸酯、1- 氯苯基 -2,4- 二异氰酸酯以及它们的混合物。

[0308] 有用的多官能亚烷基异氰酸酯化合物包括 1,4- 四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基 1,4- 二异氰酸酯、六亚甲基 1,6- 二异氰酸酯(HDI)、1,12- 十二烷二异氰酸酯、2,2,4- 三甲基 - 六亚甲基二异氰酸酯(TMDI)、2,4,4- 三甲基 - 六亚甲基二异氰酸酯、2- 甲基 -1,5- 五亚甲基二异氰酸酯、二聚物二异氰酸酯、二异氰酸己酯的脲、1,6- 二异氰酸己酯(HDI)的缩二脲(可例如以商品名“DESMODUR N-100”和“DESMODUR N-3200”获自 Bayer Corporation)、HDI 的异氰脲酸酯(可例如以商品名“DESMODUR N-3300”和“DESMODUR N-3600”获自 Bayer Corporation)、HDI 的异氰脲酸酯和 HDI 的脲二酮的共混物(可例如以商品名“DESMODUR N-3400”获自 Bayer Corporation)、二环己基甲烷二异氰酸酯(H12MDI,可例如以商品名“DESMODUR W”获自 Bayer Corporation)、4,4' - 异丙基 - 双(环己基异氰酸酯)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、环丁烷 -1,3- 二异氰酸酯、环己烷 1,3- 二异氰酸酯、环己烷 1,4- 二异氰酸酯(CHDI)、1,4- 环己烷双(亚甲基异氰酸酯)(BDI)、1,3- 双(异氰酸甲基)环己烷

(H₆XDI)、3-异氰酸甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯以及它们的混合物。

[0309] 有用的多官能芳基亚烷基异氰酸酯包括间四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯(m-TMXDI)、对四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯(p-TMXDI)、1,4-亚二甲苯基二异氰酸酯(XDI)、1,3-亚二甲苯基二异氰酸酯、p-(1-异氰酸乙基)-苯基异氰酸酯、间-(3-异氰酸丁基)-苯基异氰酸酯、4-(2-异氰酸环己基-甲基)-苯基异氰酸酯以及它们的混合物。

[0310] 在包含多官能异氰酸酯化合物的组分的一些实施例中,该多官能异氰酸酯化合物是六亚甲基 1,6-二异氰酸酯(HDI)、1,12-十二烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二环己基甲烷 4,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯(MDI),前述这些酯的缩二脲、脲二酮或异氰脲酸酯,以及前述这些化合物的混合物。

[0311] 其他的有用的三异氰酸酯是那些通过使三摩尔的二异氰酸酯与一摩尔的三醇反应获得的三异氰酸酯。例如,可使甲苯二异氰酸酯、3-异氰酸甲基-3,4,4-三甲基环己基异氰酸酯或间四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯与 1,1,1-三(羟甲基)丙烷反应以形成三异氰酸酯。与间四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯反应所得的产物是可市售获得的,例如以商品名“CYTHANE 3160”获自 American Cyanamid(Stamford, Conn.)。

[0312] 在包括包含多官能异氰酸酯和氟化化合物的组分的反应产物的化合物的一些实施例中,所述组分还包含其他可根据期望的应用来选择的异氰酸酯反应性双官能或单官能材料。在一些实施例中,所述组分还包含以下物质中的至少一种:氟化醇、氟化多元醇、非氟化多元醇、脂族醇、脂族多胺、由式 [(G)₃Si]_a-X'-Z 表示的硅烷化合物、肟、由式 (D)₁₋₃-R³-Z 表示的可聚合化合物或由式 M-R⁴-Z 表示的化合物(例如水溶性化合物),其中

[0313] 每个 G 独立地为羟基、烷氧基、酰氧基、芳氧基、卤素、烷基或苯基,其中至少一个 G 为烷氧基、酰氧基、芳氧基或卤素;

[0314] X' 为亚烷基或为亚烷基聚合物主链,它们各自任选地间杂以 -S- 或 -O-, 其中所述亚烷基聚合物主链任选地被至少一个烷基酯基团取代,所述烷基酯基团任选地被铵基团、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯取代;

[0315] 每个 D 独立地为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧化物、环氧丙氧基或乙烯基;

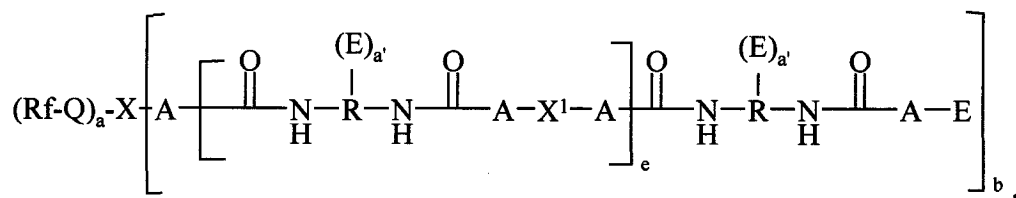
[0316] M 为铵基团、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯;

[0317] R³ 为二价、三价或四价亚烷基;

[0318] R⁴ 为任选地间杂以至少一个醚键的亚烷基;且 Z 如上所定义。

[0319] 在其中根据本发明的化合物是由下式来表示的一些实施例中:

[0320]



[0321] X¹ 为亚烷基、聚亚烷基氧基、氟亚烷基或聚氟亚烷基氧基,其中亚烷基任选地间杂以 -O-、聚二烷基硅氧烷、聚二芳基硅氧烷或聚烷基芳基硅氧烷中的至少一者,并任选地被 -Si(G)₃、铵基团、聚亚烷基氧基链段、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯取代。在一些实施例中,X¹ 为亚烷基或聚亚烷基氧基。在一些实施例中,X¹ 为氟亚烷基或聚氟亚烷

基氧基。在这些实施例的一些中,每个 a' 为 0 或 1。在一些实施例中, e 为 1-20 的数(例如 2-15 或 3-10)。在一些实施例中, e 为 0。

[0322] 在包括包含多官能异氰酸酯化合物和由式 $(Rf-Q)_a-X-(Z)_b$ 表示的氟化化合物的组分的反应产物的化合物的一些实施例中,所述组分还包含氟化多元醇。可用于包括本文所公开的反应产物的化合物中的氟化多元醇包括以下:通过氟化氧杂环丁烷的开环聚合制备的氧杂环丁烷多元醇(例如以商品名“POLY-3-FOX”获自 Omnova Solutions, Inc. (Akron, Ohio);通过氟化有机基团取代的环氧化物与含有至少两个羟基基团的化合物的开环加成聚合制备的聚醚醇,如美国专利 No. 4, 508, 916(Newell 等人)中所述;全氟聚醚二醇,如 $(HOCH_2CF_2O(CF_2O)_{8-12}(CF_2CF_2O)_{8-12}CF_2CH_2OH)$, 例如以商品名“FOMBLIN ZDOL”获自 Ausimont, Inc. (Thorofare, NJ);1,4-双(1-羟基-1,1-二氢全氟乙氧基乙氧基)全氟正丁烷 $(HOCH_2CF_2OC_2F_4O(CF_2)_4OC_2F_4OCF_2CH_2OH)$;1,4-双(1-羟基-1,1-二氢全氟丙氧基)全氟正丁烷 $(HOCH_2CF_2CF_2O(CF_2)_4OCF_2CF_2CH_2OH)$ 和 N-双(2-羟乙基)全氟丁基磺酰胺。

[0323] 在包括包含多官能异氰酸酯化合物和由式 $(Rf-Q)_a-X-(Z)_b$ 表示的氟化化合物的组分的反应产物的化合物的一些实施例中,所述组分还包含非氟化多元醇。可用于本文所公开的化合物中的非氟化多元醇包括亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基或聚合基团(polymeric group),所述亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基或聚合基团任选地间杂以至少一个醚键(例如聚亚烷基氧基化合物)或胺键,平均羟基官能度为至少约 2(例如最多为 5、4 或 3),且任选地被 $-Si(G)_3$ 、胺基团、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯取代,其中每个 G 独立地如上所定义。羟基基团可以是伯羟基或仲羟基。也可使用二醇和具有较高平均羟基官能度(例如 2.5-5、3-4 或 3)的多元醇的混合物。示例性的非氟化多元醇包括:多元醇的单脂肪酸酯(例如甘油单油酸酯、甘油单硬脂酸酯、甘油单蓖麻油酸酯或季戊四醇的 C_5-C_{20} 烷基二酯);蓖麻油;聚酯二醇或多元醇(例如以商品名“UNIFLEX”获自 Union Camp 的那些、以商品名“PARAPLEX U-148”获自 Rohm and Haas Co. (Philadelphia, PA) 的那些、以商品名“MULTRON”获自 Mobay Chemical Corp. (Irvine, CA) 的那些,或者源自二聚酸或二聚二醇并可例如以商品名“PRIPLAST”或“PRIPOL”获自 Uniqema(荷兰高达市)的那些);羟基封端的聚内酯(例如聚己酸内酯多元醇,例如数均分子量在约 200 至约 2000 的范围内,可例如以商品名“TONE”(例如等级 0201、0210、0301 和 0310)获自 Union Carbide Corp. (Danbury, CT);羟基封端的聚烷二烯(例如羟基封端的聚丁二烯,例如可以商品名“POLY BD”获自 Elf Atochem(Philadelphia, PA) 的那些);亚烷基二醇(例如 1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、3-氯-1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇(新戊二醇)、2-乙基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、2-乙基-1,3-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,2-,1,5-和 1,6-己二醇、2-乙基-1,6-己二醇、双(羟甲基)环己烷、1,8-辛二醇、双环辛二醇、1,10-癸二醇、三环癸二醇、降冰片烷二醇(norbornanediol)和 1,18-二羟基十八烷);聚羟基烷烃(例如甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇、1,2,6-己三醇、季戊四醇、对环己二醇、甘露醇和山梨醇);双酚 A 乙氧基化物、双酚 A 丙氧基化物和双酚 A 丙氧基化物/乙氧基化物(获自 Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI));聚四亚甲基醚二醇,例如以商品名“POLYMEG”(例如,等级 650 和 1000)获自 Quaker Oats Company(Chicago, IL);聚醚多元醇,例如以商品名“TERATHANE”获自 E. I. duPont de

Nemours (Wilmington, DE); 具有仲羟基基团的聚氧亚烷基四醇, 例如以商品名“PeP” (例如等级 450、550 和 650) 获自 Wyandotte Chemicals Corporation (Wyandotte, MI); 聚碳酸酯二醇 (例如 $M_n = 900$ 的己二醇碳酸酯, 例如以商品名“DURACARB 120”获自 PPG Industries, Inc. (Pittsburgh, PA); 芳族二醇 (例如 N,N-双(羟乙基)苯甲酰胺、4,4'-双(羟甲基)二苯基砜、1,4-苯二甲醇、1,3-双(2-羟基乙氧基)苯、1,2-二羟基苯、间苯二酚、1,4-二羟基苯、3,5-, 2,6-, 2,5- 和 1,6-, 2,6-, 2,5- 和 2,7- 二羟基萘、2,2'- 和 4,4'- 双酚、1,8-二羟基联苯、2,4-二羟基-6-甲基-嘧啶、4,6-二羟基嘧啶、3,6-二羟基哒嗪、双酚 A、4,4'-亚乙基双酚、4,4'-异亚丙基双(2,6-二甲基苯酚)、双(4-羟基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基己烷(双酚 C)、1,4-双(2-羟乙基)哌嗪、双(4-羟基苯基)醚; 以及含有别的官能团 (例如双(羟甲基)丙酸、2,4-二羟基苯甲酸、N,N-双(2-羟乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷和 N-二(羟乙基)甘氨酸 (bicine)) 的二醇和多元醇。

