



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101553529 B

(45) 授权公告日 2012.09.05

(21) 申请号 200780045338.7 US 6772838 B2, 2004.10.10, 说明书第 2 栏到 24 栏 30 行.
(22) 申请日 2007.12.05 US 7135231 B1, 2006.11.14, 说明书第 2 到 20 栏.
(30) 优先权数据 US 2005/0019574 A1, 2005.01.27, 权利要求 101-200.
60/868,996 2006.12.07 US CN 1046776 A, 1990.11.07, 权利要求 1-2.
(85) PCT 申请进入国家阶段日
2009.06.08
(86) PCT 申请的申请数据
PCT/US2007/086462 2007.12.05
(87) PCT 申请的公布数据
W02008/070704 EN 2008.06.12
(73) 专利权人 3M 创新有限公司
地址 美国明尼苏达州
(72) 发明人 韦恩·W·凡 约翰·D·斯基尔德姆
(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219
代理人 郇春艳 樊卫民
(51) Int. Cl.
C08K 9/06 (2006.01)
(56) 对比文件
US 2003/0224165 A1, 2003.11.04, 说明书第【0014】到【0165】段.

审查员 涂赤枫

权利要求书 7 页 说明书 24 页

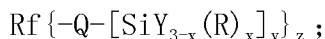
(54) 发明名称

含有氟化硅氧烷的颗粒及其制备和使用方法

(57) 摘要

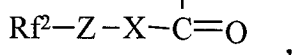
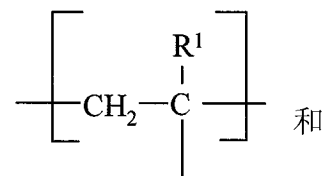
本发明描述了包含氟化硅氧烷的颗粒, 包括支撑剂。所述颗粒可在被压裂的包含烃的地下地质构造中用作支撑剂。

1. 一种用至少一种氟化硅氧烷处理过的颗粒,所述颗粒的粒度为至少 500 微米,其中所述氟化硅氧烷包含至少一种活性氟化硅烷的缩合产物,所述活性氟化硅烷选自以下物质组成的组:



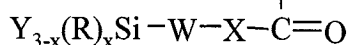
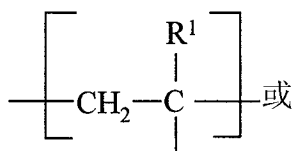
聚合物型氟化组合物,其包含:

至少一个由如下化学式表示的二价单元:

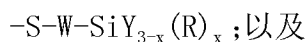


以下单元中的至少一个:

至少一个由如下化学式表示的二价单元:



由如下化学式表示的链终止基团:



具有至少两个重复单元的氟化氨基甲酸酯低聚物,所述氟化氨基甲酸酯低聚物包含:

至少一个由化学式 $-\text{O} - \text{Z} - \text{Rf}^2$ 表示的末端基团,和

至少一个由化学式 $-\text{X}^1 - \text{W} - \text{SiY}_{3-x}(\text{R})_x$ 表示的末端基团;

其中

Rf 为任选夹杂有至少一个 $-\text{O}-$ 的单价或多价全氟烷基基团;

Rf² 为任选夹杂有至少一个 $-\text{O}-$ 的单价全氟烷基基团;

每个 R 独立地选自自由具有 1 至 6 个碳原子的烷基和芳基组成的组;

Q 为二价或三价有机连接基团,所述有机连接基团包含一个或多个选自酯基、酰胺基、磺酰胺基、羰基、碳酸酯基、脲基和氨基甲酸酯基组成的组的官能团;

每个 Y 独立地选自自由羟基、烷氧基、酰氧基和卤素组成的组;

每个 R¹ 独立地选自自由氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基组成的组;

每个 W 独立地选自自由亚烷基、芳基亚烷基和亚芳基组成的组,其中亚烷基任选地夹杂有至少一个杂原子或被至少一个杂原子取代;

每个 X 独立地选自自由 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 和 $-\text{S}-$ 组成的组;

X¹ 选自自由 $-\text{N}(\text{H})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 和 $-\text{O}-$ 亚烷基 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 组成的组;

Z 为二价有机连接基团;

x 为 0、1 或 2;

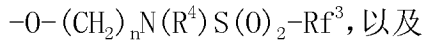
y 为 1 或 2; 并且

z 为 1、2、3 或 4。

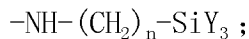
2. 根据权利要求 1 所述的处理过的颗粒,其中将所述氟化硅氧烷粘合至所述处理过的颗粒。

3. 如权利要求 1 或权利要求 2 所述的处理过的颗粒,其中所述氟化硅氧烷包含至少一种具有至少两个重复单元的氟化氨基甲酸酯低聚物的缩合产物,所述氟化氨基甲酸酯低聚物包含:

至少一个由如下化学式表示的末端基团:



至少一个由如下化学式表示的末端基团:



其中

R^4 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基;

Rf^3 为具有 1 至 8 个碳原子的全氟烷基基团;

每个 Y 独立地选自羟基、烷氧基、酰氧基和卤素组成的组;并且

每个 n 独立地为 1 至 4 的整数。

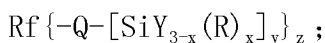
4. 如权利要求 1 或 2 所述的处理过的颗粒,其中所述颗粒由选自砂石、热塑性材料、粘土、玻璃和氧化铝组成的组的材料制成。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的处理过的颗粒,其中所述处理过的颗粒具有多个孔,并且其中所述处理过的颗粒的水渗吸率或油渗吸率中的至少一个最多为可比较的、未经处理过的颗粒的 95%。

6. 多个颗粒,其中至少一部分为权利要求 1 或 2 所述的处理过的颗粒。

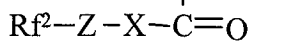
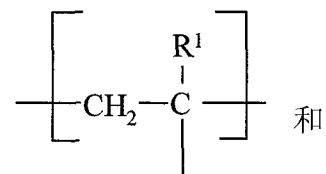
7. 多个颗粒,其中至少 50 重量%为权利要求 1 或 2 所述的处理过的颗粒。

8. 用至少一种氟化硅氧烷处理过的陶瓷颗粒,其中所述陶瓷颗粒具有多个孔,其中所述氟化硅氧烷包含至少一种活性氟化硅烷的缩合产物,所述活性氟化硅烷选自以下物质组成的组:



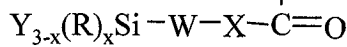
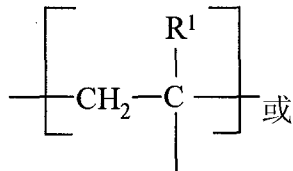
聚合物型氟化组合物,其包含:

至少一个由如下化学式表示的二价单元:

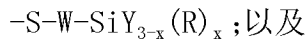


以下单元中的至少一个:

至少一个由如下化学式表示的二价单元:



