

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880017005.8

[51] Int. Cl.

C09D 7/06 (2006.01)

C09G 1/04 (2006.01)

C11D 1/00 (2006.01)

[43] 公开日 2010 年 3 月 24 日

[11] 公开号 CN 101679790A

[22] 申请日 2008.5.21

[21] 申请号 200880017005.8

[30] 优先权

[32] 2007.5.23 [33] US [31] 60/939,771

[86] 国际申请 PCT/US2008/064307 2008.5.21

[87] 国际公布 WO2008/147796 英 2008.12.4

[85] 进入国家阶段日期 2009.11.23

[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

迈克尔·S·特拉萨斯

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 郁春艳 樊卫民

权利要求书 11 页 说明书 25 页

[54] 发明名称

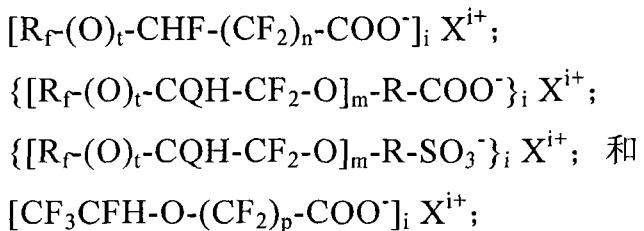
氟化表面活性剂的水性组合物及其使用方法

[57] 摘要

一种包含由选自以下的化学式表示的表面活性剂的水性组合物： $[R_f - (O)_t - CHF - (CF_2)_n - COO^-]_i X^{i+}$ ； $\{ [R_f - (O)_t - CQH - CF_2 - O]_m - R - COO^- \}_i X^{i+}$ ； $\{ [R_f - (O)_t - CQH - CF_2 - O]_m - R - SO_3^- \}_i X^{i+}$ ； 和 $[CF_3CFH - O - (CF_2)_p - COO^-]_i X^{i+}$ ； 其中 R_f 代表任选夹杂至少一个氧原子的部分或完全氟化的脂族基团； Q 选自由 F 和 CF_3 组成的组； R 选自由亚烷基和亚芳基组成的组； X^{i+} 代表 i 价阳离子，其中 i 为 1、2 或 3； t 为 0 或 1； m 为 1、2 或 3； n 为 0 或 1； 和 p 为 1–6 的整数。 在一些方面，水性组合物包含非氟化聚合物，基本上不含含氟聚合物。 在另一方面，水性组合物的 pH 大于 11。 在另一方面，水性组合物的 pH 为至少 8，且基本上不含氟化烯烃。 提供了涂覆表面的方法和具有与所述组合物接触的表面的制品。 还

提供了清洁表面的方法和使用包含所述表面活性剂的水性组合物降低 pH 大于 11 的液体的表面张力的方法。

1. 一种包含非氟化聚合物和表面活性剂的水性组合物，其中所述表面活性剂由选自以下的化学式表示：



其中

R_f 代表任选夹杂至少一个氧原子的部分或完全氟化的脂族基团；

Q 选自由 F 和 CF_3 组成的组；

R 选自由亚烷基和亚芳基组成的组；

X^{i+} 代表 i 价阳离子，其中 i 为 1、2 或 3；

t 为 0 或 1，其中当所述表面活性剂由以下化学式表示：

$[R_f(O)_t-CHF-(CF_2)_n-COO^-]_i X^{i+}$ ，且 t 为 0 时，则 R_f 夹杂至少一个氧原子；

m 为 1、2 或 3；

n 为 0 或 1；和

p 为 1-6 的整数；和

其中所述水性组合物基本上不含含氟聚合物。

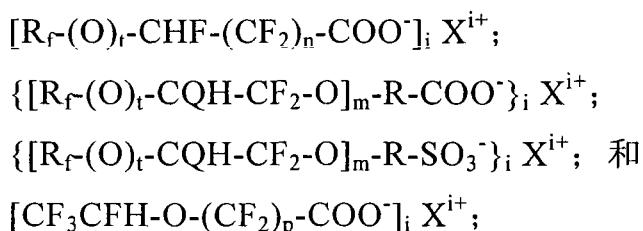
2. 根据权利要求 1 所述的水性组合物，其中所述非氟化聚合物是丙烯酸聚合物、聚氨酯、聚烯烃、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、聚酯、聚酰胺、乙烯基聚合物、聚二烯或纤维素聚合物中的至少一者。

3. 根据权利要求 2 所述的水性组合物，其中所述非氟化聚合物是丙烯酸聚合物、聚氨酯、聚苯乙烯或苯乙烯-丙烯酸酯共聚物中的至少一者。

4. 根据前述任一项权利要求所述的水性组合物，其还包聚结溶

剂。

5. 一种 pH 大于 11 的水性组合物，所述水性组合物包含由选自以下的化学式表示的表面活性剂：



其中

R_f 代表任选夹杂至少一个氧原子的部分或完全氟化的脂族基团；

Q 选自由 F 和 CF_3 组成的组；

R 选自由亚烷基和亚芳基组成的组；

X^{i+} 代表 i 价阳离子，其中 i 为 1、2 或 3；

t 为 0 或 1，其中当所述表面活性剂由以下化学式表示：

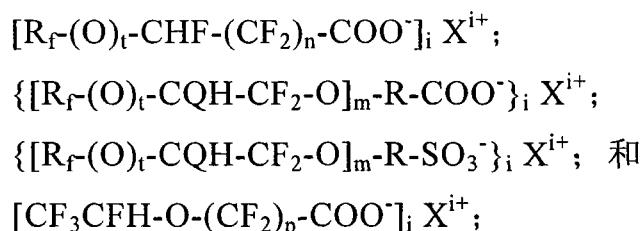
$[R_f(O)_t-CHF-(CF_2)_n-COO^-]_i X^{i+}$ ，且 t 为 0 时，则 R_f 夹杂至少一个氧原子；

m 为 1、2 或 3；

n 为 0 或 1；和

p 为 1-6 的整数。

6. 一种 pH 至少为 8 的水性组合物，所述水性组合物包含由选自以下的化学式表示的表面活性剂：



其中

R_f 代表任选夹杂至少一个氧原子的部分或完全氟化的脂族基团；

Q 选自由 F 和 CF_3 组成的组；

R 选自由亚烷基和亚芳基组成的组；

X^{i+} 代表 i 价阳离子，其中 i 为 1、2 或 3；

t 为 0 或 1，其中当所述表面活性剂由以下化学式表示：

$[R_f(O)_t-CHF-(CF_2)_n-COO^-]_i X^{i+}$ ，且 t 为 0 时，则 R_f 夹杂至少一个氧原子；

m 为 1、2 或 3；

n 为 0 或 1；和

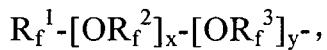
p 为 1-6 的整数，和

其中所述水性组合物基本上不含含氟聚合物和氟化烯烃。

7. 根据前述任一项权利要求所述的水性组合物，其中 t 为 1，且其中 R_f 选自由以下基团组成的组：

具有 1-6 个碳原子的完全氟化的脂族基团；和

由以下化学式表示的完全氟化的基团：



其中

R_f^1 为具有 1-6 个碳原子的全氟化脂族基团；

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

x 和 y 各自独立为 0-4 的整数，其中 x 与 y 之和至少为 1。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的水性组合物，其中 t 为 0，且其中 R_f 为以下化学式表示的完全氟化的基团：



其中

R_f^4 为具有 1-6 个碳原子的全氟化脂族基团；

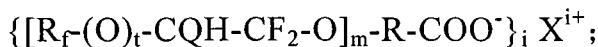
R_f^5 和 R_f^6 各自独立为具有 1-4 个碳原子的全氟化亚烷基；和

a 和 b 各自独立为 0-4 的整数。

9. 根据前述任一项权利要求所述的水性组合物，其中所述表面活性剂由以下化学式表示：

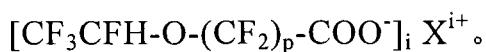


10. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的水性组合物，其中所述表面活性剂由以下化学式表示：

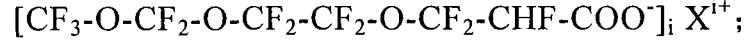
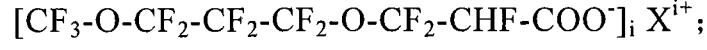
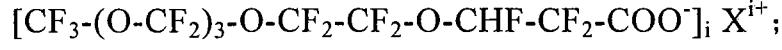
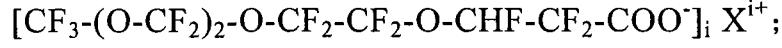
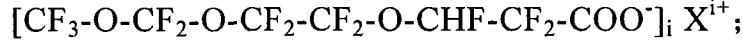
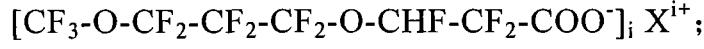
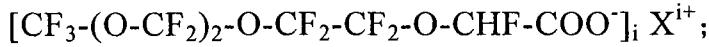
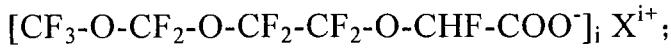
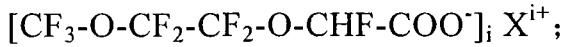
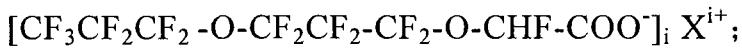
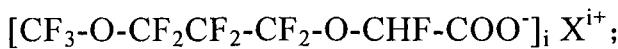
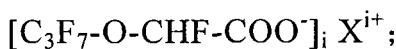