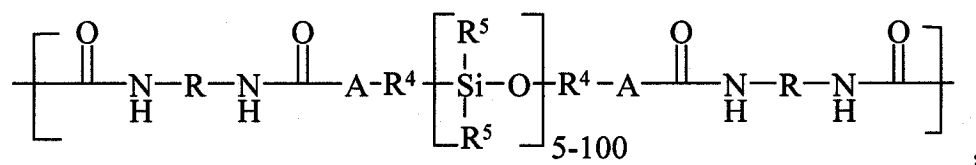
[0324] 在一些实施例中, 非氟化多元醇包含亚烷基氧基基团, 其可例如用于增加本文所公开的化合物的水溶性。有用的含有亚烷基氧基的多元醇包括二亚烷基多元醇和聚亚烷基多元醇 (例如二(乙二醇)、三(乙二醇)、四(乙二醇)、二丙二醇、二异丙二醇、三丙二醇、1,11-(3,6-二氧杂十一烷)二醇、1,14-(3,6,9,12-四氧杂十四烷)二醇、1,8-(3,6-二氧杂-2,5,8-三甲基辛烷)二醇或 1,14-(5,10-二氧杂十四烷)二醇); 聚氧乙烯、聚氧丙烯、和环氧乙烷封端的聚丙二醇和三元醇 (分子量为约 200 至约 2000, 例如以商品名“CARBOWAX”获自 Union Carbide Corp.)、聚(丙二醇) (例如以商品名“PPG-425”获自 Lyondell Chemical Company (Houston, TX); 以及聚(乙二醇)和聚(丙二醇)的嵌段共聚物 (以商品名“PLURONIC”获自 BASF Corporation (Mount Olive, NJ))。

[0325] 其他的含亚烷基氧基的化合物在一些实施例中可以是有用的组分, 供用于包括包含多官能异氰酸酯化合物和由式 $(R^f-Q)_a-X-(Z)_b$ 表示的氟化化合物的组分的反应产物的化合物。例如, 可以使用二氨基封端的聚(亚烷基氧化物)化合物 (例如以商品名“JEFFAMINE ED”或“JEFFAMINE EDR-148”获自 Huntsman Corp. (The Woodlands, Texas) 的那些) 和聚(氧基亚烷基)硫醇。

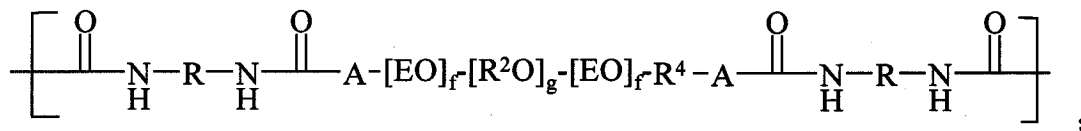
[0326] 在包括包含多官能异氰酸酯化合物、氟化化合物和非氟化多元醇的组分的反应产物的化合物的一些实施例中, 该非氟化多元醇是聚合度为 5-100、10-50 或 10-30 的聚硅氧烷二醇 (例如聚二烷基硅氧烷二醇 (例如羟基烷基封端的聚二甲基硅氧烷、聚甲基十八烷基硅氧烷、聚二甲基甲基十八烷基硅氧烷、聚二甲基十二烷基十四烷基硅氧烷、聚甲基十六烷基硅氧烷、聚甲基辛基硅氧烷) 或聚烷基芳基硅氧烷二醇 (例如羟基烷基封端的聚二苯基硅氧烷或羟基烷基封端的二甲基-二苯基硅氧烷共聚物))。在其他实施例中, 可使用聚硅氧烷二胺。

[0327] 在根据本发明的包含由式 $(R^f-Q)_a-X-(A-)_b$ 表示的端基和多价单元的化合物的一些实施例中, 该化合物包含由下式表示的链段:

[0328]

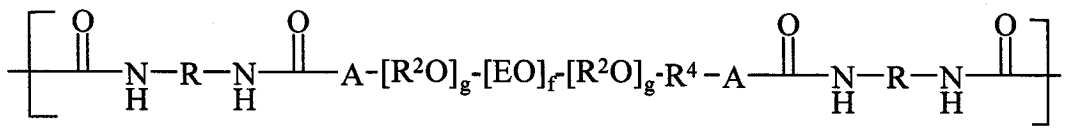


[0329]



[0330] 或

[0331]



[0332] 其中

[0333] EO 代表 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$;

[0334] 每个 R^2O 独立地表示 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ (在一些实施例中, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$);

[0335] 每个 f 独立地为 1-150 的数 (在一些实施例中, 7 至约 140 或 14 至约 130);[0336] 每个 g 独立地为 0-55 的数 (在一些实施例中, 约 21 至约 54 或约 9 至约 25);

[0337] R^4 为任选地间杂以至少一个醚键或胺键的亚烷基 (在一些实施例中, 具有最多 4 个碳原子的亚烷基); 和

[0338] 每个 R^5 独立地为烷基或芳基 (例如具有最多 4 个碳原子的烷基或苯基)。

[0339] 在包括包含多官能异氰酸酯化合物和由式 $(\text{Rf}-\text{Q})_a-\text{X}-(\text{Z})_b$ 表示的氟化化合物的组分的反应产物的化合物的一些实施例中, 所述组分还包含单官能聚亚烷基氧基化合物。在一些实施例中, 这种化合物可具有例如由下式表示的端基 (例如在一些实施例中, E 基团):

[0340] 烷基 $-\text{O}-[\text{EO}]_f-[\text{R}^2\text{O}]_g-[\text{EO}]_f-$; 或[0341] 烷基 $-\text{O}-[\text{R}^2\text{O}]_g-[\text{EO}]_f-[\text{R}^2\text{O}]_g-$,

[0342] 其中 f 、 g 、EO 和 R^2O 如上所定义。在一些实施例中, 烷基具有最多 4 个碳原子。一些单官能聚亚烷基氧基化合物是可市售获得的, 例如以商品名“CARBOWAX”获自 Union Carbide。

[0343] 在包括包含多官能异氰酸酯化合物和由式 $(\text{Rf}-\text{Q})_a-\text{X}-(\text{Z})_b$ 表示的氟化化合物的组分的反应产物的化合物的一些实施例中, 所述组分还包含多胺。可用于本文所公开的组分中的多胺包括亚烷基、亚芳基, 芳基亚烷基或聚合基团, 所述亚烷基、亚芳基, 芳基亚烷基或聚合基团任选地间杂以至少一个醚键 (例如聚亚烷基氧基化合物) 或胺键。

[0344] 在包括包含多官能异氰酸酯和氟化化合物的组分的反应产物的化合物的一些实施例中, 所述组分还包含具有例如 1-30 个 (在一些实施例中, 4-30、6-30、8-25、10-18 或 12-16 个) 碳原子和 1 个羟基基团的脂族醇。脂族醇的例子包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、叔戊醇、2-乙基己醇、硬脂醇、异硬脂醇、1-辛醇、1-癸醇、1-十二烷醇、1-十四烷醇、1-十六烷醇和 1-十八烷醇。在一些实施例中, 长链烃单醇 (例如具有 8 个或更多个碳原子的那些长链烃单醇) 可任选地例如被诸如一个或多个氯、

溴、三氟甲基或苯基的基团所取代。在一些实施例中，脂族醇的添加将导致在本文所公开的化合物中具有由式“烷基-A-”表示的端基（例如 E 基团），其中烷基具有 1-30 个（在一些实施例中，4-30、6-30、8-25、10-18 或 12-16 个）碳原子，且其中 -A- 为 -O-。

[0345] 在包括包含多官能异氰酸酯和氟化化合物的组分的反应产物的化合物的一些实施例中，所述组分还包含氟化醇（即氟化单官能醇）。在一些实施例中，所述组分还包含由式 Rf^3-Q^1-Z 表示的氟化单官能化合物，其中 Rf^3 为具有最多 6 个（例如 2-6 或 4 个）碳原子且任选地间杂以一个或两个 -O- 基团的全氟烷基，且其中 Q^1 为亚烷基或芳基亚烷基，其中亚烷基和芳基亚烷基任选地间杂以或端接以至少一个独立地为醚、胺、酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯或脲的官能团，且 Z 如上所定义。在一些实施例中， Q^1 为任选地在任一末端被磺酰胺端封的亚烷基。在一些实施例中，Z 为 -OH。有用的由式 Rf^3-Q^1-Z 表示的化合物包括 $C_4F_9-SO_2NR''-CH_2CH_2OH$ （例如 2-(N-甲基全氟丁烷亚磺酰氨基)-乙醇、2-(N-乙基全氟丁烷亚磺酰氨基)乙醇或 2-(N-甲基全氟丁烷-亚磺酰氨基)丙醇）、N-甲基-N-(4-羟基丁基)全氟己烷磺酰胺、1,1,2,2-四氢全氟辛醇、1,1-二氢全氟辛醇、 $C_3F_7CON(H)CH_2CH_2OH$ 、1,1,2,2,3,3-六氢全氟癸醇、 $C_4F_9-SO_2NR''-CH_2CH_2-O-[CH_2CH_2O]_tOH$ （其中 t 为 1-5）、 $C_4F_9SO_2NR''-CH_2CH_2CH_2NH_2$ 、 $C_4F_9-SO_2NR''-CH_2CH_2SH$ ； $C_4F_9-SO_2N-(CH_2CH_2OH)_2$ 和 $C_4F_9-SO_2NR''-CH_2CH_2O(CH_2)_sOH$ （其中 s 为 2、3、4、6、8、10 或 11，其中 R'' 为氢或具有最多 4 个碳的烷基（例如甲基、乙基和丙基））。在一些实施例中，本文所公开的化合物包含由式 Rf^3-Q^1-A- 表示的端基（例如 E 基团），其中 Rf^3 、 Q^1 和 A 如上所定义。

[0346] 在包括包含多官能异氰酸酯和氟化化合物的组分的反应产物的化合物的一些实施例中，所述组分还包含由式 $(M)_{1-2}-R^4-Z$ 表示的化合物。每个 M 独立地为铵基团、羧酸酯（即 $-CO_2Y$ ）、磺酸酯（即 $-SO_3Y$ ）、硫酸酯（即 $-O-SO_3Y$ 或 $(-O)_2-SO_3Y$ ）、磷酸酯（即 $-O-P(O)(OY)_2$ 或 $(-O)_2-P(O)(OY)$ ）或膦酸酯（即 $-P(O)(OY)_2$ ）。铵基团包括那些由式 $-[N(R^{10})_3]^+E^-$ 表示的基团（其中每个 R^{10} 独立地为氢、烷基或芳基，其中烷基和芳基任选地被至少一个卤素、烷氧基、硝基或腈基团取代，且其中 E^- 为抗衡阴离子），以及具有一个或两个芳族环或饱和环及带正电荷的氮原子的环状系统（例如吡咯鎓、咪唑鎓、吡唑鎓、异噁唑鎓、噁唑鎓、噻唑鎓、异噻唑鎓、吡啶鎓、吡嗪鎓、哒嗪鎓、咪唑鎓、异吡啶鎓、吡啶鎓、吡嗪鎓、咪唑鎓、二氮杂萘鎓、吡啶鎓、吡咯烷鎓、哌啶鎓、氮杂鎓或哌嗪鎓）。 R^4 为任选地间杂以至少一个醚键或胺键的亚烷基（例如具有最多 6 或 4 个碳原子），且 Z 如上所定义。由式 $(M)_{1-2}-R^4-Z$ 表示的化合物当掺入到所述反应产物中时，通常使得所述反应产物更容易地可分散在水中，并可提高所述反应产物的脱污性质（stain release properties）。在一些实施例中，本文所公开的化合物包含由式 $(M)_{1-2}-R^4-A-$ 表示的端基（例如 E 基团），其中 M、 R^4 和 A 如上所定义。

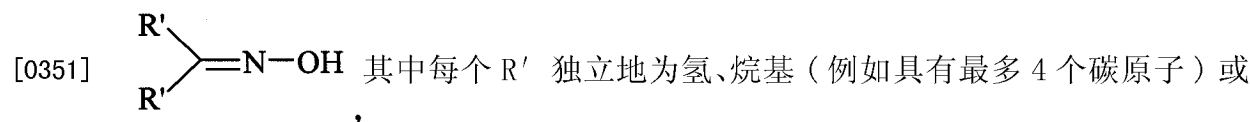
[0347] 在一些实施例中，Y 为氢。在一些实施例中，Y 为抗衡阳离子。示例性的 Y 抗衡阳离子包括碱金属（例如钠、钾和锂）、碱土金属（例如钙和镁）、铵、烷基铵（例如四烷基铵），以及具有带正电荷的氮原子的五至七元杂环基团（例如吡咯鎓离子、吡唑鎓离子、吡咯烷鎓离子、咪唑鎓离子、三唑鎓离子、异噁唑鎓离子、噁唑鎓离子、噻唑鎓离子、异噻唑鎓离子、噁二唑鎓离子、噁三唑鎓离子、二噁唑鎓离子、噁噻唑鎓离子、吡啶鎓离子、哒嗪鎓离子、咪唑鎓离子、吡嗪鎓离子、哌嗪鎓离子、三嗪鎓离子、噁嗪鎓离子、哌啶鎓离子、噁噻唑鎓离子、噁二唑鎓离子以及吗啉鎓离子）。Y 基团的互变可例如使用常规的酸-碱化学进行。 E^- 为