由如下化学式表示的链终止基团：



具有至少两个重复单元的氟化氨基甲酸酯低聚物,所述氟化氨基甲酸酯低聚物包含：

至少一个由化学式 $-\text{O}-\text{Z}-\text{Rf}^2$ 表示的末端基团,以及

至少一个由化学式 $-\text{X}^1-\text{W}-\text{SiY}_{3-x}(\text{R})_x$ 表示的末端基团；

其中

Rf 为任选夹杂有至少一个 $-\text{O}-$ 的单价或多价全氟烷基基团；

Rf² 为任选夹杂有至少一个 $-\text{O}-$ 的单价全氟烷基基团；

每个 R 独立地选自由具有 1 至 6 个碳原子的烷基和芳基组成的组；

Q 为二价或三价有机连接基团,所述有机连接基团包含一个或多个选自酯基、酰胺基、磺酰胺基、羰基、碳酸酯基、脲基和氨基甲酸酯基组成的组的官能团；

每个 Y 独立地选自由羟基、烷氧基、酰氧基和卤素组成的组；

每个 R¹ 独立地选自由氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基组成的组；

每个 W 独立地选自由亚烷基、芳基亚烷基和亚芳基组成的组,其中亚烷基任选地夹杂有至少一个杂原子或被至少一个杂原子取代；

每个 X 独立地选自由 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 和 $-\text{S}-$ 组成的组；

X¹ 选自由 $-\text{N}(\text{H})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 和 $-\text{O}-$ 亚烷基 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 组成的组；

Z 为二价有机连接基团；

x 为 0、1 或 2；

y 为 1 或 2；并且

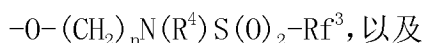
z 为 1、2、3 或 4。

9. 根据权利要求 8 所述的处理过的陶瓷颗粒,所述陶瓷颗粒的密度为至少 $2\text{g}/\text{cm}^3$ 。

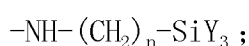
10. 根据权利要求 8 或权利要求 9 所述的处理过的陶瓷颗粒,其中将所述氟化硅氧烷粘合至所述处理过的颗粒。

11. 根据权利要求 8 至权利要求 9 中任一项所述的处理过的陶瓷颗粒,其中所述氟化硅氧烷包含至少一种具有至少两个重复单元的氟化氨基甲酸酯低聚物的缩合产物,所述氟化氨基甲酸酯低聚物包含：

至少一个由如下化学式表示的末端基团：



至少一个由如下化学式表示的末端基团



其中

R⁴ 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基；

Rf³ 为具有 1 至 8 个碳原子的全氟烷基基团；

每个 Y 独立地选自由羟基、烷氧基、酰氧基和卤素组成的组；并且
每个 n 独立地为 1 至 4 的整数。

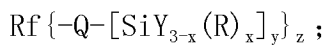
12. 根据权利要求 8 至权利要求 9 中任一项所述的处理过的陶瓷颗粒，其中所述颗粒由选自自由砂石、粘土、玻璃和氧化铝组成的组的材料制成。

13. 根据权利要求 8 至权利要求 9 中任一项所述的处理过的陶瓷颗粒，其中所述处理过的颗粒的水渗吸率或油渗吸率中的至少一个最多为可比较的、未经处理过的颗粒的 95%。

14. 多个颗粒，其中至少一部分为根据权利要求 8 至权利要求 9 中任一项所述的处理过的陶瓷颗粒。

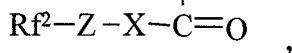
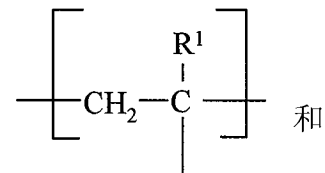
15. 多个颗粒，其中至少 50 重量%为根据权利要求 8 至权利要求 9 中任一项所述的处理过的陶瓷颗粒。

16. 用至少一种氟化硅氧烷处理过的工程支撑剂，其中所述氟化硅氧烷包含至少一种活性氟化硅烷的缩合产物，所述活性氟化硅烷选自自由以下物质组成的组：



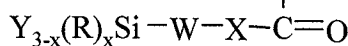
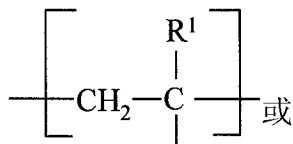
聚合物型氟化组合物，其包含：

至少一个由如下化学式表示的二价单元：

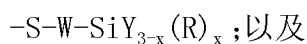


以下单元中的至少一个：

至少一个由如下化学式表示的二价单元：



由如下化学式表示的链终止基团：



具有至少两个重复单元的氟化氨基甲酸酯低聚物，所述氟化氨基甲酸酯低聚物包含：

至少一个由化学式 $-\text{O} - \text{Z} - \text{Rf}^2$ 表示的末端基团，以及

至少一个由化学式 $-\text{X}^1 - \text{W} - \text{SiY}_{3-x}(\text{R})_x$ 表示的末端基团；

其中

Rf 为任选夹杂有至少一个 $-\text{O}-$ 的单价或多价全氟烷基基团；

Rf² 为任选夹杂有至少一个 $-\text{O}-$ 的单价全氟烷基基团；

每个 R 独立地选自由具有 1 至 6 个碳原子的烷基和芳基组成的组；

Q 为二价或三价有机连接基团，所述有机连接基团包含一个或多个选自酯基、酰胺基、磺酰胺基、羰基、碳酸酯基、脲基和氨基甲酸酯基组成的组的官能团；

每个 Y 独立地选自由羟基、烷氧基、酰氧基和卤素组成的组；

每个 R¹ 独立地选自由氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基组成的组；

每个 W 独立地选自自由亚烷基、芳基亚烷基和亚芳基组成的组,其中亚烷基任选地夹杂有至少一个杂原子或被至少一个杂原子取代;

每个 X 独立地选自自由 -NH-、-O- 和 -S- 组成的组;

X^1 选自自由 -N(H)-、-S-、-O-、-O-C(O)-NH- 和 -O- 亚烷基 -O-C(O)-NH- 组成的组;

Z 为二价有机连接基团;

x 为 0、1 或 2;

y 为 1 或 2;并且

z 为 1、2、3 或 4。

17. 根据权利要求 16 所述的处理过的工程支撑剂,其中将所述氟化硅氧烷粘合至所述工程支撑剂。

18. 根据权利要求 16 或权利要求 17 所述的处理过的工程支撑剂,其中所述氟化硅氧烷包含至少一种具有至少两个重复单元的氟化氨基甲酸酯低聚物的缩合产物,所述氟化氨基甲酸酯低聚物包含:

至少一个由如下化学式表示的末端基团:

$-O-(CH_2)_n N(R^4) S(O)_2 -Rf^3$, 以及

至少一个由如下化学式表示的末端基团:

$-NH-(CH_2)_n -SiY_3$;