其中 Q 为 F， m 为 1，且其中 R 为亚烷基。

11. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的水性组合物，其中所述表面活性剂由以下化学式表示：



12. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的水性组合物，其中所述表面活性剂选自由以下化学式组成的组：



$[\text{CF}_3\text{-}(\text{O}\text{-}\text{CF}_2)_2\text{-O}\text{-}\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-O}\text{-}\text{CF}_2\text{-CHF-COO}^-]_i \text{X}^{i+}$;
 $[\text{CF}_3\text{-}(\text{O}\text{-}\text{CF}_2)_3\text{-O}\text{-}\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-O}\text{-}\text{CF}_2\text{-CHF-COO}^-]_i \text{X}^{i+}$;
 $[\text{CF}_3\text{-O}\text{-}\text{CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-COO}^-]_i \text{X}^{i+}$;
 $[\text{C}_2\text{F}_5\text{-O}\text{-}\text{CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-COO}^-]_i \text{X}^{i+}$;
 $[\text{C}_3\text{F}_7\text{-O}\text{-}\text{CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-COO}^-]_i \text{X}^{i+}$;
 $[\text{CF}_3\text{-O}\text{-}\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O}\text{-}\text{CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-COO}^-]_i \text{X}^{i+}$;
 $[\text{CF}_3\text{-O}\text{-}\text{CF}_2\text{-O}\text{-}\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-O}\text{-}\text{CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-COO}^-]_i \text{X}^{i+}$;
 $[\text{CF}_3\text{-}(\text{O}\text{-}\text{CF}_2)_2\text{-O}\text{-}\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-O}\text{-}\text{CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-COO}^-]_i \text{X}^{i+}$; 和
 $[\text{CF}_3\text{-}(\text{O}\text{-}\text{CF}_2)_3\text{-O}\text{-}\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-O}\text{-}\text{CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-COO}^-]_i \text{X}^{i+}$ 。

13. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的水性组合物，其中所述表面活性剂选自由以下化学式组成的组：

$[\text{CF}_3\text{-O}\text{-CHF-CF}_2\text{-O}\text{-CH}_2\text{-COO}^-]_i \text{X}^{i+}$;
 $[\text{CF}_3\text{-O}\text{-}\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O}\text{-CHF-CF}_2\text{-O}\text{-CH}_2\text{-COO}^-]_i \text{X}^{i+}$;
 $[\text{C}_3\text{F}_7\text{-O}\text{-CHF-CF}_2\text{-O}\text{-CH}_2\text{-COO}^-]_i \text{X}^{i+}$;
 $[\text{C}_3\text{F}_7\text{-O}\text{-CHF-CF}_2\text{-O}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-]_i \text{X}^{i+}$;
 $[\text{C}_3\text{F}_7\text{-O}\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O}\text{-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{COO}^-]_i \text{X}^{i+}$;
 $[\text{C}_3\text{F}_7\text{-O}\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O}\text{-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{COO}^-]_i \text{X}^{i+}$;
 $[\text{C}_3\text{F}_7\text{-O}\text{-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{COO}^-]_i \text{X}^{i+}$;
 $[\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_2\text{-O}\text{-CH}_2\text{COO}^-]_i \text{X}^{i+}$; 和
 $[\text{C}_3\text{F}_7\text{-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{-COO}^-]_i \text{X}^{i+}$ 。

14. 一种涂覆表面的方法，所述方法包括向所述表面施加根据权利要求 1-4 中任一项或作为权利要求 1-4 中任一项的从属权利要求的权利要求 7-13 中任一项所述的水性组合物。

15. 一种具有表面的制品，其中所述表面的至少一部分与包含非氟化聚合物和表面活性剂的组合物接触，其中所述表面活性剂由选自以下的化学式表示：

$[\text{R}_f\text{-}(\text{O})_t\text{-CHF-(CF}_2)_n\text{-COO}^-]_i \text{X}^{i+}$;

$\{[R_f(O)_t-CQH-CF_2-O]_m-R-COO^-}_i X^{i+};$

$\{[R_f(O)_t-CQH-CF_2-O]_m-R-SO_3^-}_i X^{i+};$ 和

$[CF_3CFH-O-(CF_2)_p-COO^-]_i X^{i+};$

其中

R_f 代表任选夹杂至少一个氧原子的部分或完全氟化的脂族基团；

Q 选自由 F 和 CF_3 组成的组；

R 选自由亚烷基和亚芳基组成的组；

X^{i+} 代表 i 价阳离子，其中 i 为 1、2 或 3；

t 为 0 或 1，其中当所述表面活性剂由以下化学式表示：

$[R_f(O)_t-CHF-(CF_2)_n-COO^-]_i X^{i+}$ ，且 t 为 0 时，则 R_f 夹杂至少一个氧原子；

m 为 1、2 或 3；

n 为 0 或 1；和

p 为 1-6 的整数；和

其中所述组合物基本上不含含氟聚合物。

16. 根据权利要求 15 所述的制品，其中所述非氟化聚合物是丙烯酸聚合物、聚氨酯、聚烯烃、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、聚酯、聚酰胺、乙烯基聚合物、聚二烯或纤维素聚合物中的至少一者。

17. 根据权利要求 16 所述的制品，其中所述非氟化聚合物是丙烯酸聚合物、聚氨酯、聚苯乙烯或苯乙烯-丙烯酸酯共聚物中的至少一者。

18. 根据权利要求 15-17 中任一项所述的制品，其中 t 为 1，且其中 R_f 选自由以下基团组成的组：

具有 1-6 个碳原子的完全氟化脂族的基团；和

以下化学式表示的完全氟化的基团：

$R_f^1-[OR_f^2]_x-[OR_f^3]_y-$ ，

其中

R_f^1 为具有 1-6 个碳原子的全氟化脂族基团；

R_f^2 和 R_f^3 各自独立为具有 1-4 个碳原子的全氟化亚烷基；和
 x 和 y 各自独立为 0-4 的整数，其中 x 与 y 之和至少为 1。

19. 根据权利要求 15-17 中任一项所述的制品，其中 t 为 0，且其中 R_f 为以下化学式表示的完全氟化的基团：



其中

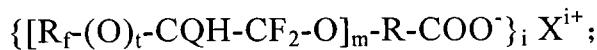
R_f^4 为具有 1-6 个碳原子的全氟化脂族基团；

R_f^5 和 R_f^6 各自独立为具有 1-4 个碳原子的全氟化亚烷基；和
 a 和 b 各自独立为 0-4 的整数。

20. 根据权利要求 15-19 中任一项所述的制品，其中所述表面活性剂由以下化学式表示：



21. 根据权利要求 15-19 中任一项所述的制品，其中所述表面活性剂由以下化学式表示：

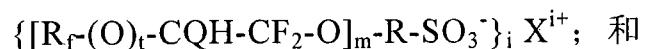
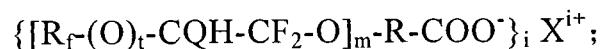


其中 Q 为 F ， m 为 1，且其中 R 为亚烷基。

22. 根据权利要求 15-17 中任一项所述的制品，其中所述表面活性剂由以下化学式表示：



23. 一种清洁表面的方法，所述方法包括使所述表面与包含由选自以下的化学式表示的表面活性剂的水性组合物接触：



其中

R_f 代表任选夹杂至少一个氧原子的部分或完全氟化的脂族基团；

Q 选自由 F 和 CF_3 组成的组；

R 选自由亚烷基和亚芳基组成的组；

X^{i+} 代表 i 价阳离子，其中 i 为 1、2 或 3；

t 为 0 或 1，其中当所述表面活性剂由以下化学式表示：

$[R_f(O)_t-CHF-(CF_2)_n-COO^-]_i X^{i+}$ ，且 t 为 0 时，则 R_f 夹杂至少一个氧原子；

m 为 1、2 或 3；

n 为 0 或 1；和

p 为 1-6 的整数。

24. 根据权利要求 23 所述的方法，其中清洁所述表面包括从所述表面的至少一部分除去涂层，且其中与所述表面接触包括与所述涂层接触。

25. 根据权利要求 24 所述的方法，其中所述涂层包含丙烯酸聚合物、聚氨酯、聚苯乙烯或苯乙烯-丙烯酸酯共聚物中的至少一者。

26. 根据权利要求 23-25 中任一项所述的方法，其中所述水性组合物的 pH 至少为 8。

27. 一种降低 pH 大于 11 的液体的表面张力的方法，所述方法包括将所述液体与表面活性剂进行组合以减少所述液体的表面张力，其中所述表面活性剂由选自以下的化学式表示：