抗衡阴离子。典型的抗衡阴离子包括卤素离子（即氟离子、氯离子、溴离子和碘离子）、有机酸盐（例如甲酸盐、乙酸盐、丙酸盐、乳酸盐、月桂酸盐、棕榈酸盐、硬脂酸盐或柠檬酸盐）、有机磺酸盐或硫酸盐（例如烷基硫酸盐或链烷磺酸盐）、硝酸盐和四氟硼酸盐。有机酸盐和磺酸盐可为部分氟化的或全氟化的。在一些实施例中，E⁻ 为氯离子、溴离子或碘离子（即 Cl⁻、Br⁻ 或 I⁻）。在一些实施例中，E⁻ 选自氯离子、乙酸根、碘离子、溴离子、甲基硫酸根、乙基硫酸根和甲酸根。在一些实施例中，E⁻ 为羧酸根。

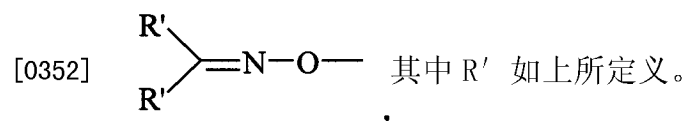
[0348] 示例性的由式 (M)₁₋₂-R⁴-Z 表示的化合物是乙醇酸 (HOCH₂COOH) 及其盐、HSCH₂COOH、(HOCH₂CH₂)₂NCH₂COOH、HOC(CO₂H)(CH₂CO₂H)₂、(H₂N(CH₂)_nCH₂)₂NCH₃（其中 n 为 1-3 的数）、(HOCH₂)₂C(CH₃)COOH、(HO(CH₂)_nCH₂)₂NCH₃（其中 n 为 1-3 的数）、HOCH₂CH(OH)CO₂Na、N-(2-羟乙基)亚氨基二乙酸 (HOCH₂CH₂N(CH₂COOH)₂)、L-谷氨酸 (H₂NCH(COOH)(CH₂CH₂COOH))、天冬氨酸 (H₂NCH(COOH)(CH₂COOH))、甘氨酸 (H₂NCH₂COOH)、1,3-二氨基-2-丙醇-N,N,N',N'-四乙酸 (HOCH(CH₂N(CH₂COOH)₂)₂)、亚氨基二乙酸 (HN(CH₂COOH)₂)、巯基琥珀酸 (HSCH(COOH)(CH₂COOH))、H₂N(CH₂)₄CH(COOH)N(CH₂COOH)₂、HOCH(COOH)CH(COOH)CH₂COOH、(HOCH₂)₂CHCH₂COO⁻(NH(CH₃)₃)⁺、CH₃(CH₂)₂CH(OH)CH(OH)(CH₂)₃CO₂K、H₂NCH₂CH₂OSO₃Na、H₂NC₂H₄NHC₂H₄SO₃H、H₂NC₃H₆NH(CH₃)C₃H₆SO₃H、(HOC₂H₄)₂NC₃H₆OSO₃Na、(HOCH₂CH₂)₂NC₆H₄OCH₂CH₂OSO₂OH、N-甲基-4-(2,3-二羟基丙氧基)氯化吡啶、((H₂N)₂C₆H₃SO₃)⁻(NH(C₂H₅)₃)⁺、二羟基苯甲酸、3,4-二羟基二苯乙醇酸 (3,4-dihydroxybenzylic acid)、3-(3,5-二羟基苯基)丙酸，以上的胺、羧酸和磺酸盐，以及它们的混合物。

[0349] 在包括包含多官能异氰酸酯和氟化化合物的组分的反应产物的化合物的一些实施例中，所述组分还包含异氰酸酯封闭剂。异氰酸酯封闭剂是这样的化合物，其当与异氰酸酯反应时，会产生在室温下与通常在室温下能与异氰酸酯反应的化合物不发生反应的基团。通常，在高温下，该封闭基团将从该被封闭的（聚）异氰酸酯化合物释放下来，从而再次产生异氰酸酯基团，该异氰酸酯基团然后可与能与异氰酸酯反应的基团发生反应。封闭剂及其机理在以下文献中有详细描述：“Blocked isocyanates III. :Part.A, Mechanisms and Chemistry”，Douglas Wicks 和 Zeno W. Wicks Jr. 著，“Progress in Organic Coatings, 36(1999), 第 14-172 页”。

[0350] 异氰酸酯封闭剂包括芳基醇（例如苯酚）、内酰胺（例如 ε-己内酰胺、δ-戊内酰胺和 γ-丁内酰胺）、脞（例如甲醛脞、乙醛脞、环己酮脞、苯乙酮脞、二苯甲酮脞、2-丁酮脞和二乙基乙二脞）、亚硫酸氢盐和三唑。在一些实施例中，封闭剂是脞。在这些实施例的一些中，脞由下式表示：

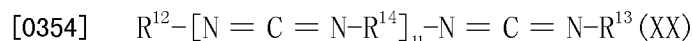


在一些实施例中，本文所公开的化合物包含由下式表示的端基（例如 E 基团）：



[0353] 在包括包含多官能异氰酸酯和氟化化合物的组分的反应产物的化合物的一些实

施例中,所述组分还包含碳二亚胺化合物。碳二亚胺化合物可以是芳族或脂族碳二亚胺化合物,并且可以包括聚碳二亚胺。有用的碳二亚胺包括那些符合下式 (XX) 的碳二亚胺:



[0355] 其中 u 为 1-20 的数值,通常为 1 或 2, R^{12} 和 R^{13} 各自独立地代表烃基团,特别是直链的、带支链的或环状的脂族基团,优选具有 6-18 个碳原子,且 R^{14} 代表二价的直链的、带支链的或环状的脂族基团。

[0356] 式 XX 的脂族碳二亚胺延伸剂可如下在一步骤工艺中合成:在二乙氧磷酰硫胆碱氧化物 (phospholine oxide) 或其他合适的碳二亚胺形成催化剂 (例如 1-乙基-3-二乙氧磷酰硫胆碱、1-乙基-3-甲基-3-二乙氧磷酰硫胆碱-1-氧化物、3-甲基-1-苯基-3-二乙氧磷酰硫胆碱-1-氧化物和双环萘烯烷基或烃基芳基氧化磷) 存在下,在 130-170°C 下,使脂族二异氰酸酯 (例如异佛尔酮二异氰酸酯、二聚二酸二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯) 与作为链终止剂的脂族单异氰酸酯 (例如异氰酸正丁酯和异氰酸十八酯) 反应。该反应通常在不存在溶剂的情况下在惰性气氛下进行,但可加入高沸点的非反应性溶剂 (如甲基异丁基酮) 作为稀释剂。二异氰酸酯与单异氰酸酯的摩尔比可在 0.5-10、例如 1-5 之间变动。0.2-5 份催化剂/100g 二异氰酸酯的浓度通常是合适的。在另选的方法中,可首先使脂族二异氰酸酯与单官能醇、胺或硫醇反应,然后在第二步骤中进行碳二亚胺形成。

[0357] 在包括包含多官能异氰酸酯和氟化化合物的组分的反应产物的化合物的一些实施例中,所述组分还包含由式 $[(G)_3Si]_d-X'-Z$ 表示的硅烷化合物。每个 G 独立地为羟基 (即 -OH)、烷氧基 (例如 -O-烷基)、酰氧基 (例如 -O-C(O)-烷基)、芳氧基 (例如 -O-芳基)、肟 (例如 -O-N=CR' R')、卤素 (即氟、氯、溴或碘)、烷基或苯基,其中至少一个 (在一些实施例中,至少两个或至少三个) G 基团为烷氧基、酰氧基、芳氧基或卤素。烷氧基基团、酰氧基基团、芳氧基基团或卤素基团通常能够在例如酸性或碱性含水条件下水解,以提供能够进行缩合反应 (例如以形成硅氧烷或聚硅氧烷) 和 / 或与具有金属氢氧化物基团的硅质表面或其他表面发生反应的基团 (例如硅烷醇基团)。在一些实施例中,至少一个 G 基团独立地为具有 1-6 个碳原子的烷基 (例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正戊基、异戊基、新戊基或正己基)。在一些实施例中,至少一个 G 基团独立地为甲基或乙基。在一些实施例中,烷氧基和酰氧基具有最高至 6 个 (或最高至 4 个) 碳原子,且烷基任选地被卤素取代。在一些实施例中,芳氧基具有 6 至 12 个 (或 6 至 10 个) 碳原子,其可为未取代的或被卤素、烷基 (例如具有最高至 4 个碳原子) 和卤代烷基取代。在一些实施例中,其中 G 为肟,每个 R' 独立地为氢、烷基 (例如具有最多 4 个碳原子) 或芳基 (例如苯基)。在一些实施例中,每个 G 独立地选自卤离子、羟基、烷氧基、芳氧基和酰氧基。在一些实施例中,每个 G 独立地选自卤离子 (例如氯离子) 和具有最多 10 个碳原子的烷氧基。在一些实施例中,每个 G 独立地为具有 1-6 个 (例如 1-4 个) 碳原子的烷氧基。在一些实施例中,每个 G 独立地为甲氧基或乙氧基。

[0358] 在由式 $[(G)_3Si]_d-X'-Z$ 表示的硅烷化合物中, X' 为亚烷基或为亚烷基聚合物主链,它们各自任选地间杂以 -S- 或 -O-, 其中所述亚烷基聚合物主链任选地被至少一个烷基酯基团取代,所述烷基酯基团任选地被胺基团、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯取代。在一些实施例中, X' 为任选地间杂以至少一个醚键的亚烷基。在这些实施例的一些

中, d 为 1。示例性的 X' 基团包括 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。在一些实施例中, X' 为亚烷基聚合物主链。在这些实施例中, d 大于 1 (例如 2、3、4 或 5)。在一些实施例中, 亚烷基聚合物主链被至少一个 (例如至少 2、3 或 5 个) 烷基酯基团取代。在一些实施例中, 亚烷基聚合物主链间杂以 $-\text{S}-$ 。在一些实施例中, 本文所公开的化合物包含由式 $[(\text{G})_3\text{Si}]_d-\text{X}'-\text{A}-$ 表示的端基 (例如 E 基团), 其中 G、Si、d、X' 和 A 如上所定义。

[0359] 几种由其中 d 为 1 或 2 的式 $[(\text{G})_3\text{Si}]_d-\text{X}'-\text{Z}$ 表示的硅烷化合物可市售获得或者可容易地用常规技术制备。这些化合物包括 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5))_3$ 、 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{HN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{HN}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCCH}_2\text{CH}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)\text{HNC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCONHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、3-异氰酸丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸丙基三甲氧基硅烷以及它们的混合物。聚合硅烷可例如通过自由基聚合来制备, 该自由基聚合是在例如之前针对由式 $(\text{Rf}-\text{Q})_a-\text{X}-(\text{Z})_b$ 表示的聚合氟化化合物的制备所述的条件下进行。

[0360] 在包括包含多官能异氰酸酯和氟化化合物的组分的反应产物的化合物的一些实施例中, 所述组分还包含由式 $(\text{D})_{1-3}-\text{R}^3-\text{Z}$ 表示的可聚合化合物。每个 D 独立地为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧化物、环氧丙氧基或乙烯基。在一些实施例中, 每个 D 独立地为丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。R³ 为二价、三价或四价亚烷基。代表性的由式 $(\text{D})_{1-3}-\text{R}^3-\text{Z}$ 表示的化合物 (其可市售获得或者容易地通过常规技术合成) 包括季戊四醇三丙烯酸酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、缩水甘油、烯丙醇和 1,4-丁二醇乙烯基醚。在一些实施例中, 本文所公开的化合物包含由式 $(\text{D})_{1-3}-\text{R}^3-\text{A}-$ 表示的端基 (例如 E 基团), 其中 D、R³ 和 A 如上所定义。