其中

R^4 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基;

Rf^3 为具有 1 至 8 个碳原子的全氟烷基基团;

每个 Y 独立地选自自由羟基、烷氧基、酰氧基和卤素组成的组;并且

每个 n 独立地为 1 至 4 的整数。

19. 根据权利要求 16 至权利要求 17 中任一项所述的处理过的工程支撑剂,其中所述工程支撑剂由选自自由砂石、热塑性材料、粘土、玻璃和氧化铝组成的组的材料制成。

20. 根据权利要求 16 至权利要求 17 中任一项所述的处理过的工程支撑剂,其中所述处理过的工程支撑剂具有多个孔,并且其中所述处理过的工程支撑剂的水渗吸率或油渗吸率中的至少一个最多为可比较的、未经处理过的支撑剂的 95%。

21. 多个根据权利要求 16 至权利要求 17 中任一项所述的处理过的工程支撑剂。

22. 一种压裂包含烃的地下地质构造的方法,所述方法包括:

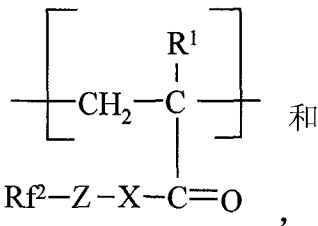
以足以使地下地质构造中裂开裂缝的速率和压力,将液压流体注入包含烃的地下地质构造中;以及

向所述裂缝中注入流体,所述流体包含用至少一种氟化硅氧烷处理过的多个颗粒,其中所述氟化硅氧烷包含至少一种活性氟化硅烷的缩合产物,所述活性氟化硅烷选自自由以下物质组成的组:

$Rf \{ -Q - [SiY_{3-x}(R)_x]_y \}_z$;

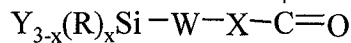
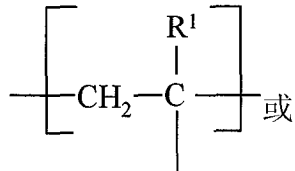
聚合物型氟化组合物,其包含:

至少一个由如下化学式表示的二价单元:

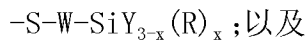


以下单元中的至少一个：

至少一个由如下化学式表示的二价单元：



由如下化学式表示的链终止基团：



具有至少两个重复单元的氟化氨基甲酸酯低聚物,所述氟化氨基甲酸酯低聚物包含：

至少一个由化学式 $-\text{O}-\text{Z}-\text{Rf}^2$ 表示的末端基团,以及

至少一个由化学式 $-\text{X}^1-\text{W}-\text{SiY}_{3-x}(\text{R})_x$ 表示的末端基团；

其中

Rf 为任选夹杂有至少一个 $-\text{O}-$ 的单价或多价全氟烷基基团；

Rf² 为任选夹杂有至少一个 $-\text{O}-$ 的单价全氟烷基基团；

每个 R 独立地选自由具有 1 至 6 个碳原子的烷基和芳基组成的组；

Q 为二价或三价的有机连接基团,所述有机连接基团包含一个或多个选自酯基、酰胺基、磺酰胺基、羰基、碳酸酯基、脲基和氨基甲酸酯基组成的组的官能团；

每个 Y 独立地选自由羟基、烷氧基、酰氧基和卤素组成的组；

每个 R¹ 独立地选自由氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基组成的组；

每个 W 独立地选自由亚烷基、芳基亚烷基和亚芳基组成的组,其中亚烷基任选地夹杂有至少一个杂原子或被至少一个杂原子取代；

每个 X 独立地选自由 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 和 $-\text{S}-$ 组成的组；

X¹ 选自由 $-\text{N}(\text{H})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 和 $-\text{O}-$ 亚烷基 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 组成的组；

Z 为二价有机连接基团；

x 为 0、1 或 2；

y 为 1 或 2；并且

z 为 1、2、3 或 4。

23. 根据权利要求 22 所述的方法,所述颗粒由选自由砂石、热塑性材料、粘土、玻璃和氧化铝组成的组的材料制成。

24. 根据权利要求 22 或权利要求 23 所述的方法,其中所述颗粒为工程支撑剂。

25. 根据权利要求 22 或 23 所述的方法,其中所述颗粒的粒度为至少 500 微米。

26. 根据权利要求 22 至权利要求 23 中任一项所述的方法,其中所述氟化硅氧烷包含至少一种具有至少两个重复单元的氟化氨基甲酸酯低聚物的缩合产物,所述氟化氨基甲酸酯

低聚物包含：

至少一个由如下化学式表示的末端基团：

$-O-(CH_2)_nN(R^4)S(O)_2-Rf^3$ ，以及

至少一个由如下化学式表示的末端基团：

$-NH-(CH_2)_n-Si[Y_3]$ ；

其中

R^4 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基；

Rf^3 为具有 1 至 8 个碳原子的全氟烷基基团；

每个 Y 独立地选自由羟基、烷氧基、酰氧基和卤素组成的组；并且

每个 n 独立地为 1 至 4 的整数。

27. 根据权利要求 22 至权利要求 23 中任一项所述的方法，其中将所述氟化硅氧烷粘合至所述颗粒。

28. 根据权利要求 22 至权利要求 23 中任一项所述的方法，其中将所述颗粒在注入所述裂缝之前用至少一种所述氟化硅氧烷的前体处理。

29. 根据权利要求 22 至权利要求 23 中任一项所述的方法，其中将所述颗粒在注入所述裂缝的过程中用至少一种所述氟化硅氧烷的前体处理。

30. 根据权利要求 22 至权利要求 23 中任一项所述的方法，其中所述裂缝的导流性因存在所述氟化硅氧烷而得以改善。

含有氟化硅氧烷的颗粒及其制备和使用方法

背景技术

[0001] 可从具有多孔和可渗透性地下岩层的井中开采石油和天然气。地层的多孔性使地层可以储存石油和天然气，而地层的渗透性则使得石油或天然气流体可以穿过地层。地层的渗透性是石油和天然气得以流动到某个位置，并在那里被人们从井中泵出的重要条件。有时，含有天然气或石油的地层的渗透性对于所需的石油和天然气采收率而言是不足的。在其他情况下，在油井运行过程中，地层的渗透性会下降至使进一步采收变得不经济的程度。在这样的情况下，通常要将地层压裂，并且使用支撑剂材料或支撑剂在开放条件下对裂缝进行支撑。此类压裂过程通常是通过液压来实现。支撑剂材料或支撑剂通常为颗粒物质（例如砂石和（人造）工程支撑剂（例如树脂覆膜砂）），以及高强度的陶瓷材料（如烧结铝矾土、晶体陶瓷泡和陶瓷（如玻璃）珠），其由流体带入裂缝中。