$[R_f(O)_t-CHF-(CF_2)_n-COO^-]_i X^{i+}$ ；

$\{[R_f(O)_t-CQH-CF_2-O]_m-R-COO^-\}_i X^{i+}$ ；

$\{[R_f(O)_t-CQH-CF_2-O]_m-R-SO_3^-\}_i X^{i+}$ ；和

$[CF_3CFH-O-(CF_2)_p-COO^-]_i X^{i+}$ ；

其中

R_f 代表任选夹杂至少一个氧原子的部分或完全氟化的脂族基团；

Q 选自由 F 和 CF_3 组成的组；

R 选自由亚烷基和亚芳基组成的组；

X^{i+} 代表 i 价阳离子，其中 i 为 1、2 或 3；

t 为 0 或 1，其中当所述表面活性剂由以下化学式表示：

$[R_f(O)_t-CHF-(CF_2)_n-COO^-]_i X^{i+}$ ，且 t 为 0 时，则 R_f 夹杂至少一个氧原子；

m 为 1、2 或 3；

n 为 0 或 1；和

p 为 1-6 的整数。

28. 根据权利要求 27 所述的方法，其中所述液体基本上不含含氟聚合物。

29. 根据权利要求 23-28 中任一项所述的方法，其中 t 为 1，且其中 R_f 选自由以下基团组成的组：

具有 1-6 个碳原子的完全氟化的脂族基团；和

以下化学式表示的完全氟化的基团：

$R_f^1-[OR_f^2]_x-[OR_f^3]_y-$ ，

其中

R_f^1 为具有 1-6 个碳原子的全氟化脂族基团；

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

x 和 y 各自独立为 0-4 的整数，其中 x 与 y 之和至少为 1。

30. 根据权利要求 23-28 中任一项所述的方法，其中 t 为 0，且其中 R_f 为以下化学式表示的完全氟化的基团：

$R_f^4-[OR_f^5]_a-[OR_f^6]_b-O-CF_2-$ ，

其中

R_f^4 为具有 1-6 个碳原子的全氟化脂族基团；

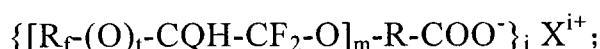
R_f^5 和 R_f^6 各自独立为具有 1-4 个碳原子的全氟化亚烷基；和

a 和 b 各自独立为 0-4 的整数。

31. 根据权利要求 23-30 中任一项所述的方法, 其中所述表面活性剂由以下化学式表示:

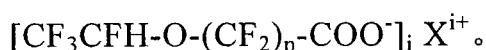


32. 根据权利要求 23-30 中任一项所述的方法, 其中所述表面活性剂由以下化学式表示:

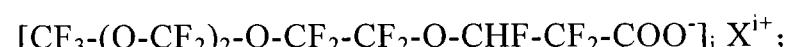
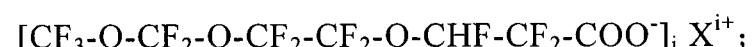
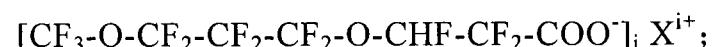
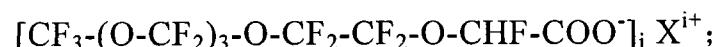
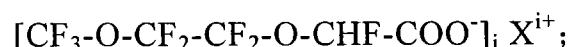
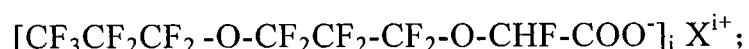
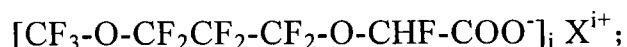


其中 Q 为 F, m 为 1, 且其中 R 为亚烷基。

33. 根据权利要求 23-28 中任一项所述的方法, 其中所述表面活性剂由以下化学式表示:



34. 根据权利要求 23-28 中任一项所述的方法, 其中所述表面活性剂选自由以下化学式组成的组:



$[CF_3-(O-CF_2)_3-O-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-COO^-]_i X^{i^+}$;
 $[CF_3-O-CF_2-CHF-COO^-]_i X^{i^+}$;
 $[C_3F_7-O-CF_2-CHF-COO^-]_i X^{i^+}$;
 $[CF_3-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-COO^-]_i X^{i^+}$;
 $[CF_3-O-CF_2-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-COO^-]_i X^{i^+}$;
 $[CF_3-(O-CF_2)_2-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-COO^-]_i X^{i^+}$;
 $[CF_3-(O-CF_2)_3-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-COO^-]_i X^{i^+}$;
 $[CF_3-O-CF_2-CHF-CF_2-COO^-]_i X^{i^+}$;
 $[C_2F_5-O-CF_2-CHF-CF_2-COO^-]_i X^{i^+}$;
 $[C_3F_7-O-CF_2-CHF-CF_2-COO^-]_i X^{i^+}$;
 $[CF_3-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-CF_2-COO^-]_i X^{i^+}$;
 $[CF_3-O-CF_2-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-CF_2-COO^-]_i X^{i^+}$;
 $[CF_3-(O-CF_2)_2-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-CF_2-COO^-]_i X^{i^+}$; 和
 $[CF_3-(O-CF_2)_3-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-CF_2-COO^-]_i X^{i^+}$ 。

35. 根据权利要求 23-28 中任一项所述的方法, 其中所述表面活性剂选自由以下化学式组成的组:

$[CF_3-O-CHF-CF_2-O-CH_2-COO^-]_i X^{i^+}$;
 $[CF_3-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-O-CH_2-COO^-]_i X^{i^+}$;
 $[C_3F_7-O-CHF-CF_2-O-CH_2-COO^-]_i X^{i^+}$;
 $[C_3F_7-O-CHF-CF_2-O-CH_2-CH_2-COO^-]_i X^{i^+}$;
 $[C_3F_7-O-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-OCH_2COO^-]_i X^{i^+}$;
 $[C_3F_7-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-OCH_2COO^-]_i X^{i^+}$;
 $[C_3F_7-O-CF_2-CHF-CF_2-OCH_2COO^-]_i X^{i^+}$;
 $[CF_3-CHF-CF_2-O-CH_2COO^-]_i X^{i^+}$; 和
 $[C_3F_7-CF_2-CHF-CF_2-OCH_2-COO^-]_i X^{i^+}$ 。

氟化表面活性剂的水性组合物及其使用方法

背景技术

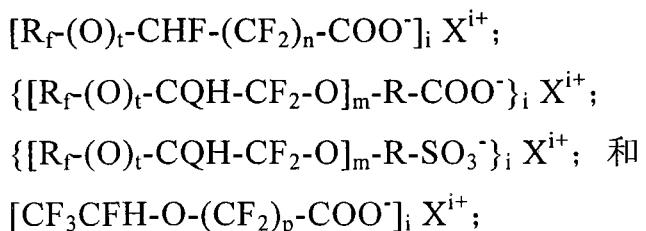
氟化表面活性剂多年来已被广泛用于多种应用中（例如涂料、可剥组合物(stripping composition)和乳液聚合）。氟化表面活性剂加入到配方（例如涂料配方或可剥配方）中，通过改进例如湿润行为、流平性质和贮存稳定性（例如对于相分离而言），可提高配方的性质。具体影响到的性质取决于例如每种表面活性剂的具体组成和具体的配方。

在涂覆应用中，可用作流平剂的表面活性剂能降低配方的表面能，在干燥过程中保持该表面能在几乎恒定的数值。然而一般而言，表面活性剂降低溶剂或配方的表面张力的能力（即表面活性剂强度），对于确定该表面活性剂是否能在涂料配方中良好地起到流平剂作用几乎没有预测价值。

传统上，许多广泛使用的氟化表面活性剂包含长链全氟烷基（例如全氟辛基）。但是，最近业内趋向是不使用氟化表面活性剂，这导致了对可用于多种应用的新型表面活性剂的需求。

发明内容

在一个方面，本发明提供包含非氟化聚合物和表面活性剂的水性组合物，其中所述表面活性剂由选自以下的化学式表示：



其中

R_f 代表任选夹杂至少一个氧原子的部分或完全氟化的脂族基团；

Q 选自由 F 和 CF_3 组成的组；

R 选自由亚烷基和亚芳基组成的组；

X^{i+} 代表 i 价阳离子，其中 i 为 1、2 或 3；

t 为 0 或 1，其中当所述表面活性剂由以下化学式表示：

$[R_f(O)_t-CHF-(CF_2)_n-COO^-]_i X^{i+}$ ，且 t 为 0 时，则 R_f 夹杂至少一个氧原子；

m 为 1、2 或 3；

n 为 0 或 1；和

p 为 1-6 的整数；和

其中所述水性组合物基本上不含含氟聚合物。在另一方面，本发明提供涂覆表面的方法，所述方法包括向所述表面施加根据本发明的水性组合物。

在另一方面，本发明提供具有表面的制品，其中所述表面的至少一部分与包含非氟化聚合物和表面活性剂的组合物接触，其中所述表面活性剂由选自以下的化学式表示：

$[R_f(O)_t-CHF-(CF_2)_n-COO^-]_i X^{i+}$ ；

$\{[R_f(O)_t-CQH-CF_2-O]_m-R-COO^-}_i X^{i+}$ ；

$\{[R_f(O)_t-CQH-CF_2-O]_m-R-SO_3^-}_i X^{i+}$ ；和

$[CF_3CFH-O-(CF_2)_p-COO^-]_i X^{i+}$ ；

其中

R_f 代表任选夹杂至少一个氧原子的部分或完全氟化的脂族基团；

Q 选自由 F 和 CF_3 组成的组；

R 选自由亚烷基和亚芳基组成的组；

X^{i+} 代表 i 价阳离子，其中 i 为 1、2 或 3；

t 为 0 或 1，其中当所述表面活性剂由以下化学式表示：

$[R_f(O)_t-CHF-(CF_2)_n-COO^-]_i X^{i+}$ ，且 t 为 0 时，则 R_f 夹杂至少一个氧原子；

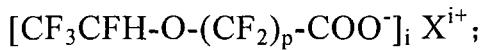
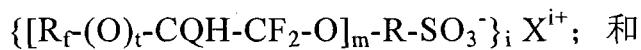
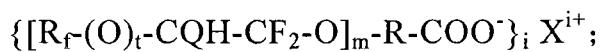
m 为 1、2 或 3；