[0361] 根据本发明的化合物可例如通过由式 $(\text{Rf}-\text{Q})_a-\text{X}-(\text{Z})_b$ 表示的氟化化合物和多官能异氰酸酯化合物之间的缩合反应来制备, 反应中任选地含有如上所述的其他组分。进行这种缩合反应的条件是本领域知道的。通常, 该反应在催化剂的存在下进行, 所述催化剂例如二价锡盐或四价锡盐 (例如二丁基二月桂酸锡、辛酸亚锡、油酸亚锡、二丁基二-(2-乙基己酸)锡、2-乙基己酸锡(II)和氯化亚锡) 或者叔胺 (例如三乙胺、三丁胺、三乙烯二胺、三丙胺、双(二甲基氨基乙基)醚、乙基吗啉、2,2'-二吗啉代二乙基醚、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)和1,8-二氮杂双环[5.4.0.]十一碳-7-烯(DBU)。在一些实施例中, 可使用锡盐。催化剂的存在量将取决于具体的反应。但是, 通常, 以反应物的总重量计, 合适的催化剂浓度为约 0.001 重量%至约 10 重量% (在一些实施例中, 约 0.1 重量%至约 5 重量%或约 0.1 至约 1 重量%)。通常, 要将反应进行至所有或几乎所有 (例如大于 90、95、98、99 或 99.5%) 的异氰酸酯基团都被反应, 产生出基本上不含异氰酸酯基团的产物。

[0362] 可用于制备根据本发明的化合物的缩合反应, 通常是在常用的非质子有机溶剂 (例如乙酸乙酯、丙酮、甲基异丁基酮、甲基乙基酮和甲苯) 和氟化溶剂 (例如氢氟醚和三氟甲苯) 中在干燥条件下进行。合适的反应温度可由本领域技术人员根据具体使用的试剂、溶剂和催化剂来确定。通常, 合适的反应温度在约室温至约 120°C 之间 (例如 30°C -100°C、

40°C -90°C 或 60°C -80°C)。通常,反应进行到使得多官能异氰酸酯化合物或多官能异氰酸酯化合物的混合物的 1-100% (例如 5-60、10-50 或 10-40%) 的异氰酸酯基团与由式 $(Rf-Q)_a-X-(Z)_b$ 表示的氟化合物反应。剩余的异氰酸酯基团与上述组分中的一种或多种反应。例如,可通过以下方式获得寡聚化合物:使 10-30% 的异氰酸酯基团与由式 $(Rf-Q)_a-X-(Z)_b$ 表示的氟化合物反应,使 90-30% 的异氰酸酯基团与异氰酸酯封闭剂反应,和使 0-40% 的异氰酸酯基团与水或氟化醇、脂族醇、由式 $[(G)_3Si]_d-X'-Z$ 的硅烷化合物、由式 $(D)_{1-3}-R^3-Z$ 表示的可聚合化合物或由式 $(M)_{1-2}-R^4-Z$ 表示的化合物反应。当使用由式 $(M)_{1-2}-R^4-Z$ 表示的化合物时,通常多官能异氰酸酯化合物与由式 $(M)_{1-2}-R^4-Z$ 表示的化合物的比例为约 3 : 1 至约 16 : 1 (例如 5 : 1 至约 11 : 1)。本领域技术人员会理解到,各组分的添加顺序是可改变的。

[0363] 在一些实施例中,除了将多官能异氰酸酯化合物与由式 $(Rf-Q)_a-X-(Z)_b$ 表示的氟化合物进行组合外,还将其与氟化或非氟化多元醇进行组合。可使用多元醇的混合物而不是单一多元醇。当多官能异氰酸酯化合物为三异氰酸酯时,多元醇通常为二醇,以防止出现不期望的胶凝作用。然后使所得的异氰酸酯官能寡聚物进一步与由式 $(Rf-Q)_a-X-(Z)_b$ 表示的氟化合物及以下化合物中的至少一种进行反应:氟化醇、脂族醇、由式 $[(G)_3Si]_d-X'-Z$ 表示的硅烷化合物、由式 $(D)_{1-3}-R^3-Z$ 表示的可聚合化合物或由式 $(M)_{1-2}-R^4-Z$ 表示的化合物。由式 $(Rf-Q)_a-X-(A-)_b$ 表示的端基因此键合到异氰酸酯官能寡聚物。在一些实施例中,将由式 $[(G)_3Si]_d-X'-Z$ 表示的化合物(例如氨基硅烷)用于反应混合物中。

[0364] 在一些实施例中,本发明提供由式 $RfQ-X-O(-CONH-R(R^{16}))_m-NHCO-OR^{15}O-)_n-CONH-R(R^{16})-NHCO-AX'-Si(G)_3$ 或 $RfQ-X-O(-CONH-R(R^{16}))_m-NHCO-OR^{15}O-)_n-CONHX'-Si(G)_3$ 表示的寡聚物,其中 Rf、Q、X、R、A、X' 和 G 如以上各实施例的任一个中所定义;R¹⁵ 为衍自多元醇的二价有机基团,可被水增溶性基团(例如羧酸酯、硫酸酯、磺酸酯、磷酸酯、铵和它们的混合物)取代,且可被氟化基团取代;R¹⁶ 为 Rf-Q-X-OCONH-、 $(G)_3SiX'-A-CONH-$ 或 $M_{1-2}-R^4-CONH-$,其中 Rf、Q、X、G、X'、A、M 和 R⁴ 如上所定义;m 为 0-2 的数;且 n 作为重复单元的数目,为 2-10 的数。在一些实施例中,寡聚物的重均分子量不超过 100,000 克/摩尔或 50,000 克/摩尔(例如在 1500-15,000 克/摩尔或 1500-5,000 克/摩尔的范围内)。通常,寡聚化合物具有使其容易溶解或分散于水或有机溶剂中的分子量。

[0365] 根据本发明的化合物可分散或溶解于水或有机溶剂中,以用于本文所公开的、包括处理表面在内的方法中。本文所用的术语“分散”包括固体于液体中的分散体以及液体于液体中的分散体(即乳液)。所得的分散体或溶液(例如用于处理表面)通常包括至少 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%,最多 5、6、7、8、9 或 10 重量%的至少一种根据本发明的氟化合物,所述百分比以该溶液或分散体的总重量计。例如,根据本发明的氟化合物在溶液或分散体中的量可在 0.01-10、0.1-10、0.1-5、1-10 或 1-5 重量%的范围内,所述百分比以该溶液或分散体的总重量计。该化合物在该溶液或分散体中更低和更高的量也是可采用的,并且对于一些应用可能是合乎需要的。可选定溶剂、水和任选的其他组分的比例,以提供均匀的混合物。

[0366] 根据本发明的化合物可以以浓缩物的形式(例如本文所公开的化合物在有机溶剂中的浓缩溶液)进行保存。浓缩物可稳定达数星期(例如至少 1 个、2 个或 3 个月)。根

据本发明的化合物可以以至少 10、20、25、30、40、50、60 或至少 70 重量%的量存在于浓缩物中,所述百分比以该浓缩物的总重量计。通常,本文所公开的化合物可以以 10% -50% 重量%的量存在于浓缩物中。浓缩物可在临用前(例如在就要施用于表面之前)例如用水、有机溶剂和任选用酸或碱进行稀释。

[0367] 当本文所公开的化合物为在水或有机溶剂中的分散体的形式时,该化合物的颗粒的平均颗粒大小可最多为 400nm(例如最多为 300nm)。

[0368] 在一些实施例中,将本文所公开的化合物配制成含水分散体。该分散体可用如下表面活性剂进行稳定化:非氟化表面活性剂(例如聚氧基亚烷基表面活性剂或聚氧乙烯表面活性剂,例如那些以商品名“EMULSOGEN EPN 207”获自 Clariant 和以商品名“TWEEN 80”获自 Uniqema 的表面活性剂);阴离子型非氟化表面活性剂(例如十二烷基硫酸盐和十二烷基苯磺酸钠);阳离子型非氟化表面活性剂(例如那些以商品名“ARQUAD T-50”和“ETHOQUAD 18-25”获自 Akzo 的表面活性剂);以及两性离子型非氟化表面活性剂(例如十二烷基氧化胺和椰油酰胺丙基甜菜碱)。以 100 重量份的本文所公开的化合物计,非氟化表面活性剂可以以约 1 至约 25 重量份(例如 2 至约 10 重量份)的量存在。

[0369] 在其中根据本发明的化合物含有羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或磷酯中的至少一者的实施例中,可在将该化合物分散或溶解于水中之前或之后将其转化成盐(即其中 Y 为抗衡阳离子)。在一些实施例中,在所有的异氰酸酯基团已被反应后将成盐化合物加在水相中。有用的成盐化合物包括氨、叔胺(例如三甲胺、三乙胺、三丙胺、三异丙胺、三丁胺、三乙醇胺、二乙醇胺、甲基二乙醇胺、吗啉、N-甲基吗啉、二甲基乙醇胺以及它们的混合物)、氢氧化季铵和无机碱(例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铯、氢氧化锂、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化锌和氢氧化钡)。成盐化合物可以例如以能维持大于约 6 的 pH 的量使用。

[0370] 在一些实施例中,将本文所公开的化合物在有机溶剂(例如一种或多种有机溶剂)中配制成溶液或分散体。术语溶剂是指在 25°C 下能够至少部分地溶解本文所公开的化合物的液体材料或液体材料的混合物。在一些实施例中,该溶剂能够溶解至少 0.01 重量%的本文所公开的化合物。在一些实施例中,该溶剂能够溶解至少 0.1 重量%水。合适的有机溶剂包括脂族醇(例如甲醇、乙醇、异丙醇或叔丁醇)、酮(例如丙酮、异丁基甲基酮或甲基乙基酮)、酯(例如乙酸乙酯、乙酸丁酯或甲酸甲酯)、醚(例如二异丙基醚)和醚醇(甲氧基丙醇)。氟化溶剂可与有机溶剂组合使用。氟化溶剂的例子包括氟化烃(例如全氟己烷或全氟辛烷)、部分氟化烃(例如五氟丁烷或 $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$) 和氢氟醚(例如甲基全氟丁基醚、乙基全氟丁基醚或者例如商品名“HFE-7100”或“HFE-7200”获自 3M Company (St. Paul, MN) 的氢氟醚)。在这些实施例的一些中,溶液或分散体还包含水(例如以溶剂或分散体的总重量计,数量在 0.1-20(例如 0.5-15 或 1-10) 重量%之间)。

[0371] 含有根据本发明的化合物的配制物可含有另外的添加剂,如缓冲剂、赋予防火或抗静电性质的物剂、抗真菌剂、光学漂白剂、螯合剂、无机盐和促进渗透的溶胀剂。

[0372] 含有根据本发明的化合物的配制物在其中该化合物包含由式 $[(G)_3Si]_a-X'-A-$ 表示的端基的实施例中,还可含有由式 $(G)_4M'$ 表示的化合物,其中 M' 为 Si、Ti、Zr 或 Al,且其中每个 G 独立地为羟基、烷氧基、酰氧基、芳氧基、卤素、烷基或苯基,其中至少一个 G 为烷氧基、酰氧基、芳氧基或卤素。该式的代表性化合物包括四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、十八烷基三乙氧基硅烷、甲基三氯硅烷、

原钛酸四甲酯、原钛酸四乙酯、原钛酸四异丙酯、锆酸四乙酯、锆酸四异丙酯和锆酸四丙酯。由式 (G)₄M' 表示的化合物和根据本发明的化合物的重量比可例如在 3 : 1-12 : 1 的范围内, 或者在 6 : 1-9 : 1 的范围内。在其中该化合物包含由式 [(G)₃Si]_d-X'-A- 表示的端基的一些实施例中, 有用的配制物包含酸或碱中的一者。酸可为有机酸或无机酸。有机酸包括乙酸、柠檬酸、甲酸和氟化有机酸, 如 CF₃SO₃H、C₃F₇COOH、C₇F₁₅COOH、C₆F₁₃P(O)(OH)₂ 或由式 R_f⁹-[-(Y)_j-Z]_k 表示的氟化有机酸, 其中 R_f⁹ 表示单价或二价聚氟聚醚基团, Y 表示有机二价连接基团, Z 表示酸基团 (例如羧酸基团), j 为 0 或 1, 且 k 为 1 或 2。示例性的由式 R_f⁹-[-(Y)_j-Z]_k 表示的氟化有机酸包括 C₃F₇O(CF(CF₃)CF₂O)₁₀₋₃₀CF(CF₃)COOH (可以商品名 “KRYTOX157FSH”、“KRYTOX 157FSL” 和 “KRYTOX 157FSM” 购自 E. I. DuPont de Nemours and Company (Wilmington, DE)) 和 CF₃(CF₂)₂OCF(CF₃)COOH。无机酸的例子包括硫酸、盐酸和磷酸。在一些实施例中, 酸为乙酸、柠檬酸、甲酸、对甲苯磺酸、三氟甲磺酸、全氟丁酸、硼氢酸 (hydroboric acid)、硫酸、磷酸或盐酸中的至少一者。有用的碱包括胺 (例如三乙胺)、碱金属氢氧化物 (例如氢氧化钠或氢氧化钾)、碱土金属氢氧化物或氢氧化铵。以配制物的总重量计, 酸或碱在配制物中的含量通常将在约 0.005-10 重量% 之间 (例如 0.01-10 重量% 之间或 0.05-5 重量% 之间)。