[0002] 另外，例如，如果使用重量相对轻的多孔晶体陶瓷（如氧化铝）支撑剂，则流体（如压裂流体）可渗透进支撑剂中，增加了它的密度，继而可能会对支撑剂流入压裂区域造成不利影响。

[0003] 对可供选择的其他支撑剂的需求仍然存在，优选的是性质得到改善的支撑剂。另外，例如，特别期望可防止，或至少减少流体渗透进支撑剂中的重量相对轻的多孔支撑剂。

发明内容

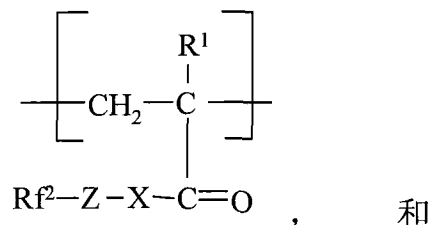
[0004] 在一个方面，本发明提供了用至少一种氟化硅氧烷处理过的颗粒，颗粒的粒度为至少 500 微米（在一些实施例中，为至少 600、700、800、900、1000、1100、1200、1300、1400、1500、1600 或甚至至少 1700 微米；在一些实施例中，在从 500 微米至 1700 微米的范围内），其中氟化硅氧烷包含至少一种活性氟化硅烷的缩合产物，所述活性氟化硅烷选自以下物质组成的组：

[0005] $Rf \{-Q-[SiY_{3-x}(R)_x]_y\}_z$ ；

[0006] 一种聚合物型氟化组合物，其包含：

[0007] 至少一个由以下化学式表示的二价单元：

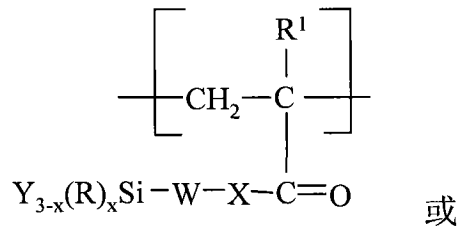
[0008]



[0009] 如下单元中的至少一个：

[0010] 至少一个由如下化学式表示的二价单元：

[0011]



[0012] 由如下化学式表示的链终止基团：

[0013] $-\text{S}-\text{W}-\text{SiY}_{3-x}(\text{R})_x$ ；以及

[0014] 具有至少两个重复单元的氟化氨基甲酸酯低聚物，其包含：

[0015] 至少一个由化学式 $-\text{O}-\text{Z}-\text{Rf}^2$ 表示的末端基团和

[0016] 至少一个由化学式 $-\text{X}^1-\text{W}-\text{SiY}_{3-x}(\text{R})_x$ 表示的末端基团；

[0017] 其中

[0018] Rf 为任选夹杂有至少一个 $-\text{O}-$ 的单价或多价全氟烷基基团；

[0019] Rf^2 为任选夹杂有至少一个 $-\text{O}-$ 的单价全氟烷基基团；

[0020] 每个 R 独立地选自由具有 1 至 6 个碳原子的烷基和芳基组成的组；

[0021] Q 为二价或三价有机连接基团；

[0022] 每个 Y 独立地选自由羟基、烷氧基、酰氧基和卤素组成的组；

[0023] 每个 R^1 独立地选自由氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基组成的组；

[0024] 每个 W 独立地选自由亚烷基、芳基亚烷基和亚芳基组成的组，其中亚烷基任选地夹杂有至少一个杂原子或被至少一个杂原子取代；

[0025] 每个 X 独立地选自由 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 和 $-\text{S}-$ 组成的组；

[0026] X^1 选自由 $-\text{N}(\text{R}^3)-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 和 $-\text{O}-$ 亚烷基 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 组成的组；

[0027] Z 为二价有机连接基团；

[0028] x 为 0、1 或 2；

[0029] y 为 1 或 2；并且

[0030] z 为 1、2、3 或 4。

[0031] 在一些实施例中，处理过的颗粒包含在多个其他颗粒（即包含具有特定尺寸的处理过的颗粒的多个颗粒）中。在一些实施例中，“其他颗粒”可以是或包括粒度小于 500 微米的“处理过的颗粒”。在一些实施例中，这些颗粒总体上具有从 100 微米至 3000 微米（即约 140 目至约 5 目（ANSI））范围内（在一些实施例中，在 1000 微米至 3000 微米、1000 微米至 2000 微米、1000 微米至 1700 微米（即约 18 目至约 12 目）、850 微米至 1700 微米（即约 20 目至约 12 目）、850 微米至 1200 微米（即约 20 目至约 16 目）、600 微米至 1200 微米（即约 30 目至约 16 目）、425 微米至 850 微米（即约 40 至约 20 目）或 300 微米至 600 微米（即约 50 目至约 30 目）的范围内）的颗粒。在一些实施例中，“全体”多个颗粒包含至少 5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、96、97、98、99 或甚至至少 100 重量%的处理过的颗粒。在一些实施例中，将氟化硅氧烷粘合至处理过的颗粒上。

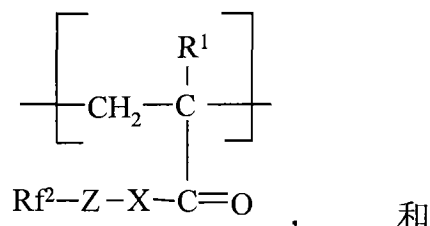
[0032] 在另一方面，本发明提供了包含至少一种氟化硅氧烷的陶瓷（即玻璃、晶体陶瓷、玻璃陶瓷和/或它们的组合）颗粒，其中陶瓷颗粒具有多个孔，并且其中氟化硅氧烷包含至少一种活性氟化硅烷的缩合产物，所述活性氟化硅烷选自由以下物质组成的组：

[0033] $\text{Rf} \{ -\text{Q}-[\text{SiY}_{3-x}(\text{R})_x]_y \}_z$ ；

[0034] 聚合物型氟化组合物,其包含:

[0035] 至少一个由如下化学式表示的二价单元:

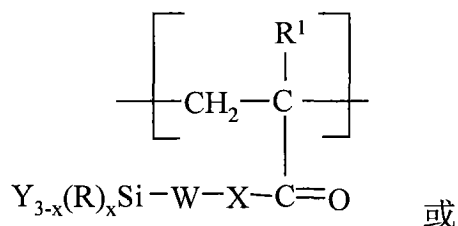
[0036]



[0037] 如下单元中的至少一个:

[0038] 至少一个由如下化学式表示的二价单元:

[0039]



[0040] 由如下化学式表示的链终止基团:

[0041] $-\text{S}-\text{W}-\text{SiY}_{3-x}(\text{R})_x$; 以及

[0042] 具有至少两个重复单元的氟化氨基甲酸酯低聚物,其包含:

[0043] 至少一个由化学式 $-\text{O}-\text{Z}-\text{Rf}^2$ 表示的末端基团和

[0044] 至少一个由化学式 $-\text{X}^1-\text{W}-\text{SiY}_{3-x}(\text{R})_x$ 表示的末端基团;