n 为 0 或 1; 和

p 为 1-6 的整数; 和

其中所述组合物基本上不含含氟聚合物。

在另一方面，本发明提供 pH 大于 11（在一些实施例中，大于 12 或甚至 13）的水性组合物，所述水性组合物包含由选自以下的化学式表示的表面活性剂：



其中

R_f 代表任选夹杂至少一个氧原子的部分或完全氟化的脂族基团；

Q 选自由 F 和 CF_3 组成的组；

R 选自由亚烷基和亚芳基组成的组；

X^{i+} 代表 i 价阳离子，其中 i 为 1、2 或 3；

t 为 0 或 1，其中当所述表面活性剂由以下化学式表示：

$[R_f(O)_t-CHF-(CF_2)_n-COO^-]_i X^{i+}$ ，且 t 为 0 时，则 R_f 夹杂至少一个氧原子；

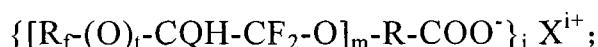
m 为 1、2 或 3；

n 为 0 或 1；和

p 为 1-6 的整数。

在一些实施例中，所述水性组合物不含含氟聚合物。

在另一方面，本发明提供清洁表面的方法，所述方法包括使所述表面与包含由选自以下的化学式表示的表面活性剂的水性组合物接触：



$\{[R_f(O)_t-CQH-CF_2-O]_m-R-SO_3^-\}_i X^{i+}$; 和

$[CF_3CFH-O-(CF_2)_p-COO^-]_i X^{i+}$;

其中

R_f 代表任选夹杂至少一个氧原子的部分或完全氟化的脂族基团;

Q 选自由 F 和 CF_3 组成的组;

R 选自由亚烷基和亚芳基组成的组;

X^{i+} 代表 i 价阳离子, 其中 i 为 1、2 或 3;

t 为 0 或 1, 其中当所述表面活性剂由以下化学式表示:

$[R_f(O)_t-CHF-(CF_2)_n-COO^-]_i X^{i+}$, 且 t 为 0 时, 则 R_f 夹杂至少一个氧原子;

m 为 1、2 或 3;

n 为 0 或 1; 和

p 为 1-6 的整数。

在一些实施例中, 清洁所述表面包括从所述表面的至少一部分除去涂层, 且其中与所述表面接触包括与所述涂层接触。在一些实施例中, 水性组合物的 pH 为至少 8 (在一些实施例中, 至少 9、10、11、12 或 13)。在一些实施例中, 水性组合物的 pH 在 8-10 的范围 (在一些实施例中, 10-13)。

在另一方面, 本发明提供减少 pH 大于 11 的液体的表面张力的方法, 所述方法包括将所述液体与表面活性剂进行组合以减少所述液体的表面张力, 其中所述表面活性剂由选自以下的化学式表示:

$[R_f(O)_t-CHF-(CF_2)_n-COO^-]_i X^{i+}$;

$\{[R_f(O)_t-CQH-CF_2-O]_m-R-COO^- \}_i X^{i+}$;

$\{[R_f(O)_t-CQH-CF_2-O]_m-R-SO_3^-\}_i X^{i+}$; 和

$[CF_3CFH-O-(CF_2)_p-COO^-]_i X^{i+}$;

其中

R_f 代表任选夹杂至少一个氧原子的部分或完全氟化的脂族基团;

Q 选自由 F 和 CF_3 组成的组;

R 选自由亚烷基和亚芳基组成的组；

X^{i+} 代表 i 价阳离子，其中 i 为 1、2 或 3；

t 为 0 或 1，其中当所述表面活性剂由以下化学式表示：

$[R_f(O)_t-CHF-(CF_2)_n-COO^-]_i X^{i+}$ ，且 t 为 0 时，则 R_f 夹杂至少一个氧原子；

m 为 1、2 或 3；

n 为 0 或 1；和

p 为 1-6 的整数。

在另一方面，本发明提供 pH 至少为 8 的水性组合物，所述水性组合物包含由选自以下的化学式表示的表面活性剂：

$[R_f(O)_t-CHF-(CF_2)_n-COO^-]_i X^{i+}$ ；

$\{[R_f(O)_t-CQH-CF_2-O]_m-R-COO^-}_i X^{i+}$ ；

$\{[R_f(O)_t-CQH-CF_2-O]_m-R-SO_3^-}_i X^{i+}$ ；和

$[CF_3CFH-O-(CF_2)_p-COO^-]_i X^{i+}$ ；

其中

R_f 代表任选夹杂至少一个氧原子的部分或完全氟化的脂族基团；

Q 选自由 F 和 CF_3 组成的组；

R 选自由亚烷基和亚芳基组成的组；

X^{i+} 代表 i 价阳离子，其中 i 为 1、2 或 3；

t 为 0 或 1，其中当所述表面活性剂由以下化学式表示：

$[R_f(O)_t-CHF-(CF_2)_n-COO^-]_i X^{i+}$ ，且 t 为 0 时，则 R_f 夹杂至少一个氧原子；

m 为 1、2 或 3；

n 为 0 或 1；和

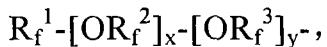
p 为 1-6 的整数；和

其中所述水性组合物基本上不含含氟聚合物和氟化烯烃。

在上述各方面的实施例中，t 为 1， R_f 选自由以下基团组成的组：

具有 1-6 个碳原子的完全氟化的脂族基团；和

以下化学式表示的完全氟化的基团：



其中

R_f^1 为具有 1-6 个碳原子的全氟化脂族基团；

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

x 和 y 各自独立为 0-4 的整数，其中 x 与 y 之和至少为 1。

在上述各方面的其他实施例中，t 为 0， R_f 为以下化学式表示的完全氟化的基团：



其中

R_f^4 为具有 1-6 个碳原子的全氟化脂族基团；

R_f^5 和 R_f^6 各自独立为具有 1-4 个碳原子的全氟化亚烷基；和

a 和 b 各自独立为 0-4 的整数。

用于本发明各方面的一些实施例中的表面活性剂，经证明例如是通过降低含有氢氧化钠和单乙醇胺的碱性配方的表面张力，而可用于苛刻环境中。而且，用于本发明各方面的表面活性剂通常具有流平性质，所述流平性质使得它们可例如在地板涂饰剂配方中用作涂层添加剂。在一些实施例中，用于本发明各方面的表面活性剂为部分氟化表面活性剂出人意料地降低水的表面张力至与具有更大数量的连续全氟化碳原子的完全氟化表面活性剂相当的程度。

在上述各方面的一些中，根据本发明和/或可用于实施本发明的水性组合物基本上不含含氟聚合物。在本申请中，“基本上不含含氟聚合物”意指以水性组合物的总重量计，组合物具有小于 1 重量%（在一些实施例中，小于 0.9、0.8、0.7、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2 或 0.1 重量%）的含氟聚合物。术语“含氟聚合物”包括聚四氟乙烯以及包含至少以下单体单元之一的均聚物或共聚物：四氟乙烯、三氟氯乙烯、六氟丙烯、氟乙烯或偏二氟乙烯。

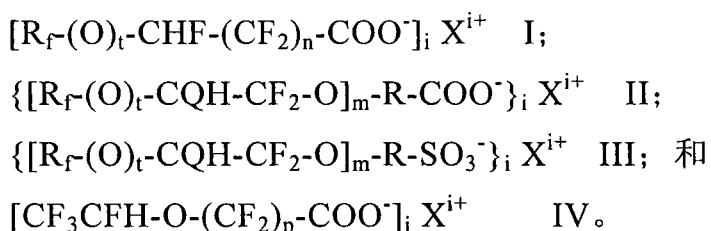
在上述各方面的一些中，根据本发明和/或可用于实施本发明的水性组合物基本上不含氟化烯烃。在本申请中，“基本上不含氟化烯烃”意指以水性组合物的总重量计，组合物具有小于 1 重量%（在一些实施例中，小于 0.9、0.8、0.7、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2 或 0.1 重量%）的氟化烯烃。术语“氟化烯烃”包括部分和完全氟化烯烃和包括至少四氟乙烯、三氟氯乙烯、六氟丙烯、氟乙烯或偏二氟乙烯之一。