[0373] 在制备具有表面的制品和根据本发明的制品的方法的一些实施例中, 所述制品为纤维材料 (例如织物、纺织品、地毯、皮革和纸张)。纤维材料可以是织造的或非织造的, 且可含有合成纤维 (例如聚酯纤维、聚酰胺纤维和聚丙烯酸酯纤维)、天然纤维 (例如纤维素纤维) 以及它们的混合物。

[0374] 处理所述制品的表面可例如通过以下方式进行: 将所述制品浸入包含本文所公开的化合物的配制物中, 或者用这种配制物对所述制品进行喷涂。然后可使经处理的制品通过轧机/滚筒以除去多余的配制物, 随后进行干燥。经处理的制品可放在空气中室温下干燥, 可进行热处理 (例如在炉子中), 或者两种方式都采用。热处理可在约 50°C 至约 190°C (例如 120°C -170°C 或约 150°C 至约 170°C) 的温度下进行约 20 秒至 10 分钟 (例如 3-5 分钟) 的时间。

[0375] 通常, 以纤维制品的重量计, 根据本发明的化合物可以以 0.05% -3 重量% (例如 0.2-1 重量%) 的量施加到纤维制品。选定施加到纤维制品的化合物的量, 以使期望的性质最大化而又不实质上影响被处理的基材的外观和感觉。

[0376] 在根据本发明的方法和制品的一些实施例中, 处理硬质表面。可用的表面包括陶瓷、涂釉陶瓷、玻璃、金属、天然和人造石材、热塑性材料 (例如聚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物 (例如苯乙烯丙烯腈共聚物)、聚酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯)、油漆 (例如基于丙烯酸树脂的那些油漆)、粉末涂层 (例如聚尿烷或混合粉末涂层) 和木材。在一些实施例中, 表面包含能够与根据本发明的氟化化合物反应的官能团。表面的这种反应性可为天然的 (例如在硅质表面中), 或者可通过在含有等离子体的氧气中或在电晕气氛中进行处理来提供反应性表面。

[0377] 各种制品可用根据本发明的氟化化合物进行处理以在其上提供拒水和拒油涂层。示例性的制品包括陶瓷砖、浴缸、水槽、抽水马桶、玻璃淋浴面板、建筑玻璃、车辆的各种部件 (例如镜子或窗户)、陶瓷或珐琅陶土材料、眼科眼镜用镜片、太阳镜、光学设备、照明器、钟表石英、塑料窗用玻璃、指示牌、如墙纸和乙烯基地板的装饰性表面、复合材料或层合基

材（例如可以商品名“FORMICA”购自 Formica Corporation, Cincinnati, OH 的片材和例如可以商品名“PERGO”购自 Pergo, Raleigh, NC 的地板）、天然和人造石材、装饰和铺路石材（例如大理石、花岗岩、石灰岩和板岩）、水泥和石头的人行道和车道、包含水泥浆的粒子或施加水泥浆的精整表面、木家具表面（例如工作台和桌面）、橱柜表面、木质地板、盖板、和栅栏、皮革、纸、纤维玻璃织物和其他含纤维的织物、纺织品、地毯料、厨房和浴室水龙头、龙头、把手、喷头、水槽、排水沟、栏杆、毛巾架、窗帘杆、洗碟机面板、冰箱面板、炉顶、炉子、烤箱或微波炉上的面板、排气罩、烤架和金属轮或圈。

[0378] 在一些实施例中，待处理的制品的表面可在处理之前进行清洁，使得其基本上不含有机污染物。清洁技术取决于基材的类型，包括用有机溶剂（例如丙酮或乙醇）进行的溶剂清洗步骤。

[0379] 有很多种方法可用于用本文所公开的化合物处理硬表面（例如刷、喷、浸、轧或敷）。制品通常可在室温下（通常约 20°C 至约 25°C）用化合物进行处理。或者，可以将混合物施加至预热（例如在 60°C -150°C 的温度下）的基材。这可用于例如诸如陶瓷砖的工业生产中，所述陶瓷砖可在从生产线末端的烤炉出来之后立即进行处理。在施用后，可将经处理的基材在环境温度或高温（例如 40°C -300°C、50°C -190°C、120°C -170°C 或约 150°C 至约 170°C）下进行干燥和固化约 20 秒至 10 分钟（例如 3-5 分钟）的时间。在一些实施例中，本文公开的方法还包括抛光步骤以去除多余的材料。通常将本文所公开的化合物以足以产生拒水和拒油的涂层的量施加到表面。该涂层可为极薄（例如 10-200 纳米），或在一些应用中可为较厚。

[0380] 对于纤维质基材或硬基材的处理，加热步骤都可用于例如使被封闭的异氰酸酯基团（例如被脲封闭的异氰酸酯）解除封闭。解除封闭的异氰酸酯然后可例如互相反应、与水反应或与基材反应。对于其中本文所公开的化合物包含由式 $[(G)_3Si]_n-X'-A-$ 表示的端基的实施例，加热可造成 G 基团（例如烷氧基、酰氧基或卤素）的水解，这通常产生硅烷醇基团，该硅烷醇基团可参加缩合反应以形成硅氧烷，和 / 或参加与根据本发明处理过的制品的表面上的硅烷醇基团或其他金属氢氧化物基团的键合相互作用。所述键合相互作用可通过共价键（如，通过缩合反应）或通过氢键来实现。水解可例如在水的存在下，任选地在酸或碱的存在下发生。在中性 pH 下，水解通常在 40°C -200°C 或 50°C -100°C 下发生。水解所必需的水可添加到含有用于处理该制品的该化合物的配制物，可吸附到该制品的表面，或者可存在于该氟化合物所暴露的气氛（例如相对湿度为至少 10%、20%、30%、40% 或甚至至少 50% 的气氛）中。

[0381] 具有由式 $(D)_{1-3}-R^3-Z$ 表示的端基的根据本发明的化合物，可包含在具有用于 D 基团的聚合的催化剂的配制物中。例如，可将光引发剂或其他自由基引发剂掺入到包含其中 D 为丙烯酸基团或甲基丙烯酸基团的化合物的配制物中。制备具有表面的制品的方法还可包括将配制物暴露于紫外光以引发丙烯酸基团或甲基丙烯酸基团的聚合。

[0382] 本文证明了具有部分氟化的聚醚基团和 / 或具有完全氟化的聚醚基团（包含小数目（例如最多 4 个）的连续全氟化的碳原子）的本文公开的化合物具有有用的拒水和拒油性，并可提供具有较大数目的连续全氟化的碳原子的拒斥剂的较低成本的替代品。

[0383] 在一些实施例中，根据本发明的制备具有表面的制品的方法能提高表面与水或十六烷中的至少一者的接触角。在一些实施例中，所述方法提供出在 20°C 下与蒸馏水的接

触角为至少 80°、85°、90°、95° 或至少 100° 的经处理表面,所述接触角是在该处理已被加热后测量。在一些实施例中,所述方法提供出在 20°C 下与正十六烷的接触角为至少 40°、45°、50°、55° 或至少 60° 的经处理表面,所述接触角是在该处理已被加热后测量。

[0384] 在一些实施例中,用该化合物处理该表面,所提供出的水或十六烷中的至少一者在该表面上的接触角大于用相当化合物处理等同表面所提供出的接触角,其中所述相当化合物除了端基被由下式表示的相当端基取代之外与该化合物相同: $C_3F_7-O-CF(CF_3)-C(O)-NH-CH_2CH_2-O-$ 。术语“等同表面”是指除了表面处理的类型之外在所有方面都相同的表面。

[0385] 在一个方面,本发明提供一种降低液体的表面张力的方法,所述方法包括将该液体与一定量的本文所公开的化合物进行组合,其中该化合物的量足以降低该液体的表面张力。在这些实施例的一些中,液体是水。在这些实施例的一些中,水是水性涂覆配制物的一部分。这些水性配制物可用于(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)。当在水性配制物(例如用于涂层)中使用,可将根据本发明的化合物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. % 的水性溶液或分散体,所述百分比是以该溶液或分散体的重量计。在一些实施例中,根据本发明的化合物(例如含有聚亚烷基氧基链段或水增溶性基团 M)可提高涂层(例如水性涂层)在基材表面上的润湿和/或流平,并可使组分(例如增稠剂或颜料)更好地分散在涂层用配制物当中。在一些实施例中,涂层用配制物可包括非氟化聚合物。

[0386] 示例性实施例

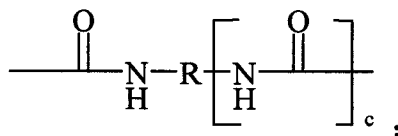
[0387] 1. 一种化合物,其包含:

[0388] 由下式表示的端基:

[0389] $(R_f-Q)_a-X-(A-)_b$; 和

[0390] 包含由下式表示的链段的多价单元:

[0391]



[0392] 其中

[0393] 每个 R_f 独立地为:

[0394] $R_fA-(O)_r-CHL'-(CF_2)_n-$;

[0395] $[R_fB-(O)_t-C(L)H-CF_2-O]_m-W-$;

[0396] $CF_3CFH-O-(CF_2)_p-$;

[0397] $CF_3-(O-CF_2)_z-$; 或

[0398] $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CF_2-$;

[0399] 每个 Q 独立地为亚烷基或芳基亚烷基,其中亚烷基和芳基亚烷基任选地间杂以或端接以至少一个独立地为醚、胺、酯、酰胺、氨基甲酸酯或脲的官能团,其中当“a”为 1 时, Q 还可为键、 $-C(O)O-$ 或 $-C(O)-N(R)-$;

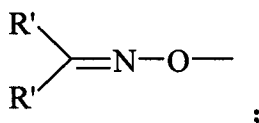
[0400] X 为亚烷基或为亚烷基聚合物主链,它们各自任选地间杂以 $-S-$ 或 $-O-$,其中所述亚烷基聚合物主链任选地被至少一个烷基酯基团取代,所述烷基酯基团任选地被 $-Si(G)_3-$ 、

铵基团、聚亚烷基氧基链段、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯取代,其中每个 G 独立地为羟基、烷氧基、酰氧基、芳氧基、卤素、烷基或苯基,且其中至少一个 G 为烷氧基、酰氧基、芳氧基或卤素;

- [0401] 每个 A 独立地为 $-O-$ 、 $-N(R^1)-$ 、 $-S-$ 或 $-C(O)O-$;
- [0402] R'' 和 R^1 各自独立地为氢或具有最多 4 个碳原子的烷基;
- [0403] a 为 1-10 的数;
- [0404] b 为 1-5 的数;
- [0405] c 为 1-20 的数;
- [0406] Rf^A 和 Rf^B 独立地表示具有 1-6 个碳原子且任选地间杂以至少一个氧原子的部分或完全氟化的烷基;
- [0407] L 为 F 或 CF_3 ;
- [0408] L' 为 F 或 H;
- [0409] W 为亚烷基或亚芳基;
- [0410] r 为 0 或 1,其中当 r 为 0 时,则 Rf^A 间杂以至少一个氧原子;
- [0411] t 为 0 或 1;
- [0412] m 为 1、2 或 3;
- [0413] n 为 0 或 1;
- [0414] 每个 p 独立地为 1-6 的数;
- [0415] z 为 2-7 的数;和
- [0416] R 为亚烷基、亚芳基或芳基亚烷基,它们各自任选地间杂以至少一个缩二脲键、脲基甲酸酯键、脲二酮键或异氰脲酸酯键。