[0045] 其中

[0046] Rf 为任选夹杂有至少一个 $-\text{O}-$ 的单价或多价全氟烷基基团;

[0047] Rf^2 为任选夹杂有至少一个 $-\text{O}-$ 的单价全氟烷基基团;

[0048] 每个 R 独立地选自由具有 1 至 6 个碳原子的烷基和芳基组成的组;

[0049] Q 为二价或三价有机连接基团;

[0050] 每个 Y 独立地选自由羟基、烷氧基、酰氧基和卤素组成的组;

[0051] 每个 R^1 独立地选自由氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基组成的组;

[0052] 每个 W 独立地选自由亚烷基、芳基亚烷基和亚芳基组成的组,其中亚烷基任选地夹杂有至少一个杂原子或被至少一个杂原子取代;

[0053] 每个 X 独立地选自由 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 和 $-\text{S}-$ 组成的组;

[0054] X^1 选自由 $-\text{N}(\text{R}^3)-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 和 $-\text{O}-$ 亚烷基 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 组成的组;

[0055] Z 为二价有机连接基团;

[0056] x 为 0、1 或 2;

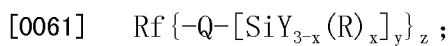
[0057] y 为 1 或 2; 并且

[0058] z 为 1、2、3 或 4。

[0059] 孔可以是相互闭合或打开的,或打开和闭合的孔的混合。在一些实施例中,陶瓷颗粒的密度为至少 $2\text{g}/\text{cm}^3$ (在一些实施例中,至少为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$,至少为 $3\text{g}/\text{cm}^3$; 在一些实施例中,在 $2\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内)。在一些实施例中,处理过的颗粒包含在多个其他颗

粒（即多个包含指定处理过的颗粒的颗粒）中。在一些实施例中，在将颗粒注入裂缝的过程中，使用至少一种氟化硅氧烷前体对其进行处理，其中氟化硅氧烷前体被转化成氟化硅氧烷。在本发明的一些实施例中，将氟化硅氧烷粘合至颗粒。在一些实施例中，颗粒为至少 100 微米（在一些实施例中，至少 200、300、400、500、600、700、800、900、1000、1100、1200、1300、1400、1500、1600、1700、1800、1900、2000、2500 或甚至至少 3000 微米；在一些实施例中，在 500 微米至 1700 微米的范围内）。在一些实施例中，处理过的颗粒的粒度在 100 微米至 3000 微米（即约 140 目至约 5 目）的范围内（在一些实施例中，在 1000 微米至 3000 微米、1000 微米至 2000 微米、1000 微米至 1700 微米（即约 18 目至约 12 目）、850 微米至 1700 微米（即约 20 目至约 12 目）、850 微米至 1200 微米（即约 20 目至约 16 目）、600 微米至 1200 微米（即约 30 目至约 16 目）、425 微米至 850 微米（即约 40 至约 20 目）、300 微米至 600 微米（即约 50 目至约 30 目）、250 微米至 425 微米（即约 60 目至约 40 目）、200 微米至 425 微米（即约 70 目至约 40 目）或 100 微米至 200 微米（即约 140 目至约 70 目）的范围内）。在一些实施例中，处理过的颗粒包含在多个其他颗粒（即多个包含处理过的颗粒的颗粒）中。在一些实施例中，这些颗粒均具有在 100 微米至 3000 微米（即约 140 目至约 5 目）的范围内（在一些实施例中，在从 1000 微米至 3000 微米、1000 微米至 2000 微米、1000 微米至 1700 微米（即约 18 目至约 12 目）、850 微米至 1700 微米（即约 20 目至约 12 目）、850 微米至 1200 微米（即约 20 目至约 16 目）、600 微米至 1200 微米（即约 30 目至约 16 目）、425 微米至 850 微米（即约 40 至约 20 目）、300 微米至 600 微米（即约 50 目至约 30 目）、250 微米至 425 微米（即约 60 目至约 40 目）、200 微米至 425 微米（即约 70 目至约 40 目）或 100 微米至 200 微米（即约 140 目至约 70 目）的范围内）的颗粒。在一些实施例中，“全体”多个颗粒包含至少 5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、96、97、98、99 或甚至至少 100 重量%的处理过的颗粒。

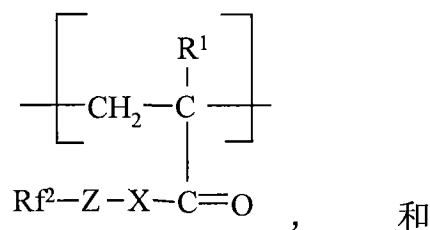
[0060] 在另一方面，本发明提供了包含至少一种氟化硅氧烷的工程支撑剂，所述氟化硅氧烷包含至少一种活性氟化硅烷的缩合产物，所述活性氟化硅烷选自自由以下物质组成的组：



[0062] 聚合物型氟化组合物，其包含：

[0063] 至少一个由如下化学式表示的二价单元：

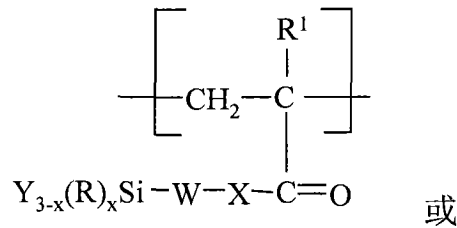
[0064]



[0065] 以下单元中的至少一个：

[0066] 至少一个由如下化学式表示的二价单元：

[0067]



[0068] 由以下化学式表示的链终止基团：

[0069] $-\text{S}-\text{W}-\text{SiY}_{3-x}(\text{R})_x$ ；以及

[0070] 具有至少两个重复单元的氟化氨基甲酸酯低聚物，其包含：

[0071] 至少一个由化学式 $-\text{O}-\text{Z}-\text{Rf}^2$ 表示的末端基团和

[0072] 至少一个由化学式 $-\text{X}^1-\text{W}-\text{SiY}_{3-x}(\text{R})_x$ 表示的末端基团；

[0073] 其中

[0074] Rf 为任选夹杂有至少一个 $-\text{O}-$ 的单价或多价全氟烷基基团；

[0075] Rf^2 为任选夹杂有至少一个 $-\text{O}-$ 的单价全氟烷基基团；

[0076] 每个 R 独立地选自由具有 1 至 6 个碳原子的烷基和芳基组成的组；

[0077] Q 为二价或三价有机连接基团；

[0078] 每个 Y 独立地选自由羟基、烷氧基、酰氧基和卤素组成的组；

[0079] 每个 R^1 独立地选自由氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基组成的组；

[0080] 每个 W 独立地选自由亚烷基、芳基亚烷基和亚芳基组成的组，其中亚烷基任选地夹杂有至少一个杂原子或被至少一个杂原子取代；

[0081] 每个 X 独立地选自由 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 和 $-\text{S}-$ 组成的组；