根据本发明的水性组合物包含水且可任选还包含至少一种有机溶剂。本文所用的术语“溶剂”指这样的均匀液体材料，它在 25℃下能够至少部分溶解与其组合在一起的水性组合物。

在本申请中，所有的数字范围都包括其端点，除非另有规定。

具体实施方式

可用于实施本发明的表面活性剂由选自以下的化学式表示：



在一些实施例中，可用于实施本发明的表面活性剂由选自由化学式 I、II 和 IV 组成的组的化学式表示。

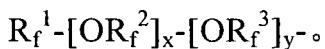
在一些实施例中，可用于实施本发明的表面活性剂具有分子量最多为 600 克/摩尔（在一些实施例中，最多为 500、400 或甚至最多为 300 克/摩尔）的阴离子部分。

在一些实施例中，可用于实施本发明的表面活性剂与具有全氟庚基的表面活性剂相比，在给予大鼠后具有改进的肾清除率（参见例如

美国专利申请 No. 2007/0015864 (Hintzer 等人))。

R_f 代表任选夹杂至少一个氧原子的部分或完全氟化的脂族基团。 R_f 包括具有 1-10 个碳原子的直链和支链脂族基团。在一些实施例中， R_f 代表具有最多 6 个（在一些实施例中，5、4、3、2 或 1 个）碳原子的完全氟化的脂族基团。在一些实施例中， R_f 为夹杂至少一个氧原子的完全氟化的脂族基团，其中氧原子之间的脂族基团具有最多 6 个（在一些实施例中，5、4、3、2 或 1 个）碳原子，且其中末端脂族基团具有最多 6 个（在一些实施例中，5、4、3、2 或 1 个）碳原子。在一些实施例中， R_f 为具有最多 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脂族基团。在一些实施例中， R_f 为夹杂至少一个氧原子的具有最多 2 个氢原子的部分氟化脂族基团，其中氧原子之间的脂族基团具有最多 6 个（在一些实施例中，5、4、3、2 或 1 个）碳原子，且其中末端脂族基团具有最多 6 个（在一些实施例中，5、4、3、2 或 1 个）碳原子。在一些实施例中， R_f 为直链。

在化学式 I、II 和 III 的一些实施例中， R_f 由以下化学式表示：



R_f^1 为具有 1-6 个（在一些实施例中，1-4 个）碳原子的全氟化脂族基团。 R_f^2 和 R_f^3 各自独立为具有 1-4 个碳原子的全氟化亚烷基。 x 和 y 各自独立为 0-4 的整数，且 x 与 y 之和至少为 1。

在化学式 I、II 和 III 的一些实施例中， R_f 由以下化学式表示：



R_f^4 为具有 1-6 个（在一些实施例中，1-4 个）碳原子的全氟化脂族基团。 R_f^5 和 R_f^6 各自独立为具有 1-4 个碳原子的全氟化亚烷基。 a 和 b 各自独立为 0-4 的整数。

在化学式 I、II 和 III 的一些实施例中， R_f 由以下化学式表示：

$R_f^7-(OCF_2)_p-$ ，其中 p 为 1-6（在一些实施例中，1-4）的整数， R_f^7 选自由具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子和 1 或 2 个氢原子的部分氟化脂族基团和具有 1、2、3 或 4 个碳原子的完全氟化的脂族基团组成的组。

在化学式 I、II 和 III 的一些实施例中， R_f 由以下化学式表示：

$R_f^8-O-(CF_2)_q-$ ，其中 q 为 1-6（在一些实施例中，1-4）的整数， R_f^8 选自由具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子和 1 或 2 个氢原子的部分氟化脂族基团和具有 1、2、3 或 4 个碳原子的完全氟化的脂族基团组成的组。

在化学式 II 和 III 的一些实施例中， Q 为 F。在其他实施例中， Q 为 CF_3 。

在化学式 II 和 III 中， R 选自由亚烷基和亚芳基组成的组。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、支链和环状亚烷基。在一些实施例中， R 为亚甲基。在一些实施例中， R 为亚乙基。亚芳基包括具有 1 或 2 个芳环，任选在环中具有至少一个杂原子（例如 N、O 和 S），且任选被至少一个烷基或卤素原子取代的基团。在一些实施例中， R 为亚苯基。

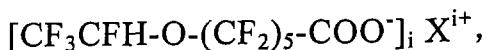
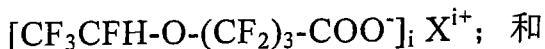
X^{i+} 代表 i 价阳离子，其中 i 为 1、2 或 3。在一些实施例中， X^{i+} 为 H^+ （即羧酸）。在一些实施例中， X^{i+} 为 NH_4^+ 或有机铵盐。在一些实施例中， X^{i+} 为碱金属阳离子（例如 Li^+ 、 Na^+ 或 K^+ ）。在一些实施例中， X^{i+} 为碱土金属阳离子（例如 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} ）。

在化学式 I、II 和 III 中， t 为 0 或 1。在一些实施例中， t 为 1。在一些实施例中， t 为 0。在一些其中 t 为 0 的实施例中， R_f 夹杂至少一个氧原子。

在化学式 II 和 III 中, m 为 1、2 或 3。在一些实施例中, m 为 1。

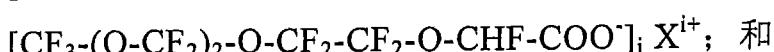
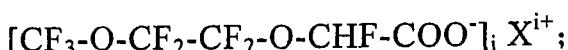
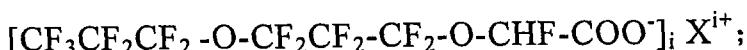
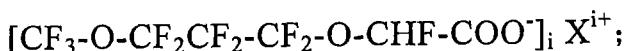
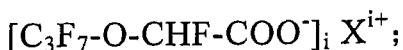
在化学式 I 中, n 为 0 或 1。在一些实施例中, n 为 0。在一些实施例中, n 为 1。

在一些实施例中, 可用于实施本发明的表面活性剂由化学式 IV 所示。在化学式 IV 中, p 为 1-6 的整数。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。在一些实施例中, 化学式 IV 的表面活性剂选自由以下化学式组成的组:

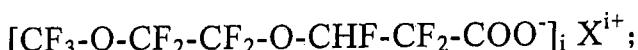


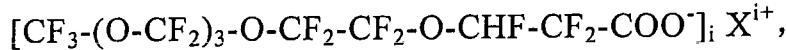
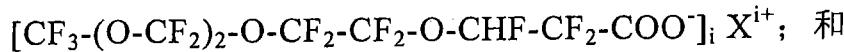
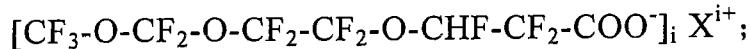
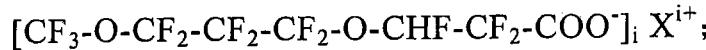
其中 X^{i+} 如上所限定。

在一些实施例中, 可用于实施本发明的表面活性剂由化学式 I 所示。在一些这些实施例中, 表面活性剂选自由以下表面活性剂组成的组:

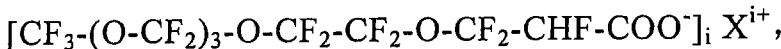
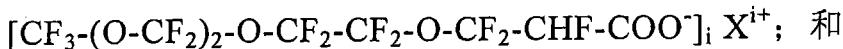
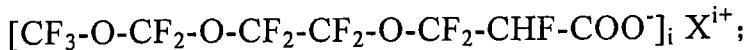
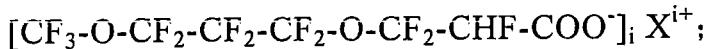


其中 X^{i+} 如上所限定。在其他这些实施例中, 表面活性剂选自由以下化学式组成的组:

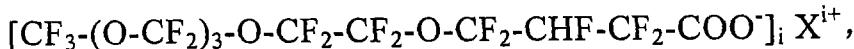
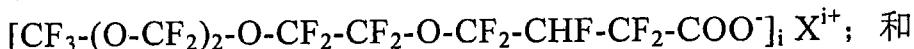
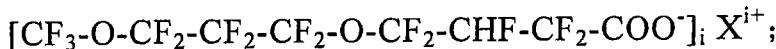
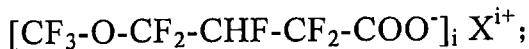




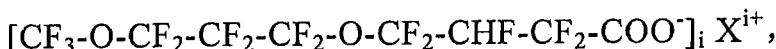
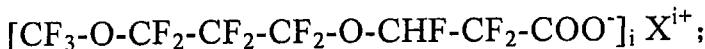
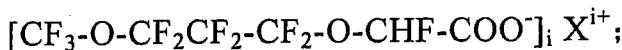
其中 X^{i+} 如上所限定。在其他这些实施例中，表面活性剂选自由以下化学式组成的组：



其中 X^{i+} 如上所限定。在其他这些实施例中，表面活性剂选自由以下表面活性剂组成的组：



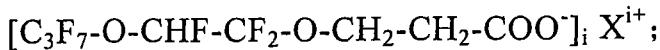
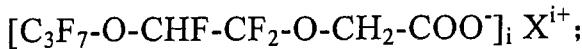
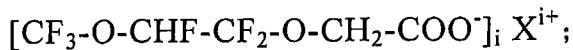
其中 X^{i+} 如上所限定。在其他这些实施例中，表面活性剂选自由以下表面活性剂组成的组：