[0417] 2. 根据实施例 1 所述的化合物,其中所述化合物还包含由下式表示的端基:

- [0418] 基 $-A-$;
- [0419] Rf^3-Q^1-A- ;
- [0420] 烷基 $-O-[EO]_f-[R^2O]_g-[EO]_f-$;
- [0421] 烷基 $-O-[R^2O]_g-[EO]_f-[R^2O]_g-$;
- [0422]



- [0423] $[(G)_3Si]_d-X'-A-$;
- [0424] $(D)_{1-3}-R^3-A-$;或
- [0425] $(M)_{1-2}-R^4-A-$;
- [0426] 其中
- [0427] Rf^3 为具有最多 6 个碳原子且任选地间杂以一个或两个 $-O-$ 基团的全氟烷基;
- [0428] Q^1 为亚烷基或芳基亚烷基,其中亚烷基和芳基亚烷基任选地间杂以或端接以至少一个独立地为醚、胺、酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯或脲的官能团;
- [0429] EO 代表 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$;
- [0430] 每个 R^2O 独立地表示 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$

CH₂O-、-CH₂CH(CH₂CH₃)O-、-CH₂CH₂CH₂CH₂O-、或 -CH₂C(CH₃)₂O-；

[0431] 每个 f 独立地为 1-150 的数；

[0432] 每个 g 独立地为 0-55 的数；

[0433] 每个 G 独立地为羟基、烷氧基、酰氧基、芳氧基、卤素、烷基或苯基，其中至少一个 G 为烷氧基、酰氧基、芳氧基或卤素；

[0434] 每个 D 独立地为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧化物、环氧丙氧基或乙烯基；

[0435] M 为铵基团、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯；

[0436] 每个 R' 独立地为氢、烷基或芳基；

[0437] R³ 为二价、三价或四价亚烷基；

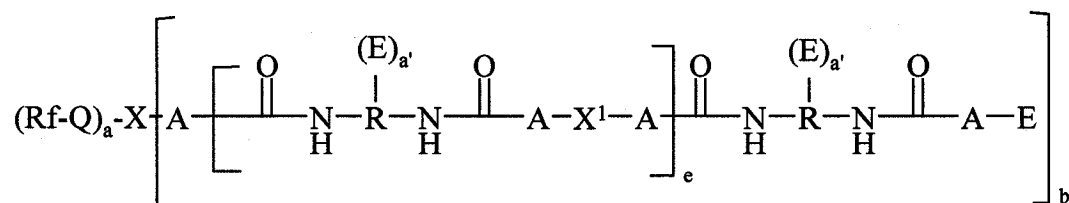
[0438] R⁴ 为任选地间杂以至少一个醚键或胺键的亚烷基；

[0439] X' 为亚烷基或为亚烷基聚合物主链，它们各自任选地间杂以 -S- 或 -O-，其中所述亚烷基聚合物主链任选地被至少一个烷基酯基团取代，所述烷基酯基团任选地被铵基团、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯取代；和

[0440] d 为 1-5 的数。

[0441] 3. 根据实施例 1 所述的化合物，其中所述化合物由下式表示：

[0442]



[0443] 其中

[0444] 每个 a' 独立地为 0、1 或 2；

[0445] e 为 0-20 的数；

[0446] X¹ 为亚烷基、聚亚烷基氧基、氟亚烷基或聚氟亚烷基氧基，其中亚烷基任选地间杂以 -O-、聚二烷基硅氧烷、聚二芳基硅氧烷或聚烷基芳基硅氧烷中的至少一个，且任选地被 -Si(G)₃、铵基团、聚亚烷基氧基链段、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯取代；

[0447] 每个 E 独立地为由下式表示的端基：

[0448] (Rf-Q)_a-X-A-；

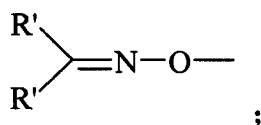
[0449] 烷基 -A-；

[0450] Rf³-Q¹-A-；

[0451] 烷基 -O-[EO]_f-[R²O]_g-[EO]_f-；

[0452] 烷基 -O-[R²O]_g-[EO]_f-[R²O]_g-；

[0453]



[0454] [(G)₃Si]_d-X' -A-；

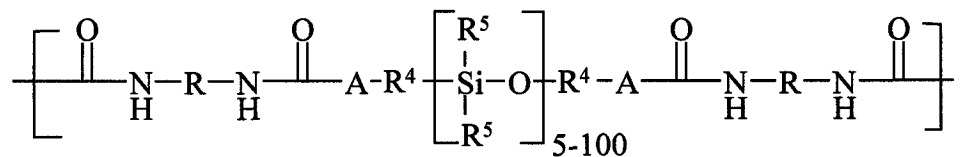
[0455] (D)₁₋₃-R³-A-；或

[0456] (M)₁₋₂-R⁴-A-；其中

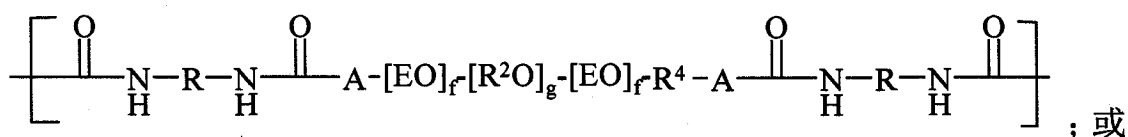
- [0457] Rf^3 为具有最多 6 个碳原子且任选地间杂以一个或两个 -O- 基团的全氟烷基；
- [0458] Q^1 为亚烷基或芳基亚烷基，其中亚烷基和芳基亚烷基任选地间杂以或端接以至少一个独立地为醚、胺、酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯或脲的官能团；
- [0459] EO 代表 $-CH_2CH_2O-$ ；
- [0460] 每个 R^2O 独立地表示 $-CH(CH_3)CH_2O-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2O-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2O-$ 、 $-CH_2CH(CH_2CH_3)O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ 、或 $-CH_2C(CH_3)_2O-$ ；
- [0461] 每个 f 独立地为 1-150 的数；
- [0462] 每个 g 独立地为 0-55 的数；
- [0463] 每个 G 独立地为羟基、烷氧基、酰氧基、芳氧基、卤素、烷基或苯基，其中至少一个 G 为烷氧基、酰氧基、芳氧基或卤素；
- [0464] 每个 D 独立地为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧化物、环氧丙氧基或乙烯基；
- [0465] M 为铵基团、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯；
- [0466] 每个 R' 独立地为氢、烷基或芳基；
- [0467] R^3 为二价、三价或四价亚烷基；
- [0468] R^4 为任选地间杂以至少一个醚键或胺键的亚烷基；
- [0469] X' 为亚烷基或为亚烷基聚合物主链，它们各自任选地间杂以 $-S-$ 或 $-O-$ ，其中所述亚烷基聚合物主链任选地被至少一个烷基酯基团取代，所述烷基酯基团任选地被铵基团、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯取代；和
- [0470] d 为 1-5 的数。

[0471] 4. 根据任何前述实施例所述的化合物，其中所述化合物包含由下式表示的链段：

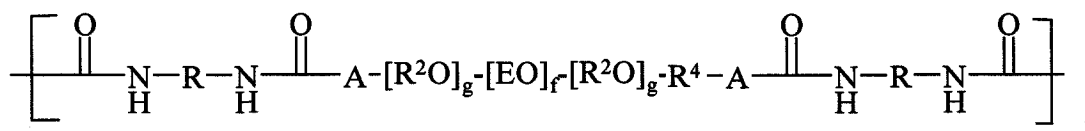
[0472]



[0473]



[0474]



[0475] 其中

[0476] EO 代表 $-CH_2CH_2O-$ ；

[0477] 每个 R^2O 独立地表示 $-CH(CH_3)CH_2O-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2O-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2O-$ 、 $-CH_2CH(CH_2CH_3)O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ 、或 $-CH_2C(CH_3)_2O-$ ；

[0478] 每个 f 独立地为 1-150 的数；

[0479] 每个 g 独立地为 0-55 的数；

[0480] R^4 为任选地间杂以至少一个醚键或胺键的亚烷基 ; 和

[0481] 每个 R^5 独立地为烷基或芳基。

[0482] 5. 一种包括包含多官能异氰酸酯化合物和由下式表示的氟化化合物的组分的反应产物的化合物 :

[0483] $(Rf-Q)_a-X-(Z)_b$

[0484] 其中

[0485] 每个 Rf 独立地为 :

[0486] $Rf^A-(O)_r-CHL'-CF_2)_n-$;

[0487] $[Rf^B-(O)_t-C(L)H-CF_2-O]_m-W-$;

[0488] $CF_3CFH-O-(CF_2)_p-$;

[0489] $CF_3-(O-CF_2)_z-$; 或

[0490] $CF_3O-(CF_2)_3-O-CF_2-$;

[0491] 每个 Q 独立地为亚烷基或芳基亚烷基, 其中亚烷基和芳基亚烷基任选地间杂以或端接以至少一个独立地为醚、胺、酯、酰胺、氨基甲酸酯或脲的官能团, 其中当“a”为 1 时, Q 还可为键、 $-C(O)O-$ 或 $-C(O)-N(R'')$ -, 且其中 R'' 为氢或具有最多 4 个碳原子的烷基 ;

[0492] X 为亚烷基或为亚烷基聚合物主链, 它们各自任选地间杂以 $-S-$ 或 $-O-$, 其中所述亚烷基聚合物主链任选地被至少一个烷基酯基团取代, 所述烷基酯基团任选地被 $Si(G)_3$ 、铵基团、聚亚烷基氧基链段、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯取代 -, 其中每个 G 独立地为羟基、烷氧基、酰氧基、芳氧基、卤素、烷基或苯基, 且其中至少一个 G 为烷氧基、酰氧基、芳氧基或卤素 ;

[0493] 每个 Z 独立地为羟基、氨基、硫醇、异氰酸酯、环氧基或羧酸 ;

[0494] a 为 1-10 的数 ;

[0495] b 为 1-5 的数 ;

[0496] Rf^A 和 Rf^B 独立地表示具有 1-6 个碳原子且任选地间杂以至少一个氧原子的部分或完全氟化的烷基 ;

[0497] L 为 F 或 CF_3 ;

[0498] L' 为 F 或 H ;

[0499] W 为亚烷基或亚芳基 ;

[0500] r 为 0 或 1, 其中当 r 为 0 时, 则 Rf^A 间杂以至少一个氧原子 ;

[0501] t 为 0 或 1 ;

[0502] m 为 1、2 或 3 ;

[0503] n 为 0 或 1 ;

[0504] 每个 p 独立地为 1 至 6 的数 ; 且

[0505] z 为 2 至 7 的数。

[0506] 6. 根据实施例 5 所述的化合物, 其中所述组分还包含以下物质中的至少一种 : 氟化醇、氟化多元醇、非氟化多元醇、脂族醇、多胺、由式 $[(G)_3Si]_d-X'-Z$ 表示的硅烷化合物、肟、由式 $(D)_{1-3}-R^3-Z$ 表示的可聚合化合物或由式 $(M)_{1-2}-R^4-Z$ 表示的化合物, 其中

[0507] 每个 G 独立地为羟基、烷氧基、酰氧基、芳氧基、卤素、烷基或苯基, 其中至少一个 G 为烷氧基、酰氧基、芳氧基或卤素 ;

[0508] X' 为亚烷基或为亚烷基聚合物主链,它们各自任选地间杂以 -S- 或 -O-,其中所述亚烷基聚合物主链任选地被至少一个烷基酯基团取代,所述烷基酯基团任选地被铵基团、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯取代;

[0509] 每个 D 独立地为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧化物、环氧丙氧基或乙烯基;

[0510] 每个 M 独立地为铵基团、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯;

[0511] R³ 为二价、三价或四价亚烷基;和

[0512] R⁴ 为任选地间杂以至少一个醚键的亚烷基。

[0513] 7. 根据实施例 5 或 6 所述的化合物,其中所述多官能异氰酸酯化合物包含至少两个通过亚烷基、亚芳基或芳基亚烷基连接在一起的异氰酸酯基团,所述亚烷基、亚芳基或芳基亚烷基各自任选地连接到缩二脲、脲基甲酸酯、异氰脲酸酯或脲二酮中的至少一个。