[0082] X^1 选自由 $-\text{N}(\text{R}^3)-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 和 $-\text{O}-$ 亚烷基 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 组成的组；

[0083] Z 为二价有机连接基团；

[0084] x 为 0、1 或 2；

[0085] y 为 1 或 2；并且

[0086] z 为 1、2、3 或 4。

[0087] 在一些实施例中，在将颗粒注入裂缝的过程中，使用至少一种氟化硅氧烷前体对其进行处理，其中氟化硅氧烷前体被转化成了氟化硅氧烷。在本发明的一些实施例中，将氟化硅氧烷粘合至颗粒。在一些实施例中，颗粒的粒度为至少 100 微米（在一些实施例中，为至少 200、300、400、500、600、700、800、900、1000、1100、1200、1300、1400、1500、1600、1700、1800、1900、2000、2500 或甚至至少 3000 微米；在一些实施例中，在 500 微米至 1700 微米的范围内）。在一些实施例中，处理过的颗粒的粒度在 100 微米至 3000 微米（即约 140 目至约 5 目）的范围内（在一些实施例中，在 1000 微米至 3000 微米、1000 微米至 2000 微米、1000 微米至 1700 微米（即约 18 目至约 12 目）、850 微米至 1700 微米（即约 20 目至约 12 目）、850 微米至 1200 微米（即约 20 目至约 16 目）、600 微米至 1200 微米（即约 30 目至约 16 目）、425 微米至 850 微米（即约 40 至约 20 目）、300 微米至 600 微米（即约 50 目至约 30 目）、250 微米至 425 微米（即约 60 目至约 40 目）、200 微米至 425 微米（即约 70 目至约 40 目）或 100 微米至 200 微米（即约 140 目至约 70 目）的范围内）。在一些实施例中，处理过的颗粒包含在多个其他颗粒（即包含处理过的颗粒的多个颗粒）中。在一些实施例中，这些颗粒均具有在 100 微米至 3000 微米（即约 140 目至约 5 目）范围内（在一些实

施例中,在 1000 微米至 3000 微米、1000 微米至 2000 微米、1000 微米至 1700 微米(即约 18 目至约 12 目)、850 微米至 1700 微米(即约 20 目至约 12 目)、850 微米至 1200 微米(即约 20 目至约 16 目)、600 微米至 1200 微米(即约 30 目至约 16 目)、425 微米至 850 微米(即约 40 至约 20 目)、300 微米至 600 微米(即约 50 目至约 30 目)、250 微米至 425 微米(即约 60 目至约 40 目)、200 微米至 425 微米(即约 70 目至约 40 目)或 100 微米至 200 微米(即约 140 目至约 70 目)范围内的颗粒。在一些实施例中,“全体”多个颗粒包含至少 5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、96、97、98、99 或甚至至少 100 重量%的处理过的颗粒。

[0088] 在另一方面,本发明提供了压裂包含烃的地下地质构造的方法,该方法包括:

[0089] 以足以使地下地质构造中裂开裂缝的速率和压力,将液压流体注入包含烃的地下地质构造中;以及

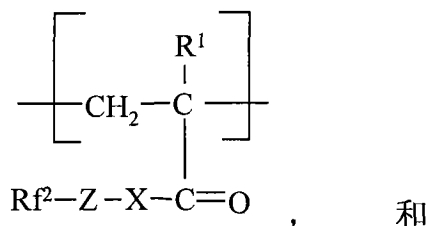
[0090] 向裂缝注入流体,该流体包括用至少一种氟化硅氧烷处理过的多个颗粒,其中氟化硅氧烷包含至少一种活性氟化硅烷的缩合产物,其中活性氟化硅烷选自以下物质组成的组:

[0091] $Rf\{-Q-[SiY_{3-x}(R)_x]_y\}_z$;

[0092] 聚合物型氟化组合物,包含:

[0093] 至少一个由如下化学式表示的二价单元:

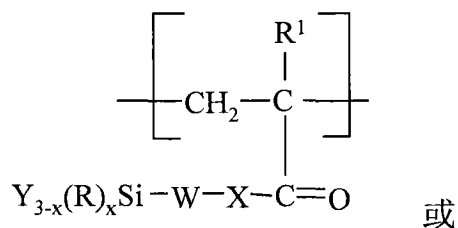
[0094]



[0095] 以下单元中的至少一个:

[0096] 至少一个由如下化学式表示的二价单元:

[0097]



[0098] 由如下化学式表示的链终止基团:

[0099] $-\text{S}-\text{W}-\text{SiY}_{3-x}(\text{R})_x$; 以及

[0100] 具有至少两个重复单元的氟化氨基甲酸酯低聚物,其包含:

[0101] 至少一个由化学式 $-\text{O}-\text{Z}-\text{Rf}^2$ 表示的末端基团和

[0102] 至少一个由化学式 $-\text{X}^1-\text{W}-\text{SiY}_{3-x}(\text{R})_x$ 表示的末端基团;

[0103] 其中

[0104] Rf 为任选夹杂有至少一个 $-\text{O}-$ 的单价或多价全氟烷基基团;

[0105] Rf^2 为任选夹杂有至少一个 $-\text{O}-$ 的单价全氟烷基基团;

[0106] 每个 R 独立地选自自由具有 1 至 6 个碳原子的烷基和芳基组成的组;