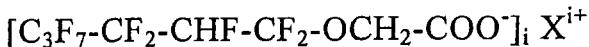
其中 X^{i+} 如上所限定。

在一些实施例中，可用于实施本发明的表面活性剂由化学式 II 所

示。在一些这些实施例中，Q 为 F，m 为 1，R 为亚烷基。在一些这些实施例中，表面活性剂选自由以下表面活性剂组成的组：

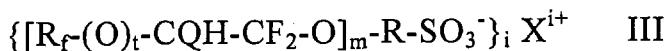
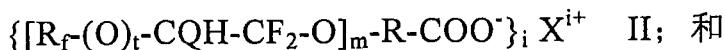
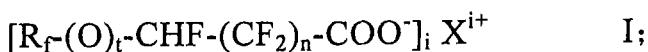


其中 Xⁱ⁺如上所限定。在其他这些实施例中，表面活性剂由化学式 [C₃F₇-O-CF₂-CHF-CF₂-OCH₂COO⁻]_i Xⁱ⁺所示，其中 Xⁱ⁺如上所限定。在其他这些实施例中，表面活性剂选自由以下表面活性剂组成的组：

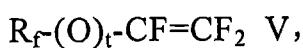


其中 Xⁱ⁺如上所限定。

可用于实施本发明的表面活性剂可容易地从已知原料制备。例如，由选自由以下化学式组成的组的化学式表示的表面活性剂：



可从以下化学式 V 的氟化烯烃制备：



其中 R_f 和 t 如上所限定。许多化学式 I 的化合物式已知的（例如全氟化乙烯基醚和全氟化烯丙基醚），很多可从商业来源获得（例如 3M Company, St. Paul, MN 和 E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE）。其他的可通过已知的方法制备；（参见例如美国专利 No. 5,350,497 (Hung 等人) 和 No. 6,255,536 (Worm 等人))）。

根据其中 n 为 0 的化学式 I 的氟化羧酸及其盐，可例如通过使化

学式 V 的氟化烯烃与碱（例如氨、碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物）反应来制备。或者，例如，可使化学式 V 的氟化烯烃与脂肪醇（例如甲醇、乙醇、正丁醇和叔丁醇）在碱性介质中反应，所得的醚可在酸性条件下分解，从而得到其中 n 为 0 的化学式 I 的氟化羧酸。根据其中 n 为 1 的化学式 I 的氟化羧酸，可例如通过使化学式 V 的氟化烯烃与甲醇发生自由基反应，然后用常规方法将所得的反应产物氧化来制备。这些反应的条件在例如美国专利申请 No. 2007/0015864 (Hintzer 等人) 中有所描述，该专利申请中涉及化学式 I 的化合物的制备的公开内容以引用方式并入本文。

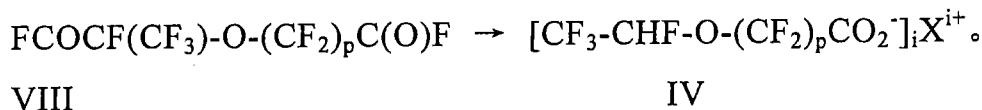
化学式 II 和 III 的氟化羧酸和磺酸以及它们的盐，可例如通过按照以下反应式，使化学式 V 的氟化烯烃与化学式 VI 的羟基化合物反应形成化学式 VII 的化合物来制备：



其中 R_f 和 t 如上所限定， m 为 1、2 或 3， R 为亚烷基或亚芳基， Z 代表选自由以下基团组成的组的基团：羧酸、羧酸盐、羧酸酯、羧酰胺、磺酸、磺酸盐、磺酸酯和磺酰胺。化学式 VI 的化合物可例如从商业来源获得，或者可通过已知的方法制备。该反应可例如在美国专利申请 No. 2007/0015864 (Hintzer 等人) 中描述的条件下进行，该专利申请中涉及化学式 II 和 III 的化合物的制备的公开内容以引用方式并入本文。

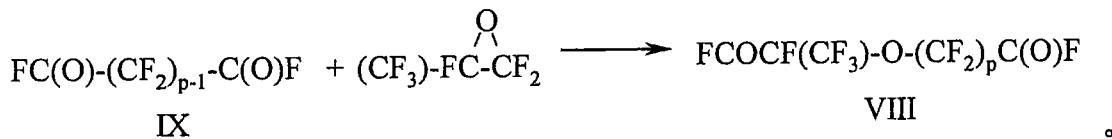
通常， Z 代表羧酸酯，（例如，在烷基中具有 1-4 个碳原子的烷基酯）。酯的水解可例如在酸性或碱性条件下进行，通常是在中间化合物的酸性或碱性醇溶液中进行。或者，中间化合物可在其他的水可混溶性有机溶剂（例如酮和醚）的酸性或碱性溶液中水解。通常，使用碱性醇溶液（例如含有碱金属氢氧化物的甲醇或乙醇溶液）。通常，水解是在室温下进行，但也可以使用高温，例如最高达溶液的沸点。

根据化学式 IV 的氟化羧酸及其盐，可例如通过按照以下反应式进行双官能全氟化酰基氟的脱羧反应来制备：

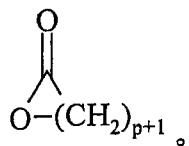


反应通常按照已知的方法，在存在水和碱（例如金属氢氧化物或金属碳酸盐）的情况下在高温下进行；参见例如美国专利 No. 3,555,100 (Garth 等人)，该专利申请中涉及双官能酰基氟的脱羧反应的公开内容以引用方式并入本文。

化学式 VIII 的化合物可例如得自根据以下反应式进行的化学式 IX 的全氟化二酰基氟(diacid fluoride)与六氟环氧丙烷的偶联反应：



化学式 IX 的化合物可例如得自化学式 $\text{CH}_3\text{OCO(CH}_2\text{)}_{p-1}\text{COOCH}_3$ 的双官能酯或以下化学式的内酯的电化学氟化或直接氟化：



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) 和国际申请 公开说明书 No. WO 98/50603 中有所描述。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) 中有所描述。

可将可用于实施本发明的氟化表面活性剂配制成浓缩物（例如在水或溶剂中的至少一者中配制），其中所述氟化表面活性剂的存在量以液体氟化表面活性剂浓缩物的总重量计，为至少 10、20、30 或甚至至少 40 重量%。制备浓缩物的技术是本领域中众所周知的。

在一些实施例中，根据本发明的水性组合物包含非氟化聚合物和表面活性剂。这些组合物可用于例如涂料（例如地板涂饰剂、清漆、汽车涂料、船舶涂料、封闭底漆、塑料透镜的硬膜(hard coat)、金属罐头或线圈的涂料、以及油墨）。当在水性配方中使用时（例如用于涂料），化学式 I、II、III 或 IV 的表面活性剂可配制成水溶液或分散体，所述表面活性剂的最终浓度以所述溶液或分散体的重量计例如为约 0.001 至约 1 重量% (wt. %)，约 0.001 至约 0.5 wt.%，或者约 0.01 至约 0.3 wt. %。化学式 I、II、III 或 IV 的表面活性剂通常能提高涂料（例如水性涂料）在基材表面上的润湿和/或流平，且能使涂料配方中的成分（例如增稠剂或颜料）更好地分散。

在一些实施例中，根据本发明的水性组合物（例如用于涂料）包括至少一种非氟化聚合物，通常为成膜聚合物。在一些实施例中，根据本发明的制品具有表面，其中所述表面的至少一部分与非氟化聚合物接触。合适的非氟化聚合物的实例包括丙烯酸聚合物（例如甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸乙酯的共聚物或丙烯酸甲酯与丙烯酸的共聚物）；聚氨酯（例如脂族、环脂族或芳族二异氰酸酯与聚酯二醇或聚醚二醇的反应产物）；聚烯烃（例如聚苯乙烯）；苯乙烯与丙烯酸酯的共聚物（例如苯乙烯与丙烯酸丁酯的共聚物）；聚酯（例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸-间苯二甲酸乙二醇酯或聚己酸内酯）；聚酰胺（例如聚己二酰己二胺）；乙烯基聚合物（例如聚(乙酸乙烯酯/丙烯酸甲酯)、聚(偏二氯乙烯/乙酸乙烯酯)；聚二烯（例如聚(丁二烯/苯乙烯)）；纤维素衍生物，包括纤维素醚和纤维素酯（例如乙基纤维素或乙酸/丁酸纤维素），尿烷-丙烯酸酯共聚物，以及它们的组合。制备这类聚合物的含水乳液或乳胶的方法和材料是熟知的，许多可广泛得自