[0514] 8. 根据任何前述实施例所述的化合物,其中每个 R_f 独立地为:

[0515] R^{fA}-(O)_r-CHF-(CF₂)_n-;

[0516] [R^{fB}-(O)_t-C(L)H-CF₂-O]_m-W-;或

[0517] CF₃CFH-O-(CF₂)_p-。

[0518] 9. 根据任何前述实施例所述的化合物,其中 t 和 r 各自为 1,且其中 R^{fA} 和 R^{fB} 独立地选自:

[0519] 具有 1-3 个碳原子的完全氟化的烷基基团;和

[0520] 以下化学式表示的完全氟化的基团:

[0521] R_f¹-[OR_f²]_x-,

[0522] 其中

[0523] R_f¹ 为具有 1-3 个碳原子的全氟化烷基;

[0524] 每个 R_f² 独立地为具有 1-3 个碳原子的全氟化亚烷基;和

[0525] x 为 1-4 的数。

[0526] 10. 根据实施例 1-8 中任一项所述的化合物,其中 t 和 r 各自为 0,且其中 R^{fA} 和 R^{fB} 独立地为由下式表示的完全氟化的基团:

[0527] R_f⁴-[OR_f⁵]_y-O-CF₂-,

[0528] 其中

[0529] R_f⁴ 为具有 1-3 个碳原子的全氟化烷基;

[0530] 每个 R_f⁵ 独立地为具有 1-3 个碳原子的全氟化亚烷基;和

[0531] y 为 0-4 的数。

[0532] 11. 根据实施例 1-8 中任一项所述的化合物,其中 R_f 为:

[0533] C₃F₇-O-CHF-;

[0534] CF₃-O-CF₂CF₂-CF₂-O-CHF-;

[0535] CF₃-O-CF₂-CF₂-O-CHF-;

[0536] CF₃-O-CF₂-O-CF₂-CF₂-O-CHF-;

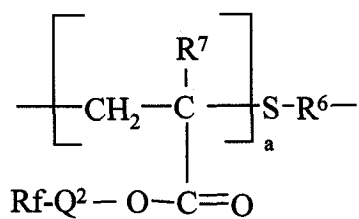
[0537] CF₃-O-CHF-CF₂-;

[0538] CF₃-O-CF₂-CF₂-O-CHF-CF₂-;

[0539] CF₃-CF₂-O-CHF-CF₂-;

[0540] CF₃-O-CF₂-CF₂-CF₂-O-CHF-CF₂-;

- [0541] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-}$;
- [0542] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CHF-}$;
- [0543] $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CHF-}$;
- [0544] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-}$;
- [0545] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-}$;
- [0546] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$;
- [0547] $\text{C}_2\text{F}_5\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$;
- [0548] $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$;
- [0549] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$;或
- [0550] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$ 。
- [0551] 12. 根据实施例 11 所述的氟化化合物, 其中 Rf 为 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-}$; $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-}$; $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-}$; 或 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$ 。
- [0552] 13. 根据实施例 1-8 中任一项所述的化合物, 其中 Rf 为 :
- [0553] $\text{CF}_3\text{-O-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$;
- [0554] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$;
- [0555] $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$;
- [0556] $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$;
- [0557] $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{-}$;
- [0558] $\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$;或
- [0559] $\text{C}_3\text{F}_7\text{-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{-}$ 。
- [0560] 14. 根据实施例 1-8 中任一项所述的化合物, 其中 Rf 为 $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2\text{)}_p\text{-}$, 且其中 p 为 3 或 5。
- [0561] 15. 根据实施例 1-7 中任一项所述的化合物, 其中 Rf 为 $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_z\text{-}$, 且其中 z 为 3 或 4。
- [0562] 16. 根据实施例 1-7 中任一项所述的化合物, 其中 Rf 为 $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{)}_3\text{-O-CF}_2\text{-}$ 。
- [0563] 17. 根据任何前述实施例所述的化合物, 其中 X 为亚烷基聚合物主链。
- [0564] 18. 根据实施例 17 所述的化合物, 其中 $(\text{Rf-Q})_a\text{-X-}$ 由下式表示 :
- [0565]



[0566] 其中

[0567] 每个 Q^2 独立地为 $-\text{C(O)-N(R}'')$ - 亚烷基、亚烷基、 $-\text{C(O)-N(R}'')$ - 芳基亚烷基或芳基亚烷基, 它们各自任选地间杂以至少一个醚键, 且其中 R'' 为氢或具有最多 4 个碳原子的烷基 ;

[0568] R^6 为亚烷基、亚芳基或芳基亚烷基, 它们各自为二价的或三价的且任选地间杂以

至少一个醚键；和

[0569] 每个 R^7 独立地为氢或甲基。

[0570] 19. 根据实施例 1-16 中任一项所述的化合物,其中 a 和 b 各自为 1,其中 X 为亚烷基,且其中 Q 为键、 $-C(O)O-$ 或 $-C(O)-N(R'')$ 。

[0571] 20. 一种制备具有表面的制品的方法,所述方法包括用根据任何前述实施例的化合物处理所述表面。

[0572] 21. 一种包含表面的制品,其中所述表面的至少一部分用根据实施例 1-19 中任一项的化合物处理。

[0573] 22. 根据实施例 20 所述的方法,其中用所述化合物处理所述表面,所提供出的水或十六烷中的至少一者在所述表面上的接触角大于用相当化合物处理等同表面所提供出的接触角,其中所述相当化合物除了端基被由下式表示的相当端基取代之外与所述化合物相同:

[0574] $C_3F_7-O-CF(CF_3)-C(O)-NH-CH_2CH_2-O-$ 。

[0575] 23. 一种降低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实施例 1-19 中任一项的化合物进行组合,其中所述化合物的量足以降低所述液体的表面张力。

[0576] 以下非限制性实例进一步说明了本发明的实施例,但是这些实例中所提到的具体材料及其含量以及其他条件和细节均不应被解释为对本发明的不当限制。

[0577] 实例

[0578] 在以下各实例中,所有的试剂均获自 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO) 或 Bornem (比利时),除非另外指明。所有百分比和比率均是以重量计,除非另外指明。

[0579] 实例 1

[0580] A 部分

[0581] 全氟 -3,7- 二氧杂辛酸的甲酯 ($CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF_2C(O)OCH_3$) 根据美国专利申请公开 No. 2007/0015864 (Hintzer 等人) 的“化合物 1 的制备”中描述的方法制得,有关该制备的公开内容以引用方式并入本文。

[0582] B 部分

[0583] 在氮气气氛下,在装备有搅拌器、温度计和冷凝器的三颈 100mL 烧瓶中加入 18 克 (0.05 摩尔) 的在 A 部分中制备的 $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF_2C(O)OCH_3$ 和乙醇胺 (3.1 克,0.05 摩尔)。使用加热套在 50°C 下在氮气下加热反应混合物 2 小时。然后在减压下去除甲醇。获得透明、黄色、略微粘滞的液体,使用 NMR 和 IR 光谱法鉴定其为 $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF_2C(O)NHCH_2CH_2OH$ 。

[0584] C 部分

[0585] 在装备有搅拌器、温度计和冷凝器的三颈 100mL 烧瓶中加入 3.9 克 (0.01 摩尔) 的在 B 部分中制备的 $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF_2C(O)NHCH_2CH_2OH$ 、6 克 (0.03 异氰酸酯当量) 的六亚甲基 -1,6- 二异氰酸酯的缩二脲 (以商品名“DESMODUR N-100”获自 Bayer Material Science (Pittsburgh, Pa.))、10 克的甲基乙基酮和 1 滴 2- 乙基己酸锡 (II)。用加热罩在氮气气氛下将反应混合物加热至 80°C,搅拌 6 小时,然后在氮气下冷却至 50°C。然后加入季戊四醇三丙烯酸酯 (PETA) (10.1 克,0.02 羟基当量) 和各 1 勺尖 (spoon tip) 的 4- 甲氧基苯酚 (MEHQ) 和吩噻嗪。将反应混合物在 80°C 下搅拌 16 小时。得到透明琥珀色的溶液。IR

光谱法分析表明无残余异氰酸酯留下。

[0586] 实例 2

[0587] 实例 2 按实例 1 的方法制备, 例外的是在 B 部分中用 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COOCH}_3$ (4.2 克, 0.01 摩尔) 取代 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 。

[0588] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COOCH}_3$ 是通过在甲醇中用 50% 硫酸水溶液酯化全氟 -3,5,7,9- 四氧杂癸酸 (获自 Anles Ltd. (俄罗斯圣彼得堡)) 来制备。将反应混合物进行闪蒸得到两相馏出物。将下相进行分馏以得到全氟 -3,5,7,9- 四氧杂癸酸的甲酯。

[0589] 实例 3

[0590] 实例 3 按实例 1 的方法制备, 例外的是在 C 部分中用 (3- 氨基丙基) 三甲氧基硅烷 (APTMS) (3.7 克) 取代 PETA、MEHQ 和吩噻嗪。

[0591] 实例 4

[0592] 实例 4 按实例 1 的方法制备, 例外的是在 B 部分中用 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COOCH}_3$ (4.2 克, 0.01 摩尔, 按实例 2 中所述制备) 取代 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$, 并在 C 部分中用 APTMS (3.7 克) 取代 PETA、MEHQ 和吩噻嗪。

[0593] 实例 5

[0594] A 部分

[0595] 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 ($\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHFCF}_2\text{COOCH}_3$); 有关该合成的公开内容以引用方式并入本文。

[0596] B 部分

[0597] 按照实例 1 的 B 部分的方法处理 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHFCF}_2\text{COOCH}_3$ (19.6 克, 0.05 摩尔) 以得到 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHFCF}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 后者用 NMR 和 IR 光谱分析法进行鉴定。

[0598] C 部分

[0599] 在装备有搅拌器、温度计和冷凝器的三颈 100mL 烧瓶中加入 3.7 克 (0.01 摩尔) 的在 B 部分中制备的 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHFCF}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、2.2 克 (0.01 摩尔) 的异佛尔酮二异氰酸酯 (获自 Aldrich, 比利时 Bornem)、8 克的甲基乙基酮和 1 滴 2- 乙基己酸锡 (II)。用加热罩在氮气气氛下将反应混合物加热至 80°C , 搅拌 4 小时, 然后在氮气下冷却至 50°C 。然后加入硬脂醇 (2.7 克, 0.01 摩尔)。将反应混合物在 80°C 下搅拌 16 小时以得到透明琥珀色的溶液。IR 光谱法分析表明无残余异氰酸酯留下。

[0600] 实例 6

[0601] 实例 6 按照实例 5 的方法制备, 例外的是在 C 部分中用 2- 丁酮肟 (1.8 克) 取代硬脂醇。

[0602] 实例 7

[0603] 实例 7 按照实例 5 的方法制备, 例外的是在 C 部分中用 7.5 克的分子量为 750 克 / 摩尔的单官能甲氧基聚乙二醇 (以商品名“CARBOWAX 750”获自 Dow Chemical (Midland, MI)) 取代硬脂醇。

[0604] 实例 8

[0605] 实例 8 按照实例 5 的方法制备, 例外的是在 B 部分中用 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COOCH}_3$ (4.2 克, 0.01 摩尔, 按实例 2 中所述制备) 取代

$\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHF}_2\text{COOCH}_3$, 在 C 部分中用 6 克的六亚甲基 1,6-二异氰酸酯的缩二脲(以商品名“DESMODUR N-100”获自 Bayer Material Science(Pittsburgh, Pa.)) 取代异佛尔酮二异氰酸酯, 并在 C 部分中用 2-丁酮肟(1.8 克) 取代硬脂醇。

[0606] 实例 9

[0607] 实例 9 按照实例 5 的方法制备, 例外的是在 B 部分中用 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COOCH}_3$ (4.2 克, 0.01 摩尔, 按实例 2 中所述制备) 取代 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHF}_2\text{COOCH}_3$, 并在 C 部分中用 3.5 克的分子量为 350 克/摩尔的单官能甲氧基聚乙二醇(以商品名“CARBOWAX 350”获自 Dow Chemical(Midland, MI)) 取代硬脂醇。

[0608] 实例 10

[0609] 实例 10 按照实例 5 的方法制备, 例外的是在 B 部分中用 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COOCH}_3$ (4.2 克, 0.01 摩尔, 按实例 2 中所述制备) 取代 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHF}_2\text{COOCH}_3$, 并在 C 部分中用 1.3 克的 2-乙基己醇取代硬脂醇。