商业来源。在一些实施例中，非氟化聚合物是丙烯酸聚合物、聚氨酯、聚苯乙烯或苯乙烯-丙烯酸酯共聚物中的至少一者。

在一些实施例中，根据本发明的包含非氟化聚合物和化学式 I、II、III 或 IV 表面活性剂的水性组合物，含有一种或多种共溶剂（例如聚结溶剂(coalescing solvent)），这些共溶剂包括多元醇的醚（例如乙二醇一甲基（或一乙基）醚、二乙二醇甲基（乙基）醚、三乙二醇一甲基（或一乙基）醚、2-丁氧基乙醇（即乙二醇单丁醚）或二丙二醇甲醚(DPM)）；烷撑二醇和聚烷撑二醇（例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、三乙二醇、己二醇、二乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇）；和 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯（这种酯醇可得自例如 Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, 商品名称为“TEXANOL”）。其他可加到配方的水混溶性有机溶剂包括具有 1-4 个碳原子的醇（例如甲醇、乙醇、异丙醇或异丁醇）；酰胺和内酰胺（例如 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或 N-甲基吡咯烷酮）；酮和酮醇（例如丙酮、环己酮、甲基异丁基酮、二丙酮醇）；醚（例如四氢呋喃或二氧杂环己烷）；1,3-二甲基-2-咪唑烷酮；以及它们的组合。

视应用而定，根据本发明的水性组合物还可包括至少一种添加剂（例如杀生物剂、填充剂、额外的流平剂、乳化剂、消泡剂、防腐蚀剂、分散剂和防锈剂）。水性组合物还可任选含有至少一种颜料。

当将根据本发明的水性组合物施加到表面时（例如在涂覆应用中），水和溶剂通常蒸发，聚合物颗粒聚结形成连续的膜。可将根据本发明的水性组合物施加到表面，干燥，任选进行加热，使所述表面涂上固体涂层。根据本发明的氟化表面活性剂的添加，可通过提高涂料润湿基材的能力和/或通过在成膜过程让水均匀蒸发(即流平)而使一些配方的成膜特性得到改进。根据本发明的氟化表面活性剂还可以对最终的固体涂层赋予耐腐蚀特性，这在基材为金属基材例如（电子元件）时可提供附加的优点。

根据本发明的包含非氟化聚合物和表面活性剂的水性组合物，包括地板擦光剂和涂饰剂、各种基材（例如木地板）的清漆、应用在照相软片制造的水基凝胶、汽车或船舶涂料（例如底漆(primer)、底漆(base coat)或面漆）、多孔基材（例如木头、混凝土或天然石头）的封闭底漆(sealer)、塑料透镜的硬膜、金属基材（例如罐头、线圈、电子元件或标牌）的涂料、油墨（例如用于钢笔或凹版印刷、画面或热感式打印）和用于电子设备制造的涂料（例如光致抗蚀油墨）。水性组合物可以是透明的或着色的。

根据本发明的包含非氟化聚合物和表面活性剂的水性组合物可用作碱性水性涂料配方，例如胺稳定化的地板涂饰剂配方。

根据本发明的用包含非氟化聚合物和表面活性剂的水性组合物涂覆表面的方法，可用多种本领域技术人员熟知的应用方法（例如刷涂、擦涂、棒涂、喷涂、浸涂、照相凹板式涂和辊涂）来进行。

在根据本发明的涂覆表面的方法或根据本发明的清洁表面的方法的一些实施例中，所述表面是包含至少以下之一的地板表面：乙烯基组合物地砖、乙烯基薄片地板材料、油毡、橡胶片材、橡胶地砖、软木、合成的运动用地板材料和乙烯基石棉地砖，以及非回弹性地板材料基材如水磨石、混凝土、木地板材料、竹材、木层合材料、工程制造的木制品（例如木环氧树脂掺合物、永久涂覆基材如可得自 Pergo, Raleigh, NC、商品名称为“PERGO”和可得自 DIAN, Gardena, CA、商品名称为“PARQUET BY DIAN”的那些永久涂覆的基材），石头、大理石、石板、瓷砖、水泥浆和干权面(dry shake)地板材料。

根据本发明的清洁表面的方法包括使表面与水性组合物接触，所述水性组合物包含化学式 I、II、III 或 IV 的表面活性剂。表面活性剂可使表面和/或待清除的污染物得到更好的润湿。对于根据本发明的清

洁表面的方法，通常将水性组合物配制以水性组合物的总重量计包括约 0.001 至约 1 wt. %、或者约 0.001 至约 0.5 wt.% 表面活性剂（即化学式 I、II、III 或 IV）。对于硬表面清洁而言，将包含化学式 I、II、III 或 IV 的表面活性剂的水性组合物喷涂（例如从喷瓶喷涂）或以别的方式施加到硬表面如窗玻璃、镜子或瓷砖，并用纸或织物擦拭物将所述表面擦拭干净。还可将受污染部分浸入或蘸入水性组合物中。对于用于电子材料的制造的清洁方法，通常将水性组合物放在浴器中，使电子部件在传送带上蘸过或穿过该浴器。在一些实施例中，被清洁的表面包括地板表面或装饰表面。

在根据本发明和/或可用于实施本发明的水性组合物的任何上述实施例（例如涂覆或清洁溶液配方）和根据本发明的制品的任何上述实施例中，化学式 I、II、III 或 IV 的表面活性剂可单独使用或与非氟化表面活性剂（例如烃或硅氧烷表面活性剂）组合使用，以得到所需的表面张力降低或湿润性改进。有用的辅助性表面活性剂可见于例如 Industrial Applications Of Surfactants, D.R. Karsa, Ed., Royal Society of Chemistry, London 和 M. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena, Wiley-Interscience, New York。

在一些实施例中，根据本发明的清洁表面的方法包括从表面清除涂层。在一些实施例中，表面包括地板表面或装饰表面。在这些实施例中，接触表面包括使涂层与包含化学式 I、II、III 或 IV 的表面活性剂的水性组合物接触。在一些实施例中，涂层是地板涂饰剂（例如胺稳定化的丙烯酸树脂，其可包括锌）。虽然不想受到理论的限制，但据信锌起到丙烯酸树脂中存在的羧酸基团的交联剂的作用，从而形成耐久的涂层。可用根据本发明的方法清除的地板涂饰剂的实例，包括丙烯酸树脂涂饰剂，其例如可得自 Ecolab Inc., St. Paul, MN, 商品名称为“GEMSTAR LASER”和“TAJ MAHAL”；得自 Butchers, Sturtevant, WI, 商品名称为“HIGH NOON”；得自 Buckeye International, Inc., Maryland Heights, MO, 商品名称为“CITATION”；得自 SC Johnson,

Racine, WI, 商品名称为“COMPLETE”、“SIGNATURE”、“TECHNIQUE”和“VECTRA”；得自 Minuteman, International, Inc., Addison, IL, 商品名称为“SPLENDOR”、“DECADE 90”、“PRIME SHINE”、“ULTRA”和“PREMIER”；和得自 Spartan Chemical Co., Toledo, OH, 商品名称为“UPPER LIMITS”，地板涂饰剂，其例如可得自 3M, St. Paul, MN, 商品名称为“CORNERSTONE”和“TOPLINE”，和聚氨酯丙烯酸酯涂饰剂，其例如可得自 Minuteman, International, Inc., 商品名称为“FORTRESS”。

通常，可用于例如从表面清除涂层的根据本发明的水性组合物（即作为可剥组合物），其 pH 至少为 8（在一些实施例中，至少 9、10、11、12 或 13），且在一些实施例中，包含至少一种溶剂和化学式 I、II、III 或 IV 的表面活性剂。在根据本发明的水性组合物的一些实施例中，水性组合物的 pH 大于 11。可剥配方中的高碱性可因苛性碱或单乙醇胺的存在所致，添加所述苛性碱或单乙醇胺可例如是为了断开金属交联键，让可剥剂能溶解地板涂饰剂。以组合物的总重量计，单乙醇胺的典型水平包括 1-5 重量%。

以组合物的总重量计，至少一种溶剂在根据本发明的水性组合物的一些实施例中可以 5-15 重量% 的典型水平存在。示例性的溶剂包括 2-丁氧基乙醇（可得自例如 Union Carbide Corporation, Dow Chemical Co., Midland, MI 的全资附属公司，商品名称“BUTYL CELLOSOLVE”）、乙酰氨基酚、乙酰苯胺、苯乙酮、2-乙酰-1-甲基吡咯、乙酸苄酯、苄醇、苯甲酸苄酯、苄氧基乙醇、乙二醇苯醚（可从例如 Dow Chemical Co. 公司商购得到，商品名称“DOWANOL EPH”）、丙二醇苯醚（可从例如 Dow Chemical Co. 公司商购得到，商品名称“DOWANOL PPH”）、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、乙酸戊酯、戊醇、丁醇、3-丁氧基乙基-2-丙醇、乙酸丁酯、丙酸正丁酯、环己酮、二丙酮醇、二乙氧基乙醇、二乙二醇甲醚、二乙二醇正丁醚、二异丁基甲醇、二异丁基酮、二甲基庚醇、二丙二醇正丁醚、二丙二醇甲醚、

二丙二醇丙醚、二丙二醇叔丁醚、乙醇、乙酸乙酯、2-乙基己醇、丙酸乙酯、乙二醇丁醚、乙酸乙二醇甲醚、己醇、异丁醇、乙酸异丁酯、异丁基庚基酮、异佛尔酮、异丙醇、乙酸异丙酯、甲醇、甲基戊醇、甲基正戊基酮、2-甲基-1-丁酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、1-戊醇、丙酸正戊酯、1-丙醇、乙酸正丙酯、丙酸正丙酯、丙二醇正丁醚、丙二醇乙醚、丙二醇甲醚、丙二醇正丙醚、三丙二醇甲醚、三丙二醇正丁醚，以及可从例如 Union Carbide Corp. 公司商购获得的以下商品名称的溶剂：“BUTOXYETHYL PROPASOL”、“BUTYL CARBITOL ACETATE”、“BUTYL CARBITOL”、“BUTYL CELLOSOLVE ACETATE”、“BUTYL DIPROPASOL”、“BUTYL PROPASOL”、“CARBITOL PM-600”、“CARBITOL LOW GRAVITY”、“CELLOSOLVE ACETATE”、“ESTER EEP”、“FILMER IBT”、“HEXYL CARBITOL”、“HEXYL CELLOSOLVE”、“METHYL CARBITOL”、“METHYL CELLOSOLVE ACETATE”、“METHYL CELLOSOLVE”、“METHYL DIPROPASOL”、“METHYL PROPASOL ACETATE”、“METHYL PROPASOL”、“PROPYL CARBITOL”、“PROPYL CELLOSOLVE”、“PROPYL DIPROPASOL”和“PROPYL PROPASOL”。

在一些实施例中，根据本发明的水性组合物（例如可剥组合物）的其他成分包括氢氧化钠、硅酸盐或碱盐中的至少一者，它们每一个的存在量以组合物的总重量计为例如 1-5 重量%。在一些实施例中，本发明的和/或可用于实施本发明的水性组合物（例如可剥组合物）包括以组合物的总重量计其水平通常在 0.1-1 重量% 的非氟化表面活性剂。有用的非氟化表面活性剂包括烷基烷氧基烷醇酸钾(potassium alkyl alkoxy alkanolate)（可得自例如 Mona Industries, Patterson, NJ，商品名称为“MONA NF10”）和可得自 Dow Corning, Midland, MI、商品名称为“TERGITOL MINFOAM 1X”的表面活性剂。一般来讲，要求表面活性剂发泡性低，因为需要将可剥剂从地板真空吸走。

根据本发明的和/或可用于实施本发明的水性组合物（例如可剥组合物）还可含有多种佐剂，如消泡剂、偶合剂（例如二甲苯磺酸钠和辛烷磺酸钠）、增稠剂、香味剂和着色剂。R.T.Vanderbilt Co., Norwalk, CT 以商品名称“VEEGUM T”出售的增稠剂是合适的增稠剂，以组合物的总重量计它可以 0.3 至约 0.6 重量%的量使用。其他代表性的市售水增稠剂包括黄原胶（例如可得自 CP Kelco, Houston, TX, 商品名称为“KELZAN”和得自 R. T. Vanderbilt Co., 商品名称为“VANZAN”）；diutan 胶（例如可得自 CP Kelco, 商品名称为“GEOVIS XT”）；结冷胶（例如可得自 CP Kelco, 商品名称为“KELCOGEL”）；卡拉胶（例如可得自 CP Kelco, 商品名称为“GENUVISCO X-906-02”）和亲水胶体（例如可得自 Noveon, Inc., 商品名称为“NOVEGUM C865”）。

从表面清除涂层的方法可用本领域知道的方法来进行。例如，可用拖把施加根据本发明的水性组合物（例如可剥组合物），用洗地机清除涂饰剂并用真空清洁器收集。或者，涂饰剂可以是擦上擦去型的（a mop on, mop off type）。一些地板涂饰剂，例如基于尿烷的涂饰剂，可能要求可剥组合物接触它的时间比丙烯酸类地板涂饰剂所要求的时间更长。

以下非限制性实例进一步说明本发明的各实施例，但是，这些实例中所述的具体材料及其数量，以及其他条件和细节，不应理解为不当限制本发明。

实例

制备 1：CF₃O(CF₂)₃OCHFCF₂COOK

将 CF₃O(CF₂)₃OCHFCF₂COOCH₃ (19.6 克, 50.0 mmol)、15 克乙醇、2.8 克(50 mmol)氢氧化钾和 2 克水加到装备有搅拌器、冷凝器和温度计的 100-mL 3 颈烧瓶。将反应混合物在加热罩上加热，在 40℃ 下搅拌 6 小时。获得 CF₃O(CF₂)₃OCHFCF₂COOK 的透明无色溶液。

用水稀释溶液至 1000 ppm 的浓度。

起始化合物 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHFCF}_2\text{COOCH}_3$ 按照美国专利申请 No. US2007/0142541 (Hintzer 等人) 中化合物 2 的合成中所述的方法制备；此合成的公开内容以引用的方式并入本文。

制备 2: $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHFCF}_2\text{COOK}$

遵循制备 1 的程序，例外的是使用 16.3 克 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHFCF}_2\text{COOCH}_3$ 代替 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHFCF}_2\text{COOCH}_3$ 以制备 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHFCF}_2\text{COOK}$ 的溶液。用水稀释此溶液至 1000 ppm 的浓度。

起始化合物 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHFCF}_2\text{COOCH}_3$ 按照美国专利申请 No. US2007/0142541 (Hintzer 等人) 中化合物 4 的合成中所述的方法制备；此合成的公开内容以引用的方式并入本文。

制备 3: $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHFCF}_2\text{COONa}$

遵循制备 1 的程序，例外的是使用 2 克氢氧化钠(50 mmol)代替氢氧化钾。

制备 4: $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHFCF}_2\text{COONa}$

遵循制备 1 的程序，例外的是使用 16.3 克 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHFCF}_2\text{COOCH}_3$ 代替 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHFCF}_2\text{COOCH}_3$ 和使用 2 克氢氧化钠(50 mmol)代替氢氧化钾。

制备 5: $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHFCF}_2\text{COONH}_4$

遵循制备 1 的程序，例外的是使用 7 克(50 mmol) 25 重量%氢氧化铵水溶液代替氢氧化钾。

制备 6: $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHFCF}_2\text{COONH}_4$

遵循制备 1 的程序，例外的是使用 16.3 克 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHFCF}_2\text{COOCH}_3$

代替 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHFCF}_2\text{COOCH}_3$ 和使用 7 克(50 mmol) 25 重量% 氢氧化铵水溶液代替氢氧化钾。

使用 Kruss K-12 张力计(可购自 Kruss GmbH, 德国汉堡), 用 Du Nouy 环法在 20°C 下对制备 1-6 的溶液测量静态表面张力。结果在下表 1 中显示。

表 1.

制备	表面张力(mN/m)
1	56.0
2	62.6
3	56.7
4	62.4
5	54.8
6	58.3

为作比较, 在 1000 ppm 的全氟己酸钾水溶液上测量表面张力, 发现为 58.5 mN/m。

实例 1 和 2:

制备 10 重量% 2-丁氧基乙醇、3 重量% 偏硅酸钠、3 重量% 单乙醇胺和 1 重量% 氢氧化钠在水中的混合物。将制备 1 的表面活性剂以 100 ppm 加到此组合物, 得到实例 1, 将 500 ppm 的制备 1 表面活性剂加到此组合物, 得到实例 2。按照上述方法测量实例 1 和 2 的表面张力。结果在下表 2 中显示。

表 2.

实例	表面活性剂的浓度	表面张力(mN/m)
1	100 ppm	24.8
2	500 ppm	24.3

实例 3 和 4:

制备 10 重量% 2-丁氧基乙醇、3 重量% 偏硅酸钠、3 重量% 单乙醇胺和 1 重量% 氢氧化钠在水中的混合物。将制备 2 的表面活性剂以 100 ppm 加到此组合物，得到实例 3，将 500 ppm 的制备 2 表面活性剂加到此组合物，得到实例 4。按照上述方法测量实例 3 和 4 的表面张力。结果在下表 3 中显示。

表 3.

实例	表面活性剂的浓度	表面张力(mN/m)
3	100 ppm	25.2
4	500 ppm	24.7

实例 5

从意大利的 Sutter Professional 公司获得水性丙烯酸类地板涂饰剂。该地板涂饰剂已专门配制成不含氟化表面活性剂。将制备 1 的表面活性剂以 200 ppm 加到此地板涂饰剂。然后按照上述方法涂饰剂的表面张力，发现为 30.2 mN/m。将大约 5 mL 的含有 200 ppm 制备 1 表面活性剂的地板涂饰剂施加到 12 英寸 x 12 英寸(30.48 cm x 30.48 cm)聚氯乙烯(PVC)薄板的中央，接着用一块纱布铺开，以均匀地覆盖 PVC 薄板的整个表面积。然后让带地板涂饰剂涂层的 PVC 薄板在室温下干燥 24 小时。对 PVC 薄板进行目测检查，发现在其表面上具有平滑的涂层，没有凹坑。

出于比较的目的，用不加任何氟化表面活性剂的地板涂饰剂配方执行实例 5 的程序。用上述方法测量此地板涂饰剂配方的表面张力，发现为 31.6 mN/m。将此地板涂饰剂施加到 PVC 薄板并让其干燥 24 小时后，对 PVC 薄板进行目测检查。该 PVC 薄板表面上的涂层含有凹坑。

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在本文中给出的示例性实施例。