[0610] 实例 11

[0611] 实例 11 按照实例 5 的方法制备, 例外的是在 B 部分中用 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COOCH}_3$ (4.2 克, 0.01 摩尔, 按实例 2 中所述制备) 取代 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHF}_2\text{COOCH}_3$, 并在 C 部分中用 5 克的分子量为 500 克/摩尔的双(羟基丙基)封端的聚二甲基硅氧烷(以商品名“X-22160AS”获自 Shin-Etsu(日本东京)) 取代硬脂醇。

[0612] 实例 12

[0613] 实例 12 按照实例 5 的方法制备, 例外的是在 B 部分中用 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COOCH}_3$ (4.2 克, 0.01 摩尔, 按实例 2 中所述制备) 取代 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHF}_2\text{COOCH}_3$, 并在 C 部分中用 22 克的环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物(以商品名“PLURONIC L44”获自 BASFCorporation(德国路德维希港)) 取代硬脂醇。

[0614] 实例 13

[0615] A 部分

[0616] 在装备有搅拌器、温度计和冷凝器的三颈 500mL 烧瓶中加入 0.1 摩尔的在实例 1 的 B 部分中制备的 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、60 克的甲基乙基酮、60 克的氢氟醚(以商品名“HFE-7200”获自 3M Company(St. Paul, MN)、0.1 摩尔(10.1 克)的三乙胺、0.01 克的 MEHQ 和 0.01 克的吩噻嗪。将该混合物在冰浴中冷却至约 5°C。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°C, 同时搅动该反应混合物。在 50°C 氮气下继续搅动 1 小时。用 200ml 水将所得反应混合物洗涤 3 次, 并且分离出有机层。在真空中在 50°C 下蒸馏出所有溶剂。获得透明黄棕色的液体, 用核磁共振波谱法鉴定为 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

[0617] B 部分

[0618] 在装备有温度计、搅拌器和冷凝器的三颈 100mL 烧瓶中加入 4.4 克(0.01 摩尔)的 A 部分所得的材料、0.2 克(0.0025 摩尔)的 2-巯基乙醇和 0.05 克的 2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)(AIBN)于 5 克的乙酸乙酯中的溶液。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 克的 AIBN, 在氮气气氛下 75°C 下继续反应 16 小时, 以得到羟基封端的寡聚物的 48% 溶液。

[0619] C 部分

[0620] 在装备有搅拌器、温度计和冷凝器的三颈 500mL 烧瓶中加入 9.6 克（含有 0.0025 摩尔的羟基封端的寡聚物）的 B 部分所得的溶液、1.5 克（0.0075 异氰酸酯当量）的六亚甲基 1,6-二异氰酸酯的缩二脲（以商品名“DESMODUR N-100”获自 Bayer Material Science）和 1 滴 2-乙基己酸锡（II）。用加热罩在氮气气氛下将反应混合物加热至 80°C，搅拌 16 小时，然后在氮气下冷却至约 30°C。加入 2-丁酮肟（0.4 克，0.005 摩尔），在约 50°C 下搅拌反应混合物 3 小时以得到透明微黄色的溶液。IR 光谱法分析表明无残余异氰酸酯留下。

[0621] 比较例 A

[0622] 比较例 A 按实例 1 的方法制备，例外的是在 B 部分中用 17.2 克（0.05 摩尔）的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$ （获自且原来可得自德国的 Hoechst AG，为全氟-(β-丙氧基)-丙酸的甲酯）取代 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ ，并在 C 部分中用 APTMS（10.1 克的 99% 纯材料，0.05 摩尔）取代 PETA、MEHQ 和吩噻嗪。

[0623] 在玻璃上的动态接触角

[0624] 将实例 1-13 的溶液用甲基乙基酮稀释至 1 重量%。在所得溶液的每一个中浸涂平板玻璃基材（获自法国 Aqua Production），并让其在室温下干燥。将实例 1 和 2 以 20 英尺/分钟的速度在 200W/英寸的灯（253nm，获自 American Ultraviolet Company (Murray Hill, N. J.)) 下通过六次。将实例 3-13 在炉子中 120°C 下加热 3 分钟。用 Kruss DSA 100（获自 Kruss GmbH（德国汉堡））测量动态前进和后退接触角。结果总结于下表 1 中，这些结果代表 3 个测量值的平均值。

[0625] 对于比较例 B，制备了含有 10 克的 10 重量%氟化乙硅烷溶液（以商品名“3M EASY CLEAN COATING ECC-4000”获自 3M Company (St. Paul, MN)、10 克的 37% 盐酸和 980 克的乙醇的溶液。将溶液喷施到平板玻璃。喷施过程中压力为约 2 巴 ($2 \times 10^5 \text{Pa}$)，流速为约 40mL/分钟，喷施量为约 150mL/m²。让每个基材在室温下干燥 24 小时。

[0626] 表 1

[0627]

实例	与水的前进 / 后退接触角	与十六烷的前进 / 后退接触角
实例 1	116/88	83/47
实例 2	111/86	66/42
实例 3	114/96	79/64
实例 4	112/97	78/62
实例 5	114/92	74/58
实例 6	107/83	72/60
实例 7	67/44	52/39

实例 8	112/93	75/60
实例 9	65/39	50/34
实例 10	110/92	80/62
实例 11	117/96	60/45
实例 12	58/39	50/31
实例 13	115/91	77/64
比较例 A	104/82	70/48
比较例 B	113/95	71/61

[0628]

[0629] 表面张力测定

[0630] 用去离子水将实例 7 和 12 稀释成表 1(见下)中给出的浓度。用 Kruss K-12 张力计(获自 Kruss GmbH(德国汉堡)),采用 Du Nouy 环法在 20°C 下测量所得溶液的表面张力。结果汇总于表 2(见下)中。

[0631] 表 2

实例	浓度(ppm)	表面张力(mN/m)
7	1000	24.7
	100	35.6
	10	55.9
12	1000	21.5
	100	32.7
	10	52.0

[0632]

[0633] 实例 14[0634] A 部分

[0635] 用甲醇(200 克,6.3 摩尔)和浓硫酸(200 克,2.0 摩尔)在 65 °C 下将 $\text{CF}_3\text{CFH-O}-(\text{CF}_2)_5\text{COOH}$ (426 克,1.0 摩尔)(按照美国专利申请公开 No. 2007/0276103 的实例 3 中描述的方法制备)进行酯化。将反应混合物用水洗涤并在 172°C 下蒸馏以得到 383 克的 $\text{CF}_3\text{CFH-O}-(\text{CF}_2)_5\text{COOCH}_3$, 将其与重复操作所得的材料进行组合并用于 B 部分。

[0636] B 部分

[0637] 向装备有机械搅拌器和氮气鼓泡器的 5L 圆底烧瓶装入 1L 的 1,2-二甲氧基乙烷和硼氢化钠(76 克,2.0 摩尔)并加热至 80 °C。将如 A 部分所述制备的 $\text{CF}_3\text{CFH-O}-(\text{CF}_2)_5\text{COOCH}_3$ (713 克,1.67 摩尔)在一小时的时间内加到搅动的浆液中。将浓硫酸(198 克)与水(1.0L)的混合物加到反应混合物中。分离下相,并通过蒸馏移除溶剂。进一步蒸馏得到 506 克的 $\text{CF}_3\text{CFH-O}-(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$ (沸点 173°C),其结构通过傅里叶变换红外光

谱法 (FTIR) 及 ^1H 和 ^{19}F 核磁共振 (NMR) 波谱法进行确认。

[0638] C 部分

[0639] 在氮气气氛下, 向装备有磁力搅拌器、温度计和冷凝器的 100mL 烧瓶装入 $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$ (7.3 克, 18.4mmol)、从六亚甲基-1,6-二异氰酸酯制得的多官能异氰酸酯化合物 (以商品名“DESMODUR N-3300”获自 Bayer Material Science) (3.5 克, 18.3 毫当量的异氰酸酯) 和乙酸乙酯 (25 克), 并将所得混合物搅拌以得到约 30 重量%的均匀溶液。加入两滴二丁基二月桂酸锡, 用加热罩在氮气下将反应混合物在 60°C 下加热四小时。IR 光谱法分析表明无残余异氰酸酯留下。

[0640] 实例 15

[0641] 实例 15 按实例 14 的 C 部分的方法制备, 例外的是使用 5.75 克 (14.4mmol) 的 $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$ 、1.3 克 (4.8mmol) 的 1-十八醇、3.7 克 (19.2 异氰酸酯毫当量) 的多官能异氰酸酯化合物“DESMODURN-3300”和 25 克的乙酸乙酯。

[0642] 实例 16

[0643] 实例 16 按实例 14 的 C 部分的方法制备, 例外的是使用 4.1 克 (10.3mmol) 的 $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$ 、3.7 克 (10.3mmol) 的 N-甲基全氟丁烷亚磺酰氨基乙醇、3.9 克 (20.6 异氰酸酯毫当量) 的多官能异氰酸酯化合物“DESMODUR N-3300”和 27 克的乙酸乙酯。

[0644] N-甲基全氟丁烷亚磺酰氨基乙醇按美国专利 No. 2, 803, 656 (Ahlbrecht 等人) 的实例 1 的方法制备, 该实例的公开内容以引用方式并入本文。

[0645] 实例 17

[0646] 实例 17 按实例 14 的 C 部分的方法制备, 例外的是使用 8.75 克 (22.0mmol) 的 $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$ 、4.2 克 (22.0 异氰酸酯毫当量) 的六亚甲基-1,6-二异氰酸酯的缩二脲 (以商品名“DESMODUR N-100”获自 Bayer Material Science, 取代多官能异氰酸酯化合物“DESMODURN-3300”) 和 30 克的乙酸乙酯。

[0647] 实例 18

[0648] A 部分

[0649] 向装备有机械搅拌器和氮气鼓泡器的 5L 圆底烧瓶装入实例 14 的 B 部分所得的材料的一部分 (250 克, 0.63 摩尔)、二异丙基乙胺 (90 克, 0.7 摩尔) 和 200 克的叔丁基甲基醚, 并在 55°C 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), 将所得混合物搅拌 15 分钟, 真空过滤, 在 $50^\circ\text{C}/0.1\text{mmHg}$ (13Pa) 下浓缩, 以得到 250 克 (0.55 摩尔) 的 $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$, 其结构通过 FTIR 及 ^1H 和 ^{19}F 核磁共振波谱法进行确认。

[0650] B 部分

[0651] 在氮气气氛下, 将 0.05 克的 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈) (以商品名“VAZO 67”获自 E. I. Dupont de Nemours & Co. (Wilmington, DE)) 加到 4.5 克 10mmol 的 $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$ 、0.81 克 (2.5mmol) 的丙烯酸十八酯和 0.195 克 (2.5mmol) 的 2-巯基乙醇于 13 克的乙酸乙酯中的溶液。将反应物 (大约 30 重量% 固形物) 在 $70\text{--}75^\circ\text{C}$ 下加热 24 小时, 以形成羟基封端的寡聚物。IR 光谱法分析表明无残余异氰酸酯基团留下。然后, 在室温下在氮气下加入 0.21 克的六亚甲基-1,6-二异氰酸酯 (2.50

异氰酸酯毫当量), 然后加入两滴二丁基二月桂酸锡。将溶液在 70°C 下加热 4 小时, 然后 FTIR 分析表明无异氰酸酯基团留下。

[0652] 实例 14 至 18 的动态接触角测定

[0653] 将尼龙 66 膜 (可购自 E. I. Dupont de Nemours & Co.) 切成条带, 并用甲醇清洗这些条带。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。让经浸涂的条带不受干扰地风干至少 30 分钟, 然后在 150°C 下加热 10 分钟。

[0654] 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。水和十六烷用作探测液体, 3 次测量的平均值在下表 3 中报道。

[0655] 表 3

[0656]

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 14	113/58	72/67
实例 15	106/65	51/42
实例 16	99/69	76/47.5
实例 17	90/72	67/41
实例 18	103/65	59/32

[0657] 在不脱离本发明的范围和精神实质的条件下, 本领域技术人员可对本发明进行各种修改和变更, 并且应当理解, 本发明不应当不当地受限于本文中所述的示例性实施例。