- [0107] Q 为二价或三价有机连接基团；
- [0108] 每个 Y 独立地选自自由羟基、烷氧基、酰氧基和卤素组成的组；
- [0109] 每个 R¹ 独立地选自自由氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基组成的组；
- [0110] 每个 W 独立地选自自由亚烷基、芳基亚烷基和亚芳基组成的组，其中亚烷基任选地夹杂有至少一个杂原子或被至少一个杂原子取代；
- [0111] 每个 X 独立地选自自由 -NH-、-O- 和 -S- 组成的组；
- [0112] X¹ 选自自由 -N(R³)-、-S-、-O-、-O-C(O)-NH- 和 -O- 亚烷基 -O-C(O)-NH- 组成的组；
- [0113] Z 为二价有机连接基团；
- [0114] x 为 0、1 或 2；
- [0115] y 为 1 或 2；并且
- [0116] z 为 1、2、3 或 4。
- [0117] 在一些实施例中，由于存在氟化硅氧烷，裂缝的导流性得以改善。裂缝的导流性是经液压处理后的裂缝的有效性，或者裂缝基本上能在多大程度上改善来自地层的石油或天然气的流动的量度。可采用题为“Recommended Practices for Evaluating Short Term Proppant Pack Conductivity”(评估短期支撑剂充填层导流性的推荐操作)(1989年10月)的 API Conductivity Test RP 61(API 导流性测试 RP 61) 测定裂缝的导流性，该专利的公开内容以引用的方式并入本文。
- [0118] 在一些实施例中，将颗粒（包括工程支撑剂）在注入裂缝之前用氟化硅氧烷进行处理。在一些实施例中，将颗粒在注入裂缝的过程中用至少一种氟化硅氧烷前体进行处理，其中氟化硅氧烷前体被转换成氟化硅氧烷。在本发明的一些实施例中，将氟化硅氧烷粘合至颗粒。在一些实施例中，颗粒的粒度为至少 100 微米（在一些实施例中，至少 200、300、400、500、600、700、800、900、1000、1100、1200、1300、1400、1500、1600、1700、1800、1900、2000、2500 或甚至至少 3000 微米；在一些实施例中，在 500 微米至 1700 微米的范围内）。在一些实施例中，处理过的颗粒的粒度在 100 微米至 3000 微米（即约 140 目至约 5 目）的范围内（在一些实施例中，在 1000 微米至 3000 微米、1000 微米至 2000 微米、1000 微米至 1700 微米（即约 18 目至约 12 目）、850 微米至 1700 微米（即约 20 目至约 12 目）、850 微米至 1200 微米（即约 20 目至约 16 目）、600 微米至 1200 微米（即约 30 目至约 16 目）、425 微米至 850 微米（即约 40 至约 20 目）、300 微米至 600 微米（即约 50 目至约 30 目）、250 微米至 425 微米（即约 60 目至约 40 目）、200 微米至 425 微米（即约 70 目至约 40 目）或 100 微米至 200 微米（即约 140 目至约 70 目）的范围内）。在一些实施例中，处理过的颗粒包含在多个其他颗粒（即包含处理过的颗粒的多个颗粒）中。在一些实施例中，这些颗粒均具有在 100 微米至 3000 微米（即约 140 目至约 5 目）范围内（在一些实施例中，在 1000 微米至 3000 微米、1000 微米至 2000 微米、1000 微米至 1700 微米（即约 18 目至约 12 目）、850 微米至 1700 微米（即约 20 目至约 12 目）、850 微米至 1200 微米（即约 20 目至约 16 目）、600 微米至 1200 微米（即约 30 目至约 16 目）、425 微米至 850 微米（即约 40 至约 20 目）、300 微米至 600 微米（即约 50 目至约 30 目）、250 微米至 425 微米（即约 60 目至约 40 目）、200 微米至 425 微米（即约 70 目至约 40 目）或 100 微米至 200 微米（即约 140 目至约 70 目）范围内）的颗粒。在一些实施例中，“全体”多个颗粒包含至少 5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、96、97、98、99 或甚至至少 100

重量%的处理过的颗粒。

[0119] 在一些实施例中,氟化硅氧烷包含至少一种含至少两个重复单元的氟化氨基甲酸酯低聚物的缩合产物,该低聚物包含:

[0120] 至少一种由如下化学式表示的末端基团

[0121] $-O-(CH_2)_nN(R^4)S(O)_2-Rf^3$, 以及

[0122] 至少一种由如下化学式表示的末端基团

[0123] $-NH-(CH_2)_n-SiY_3$;

[0124] 其中

[0125] R^4 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基

[0126] Rf^3 为具有 1 至 8 个碳原子的全氟烷基基团;

[0127] 每个 Y 独立地选自羟基、烷氧基、酰氧基和卤素组成的组;以及

[0128] 每个 n 独立地为从 1 至 4 的整数。

[0129] 本文所述的处理过的支撑剂可用于(例如)促进已注入地下地层的压裂流体的移除,包括增加压裂流体的移除率。虽然不希望受到理论束缚,但据信这种压裂流体的回采的增加归因于氟化硅氧烷改变了支撑剂的可湿性,从而使支撑剂疏水、疏油,并且不被压裂流体润湿。人们认为,增加包含用氟化硅氧烷处理过的支撑剂的裂缝的产液的另一优点是减少湍流,这样可显著降低非达西效应(non-Darcy effects)。非达西效应会通过减少产液来有效地降低裂缝的导流性。

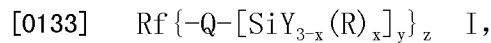
[0130] 具有多个孔的处理过的颗粒的优势实施例在于,处理过的颗粒的水渗吸率或油渗吸率中的至少一个最多为可比较的、未经处理过的颗粒的 95%。

具体实施方式

[0131] 用于实践本发明的示例性颗粒包括那些本领域已知的,在包含烃的压裂了的地下地质构造中用作支撑剂的颗粒,并且包括工程支撑剂(如树脂覆膜砂、烧结铝矾土、晶体陶瓷泡、陶瓷(如玻璃)珠以及符合所需工业标准的砂石)。如本文所用,术语“陶瓷”指玻璃、晶体陶瓷、玻璃陶瓷,以及它们的组合。可使用本领域已知的技术制造和/或从商业来源获得适用的颗粒。示例性的颗粒包括由以下材料制造的那些,这些材料选自砂石、热塑性材料、粘土、玻璃和氧化铝(如烧结铝矾土)组成的组。颗粒的例子包括砂石、粘土基颗粒、热塑性颗粒和烧结铝矾土颗粒。砂石支撑剂可得自(例如)Badger Mining Corp. (Berlin, WI)(威斯康星州柏林的巴杰尔矿业公司)、Borden Chemical (Columbus, OH)(俄亥俄州哥伦布的波顿化学公司)、Fairmont Minerals (Chardon, OH)(俄亥俄州查顿的费尔蒙特矿业公司)。热塑性支撑剂可得自(例如)Dow Chemical 公司 (Midland, MI)(美国密歇根州米德兰的道氏化学公司)和 BJ Services (Houston, TX)(美国得克萨斯州休士顿的 BJ 服务公司)。粘土基支撑剂可得自(例如)CarboCeramics (Irving, TX)(德克萨斯州艾温的卡博陶粒有限公司)和 Saint-Gobain (Courbevoie, France)(法国库贝瓦市的圣戈班公司)。烧结铝土陶瓷支撑剂可得自(例如)Borovichi Refractories (Borovichi, Russia)(俄罗斯波罗维奇市的波罗维奇耐火材料公司)、3M 公司 (St. Paul, MN)(明尼苏达州圣保罗的 3M 公司)、CarboCeramics(卡博陶粒有限公司)和 Saint Gobain(圣戈班公司)。工程支撑剂(例如玻璃珠和陶瓷微球支撑剂)可得自,例如 Diversified Industries, Sidney,

BritishColumbia, Canada(加拿大不列颠哥伦比亚省悉尼市的多样化产业公司)和3M公司。

[0132] 在一些实施例中,可用于实践本发明的氟化硅氧烷包含由如下化学式(I)表示的活性氟化硅烷的缩合产物:



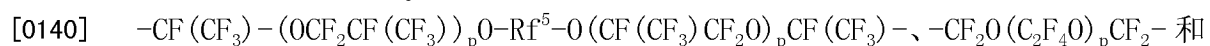
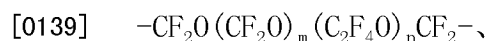
[0134] 其中 Rf、Q、Y、R¹、x、y 和 z 的定义同上。Rf 为任选地夹杂有至少一个 -O- 的单价或多价全氟烷基基团。Rf 可以是饱和或不饱和的直链、支链和 / 或环状结构。术语“全氟烷基基团”包括所有 C-H 键均被 C-F 键置换的基团,以及由氢或氯原子取代氟原子的基团,前提条件是每两个碳原子具有不超过一个氢原子或氯原子。在一些实施例中,如果存在氢和 / 或氯,则 Rf 包括至少一个全氟烷基基团。

[0135] 在一些实施例中,Rf 为由化学式 (C_nF_{2n+1}) 表示的单价全氟烷基基团,其中 n 为从 1 至 20(在一些实施例中,从 3 至 12 或甚至从 3 至 8) 的整数。在一些实施例中,Rf 为 C₄F₉。

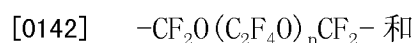
[0136] 在一些实施例中,Rf 为具有两个或多个处于链中的氧原子的全氟聚醚基团。在一些实施例中,全氟聚醚基团包含全氟化重复单元,所述单元选自由以下基团组成的组:-(C_nF_{2n})-, -(C_nF_{2n}O)-, -(CF(Rf⁴))-, -(CF(Rf⁴)O)-, -(CF(Rf⁴)C_nF_{2n}O)-, -(C_nF_{2n}CF(Rf⁴)O)-, -(CF₂CF(Rf⁴)O)-以及它们的组合(在一些实施例中, -(C_nF_{2n}O)-, -(CF(Rf⁴)O)-, -(CF(Rf⁴)C_nF_{2n}O)-, -(C_nF_{2n}CF(Rf⁴)O)-, -(CF₂CF(Rf⁴)O)-以及它们的组合);其中 Rf⁴ 为全氟烷基基团、全氟烷氧基基团或全氟醚基团,每种基团都可以是直链、支链或环状的,并且可具有 1 至 9 个碳原子和最多 4 个氧原子;并且 n 为从 1 至 12(在一些实施例中,从 1 至 6、从 1 至 4 或甚至从 1 至 3) 的整数。全氟化重复单元可以嵌段或以交替序列的方式随机分布。

[0137] 在一些实施例中,Rf 为单价(即 z 为 1)全氟聚醚基团。在其中一些实施例中,Rf 由 C_nF_{2n+1}-、C_nF_{2n+1}O- 或 X' C_nF_{2n}O- 封端,其中 X' 为氢或氯原子。在其中一些实施例中,末端基团是 C_nF_{2n+1}- 或 C_nF_{2n+1}O-,其中 n 为从 1 至 6 或从 1 至 3 的整数。在其中一些实施例中,Rf 的近似平均结构为 C₃F₇O(CF(CF₃)CF₂O)_pCF(CF₃)- 或 CF₃O(C₂F₄O)_pCF₂-,其中 p 的平均值为 3 至 50。

[0138] 在一些实施例中,Rf 为二价(即 z 为 2)全氟聚醚基团。在其中一些实施例中,Rf 选自由以下基团组成的组:



[0141] -(CF₂)₃O(C₄F₈O)_p(CF₂)₃-,其中 Rf⁵ 为二价全氟亚烷基基团,其含有至少一个碳原子并且可选地在链中夹杂了 0 或 N;m 为 1 至 50;p 为 3 至 40。在一些实施例中,Rf⁵ 为 (C_nF_{2n}),其中 n 为 2 至 4。在一些实施例中,Rf 选自由以下组成的组: -CF₂O(CF₂O)_m(C₂F₄O)_pCF₂-、



[0143] -CF(CF₃)-(OCF₂CF(CF₃))_pO-(C_nF_{2n})-O(CF(CF₃)CF₂O)_pCF(CF₃)-,其中 n 为 2 至 4,m+p 或 p 或 p+p 的平均值各自为约 4 至约 24。在一些实施例中,p 和 m 可为非整数。

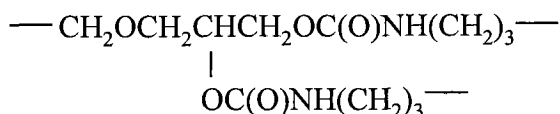
[0144] 二价或三价有机连接基团 Q 可以是饱和或不饱和的直链、支链或环状结构,并且任选包含一个或多个选自由硫、氧和氮组成的组的杂原子,和 / 或任选包含一个或多个选自由酯基、酰胺基、磺酰胺基、羰基、碳酸酯基、脲基和氨基甲酸酯基组成的组的官能团。Q 包

含至少 2 个碳原子,并且不超过约 25 个碳原子(在一些实施例中,不超过 24、23、22、21、20、19、18、17、16、15、14、13、12、11 或甚至不超过 10 个碳原子)。如果具有两个、三个或四个 Q 基团,则独立地选择每个 Q。在一些实施例中,Q 为包含 1 至约 10 个碳原子的直链烃,任选包含 1 至 4 个杂原子和 / 或 1 至 4 个官能团。在其中一些实施例中,Q 包含一个官能团。

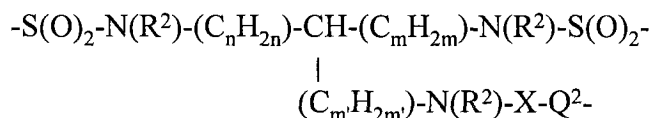
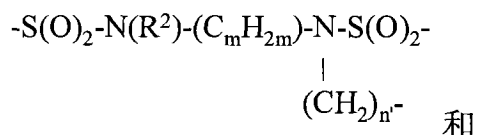
- [0145] 示例性的二价 Q 基团包括 $-\text{SO}_2\text{NR}^2(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{O})\text{C}-$ 、
 [0146] $-\text{CON}(\text{R}^2)(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{O})\text{C}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{O})\text{C}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^2)-(\text{CH}_2)_k-$ 、
 [0147] $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}-\text{烷基})\text{CH}_2\text{O}(\text{O})\text{C}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_k\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_k-$ 、 $-(\text{CH}_2)_k\text{SC}(\text{O})-$ 、
 [0148] $-(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{O})\text{C}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_k\text{S}(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{O})\text{C}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_k\text{SO}_2(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{O})\text{C}-$ 、
 [0149] $-(\text{CH}_2)_k\text{S}(\text{CH}_2)_k\text{OC}(\text{O})-$ 、 $-(\text{CH}_2)_k\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^2)(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{O})\text{C}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_k\text{SO}_2-$ 、
 [0150] $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^2)(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{CH}_2)_k-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^2)(\text{CH}_2)_k-$ 、 $-(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{CH}_2)_k\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_k-$ 、
 [0151] $-(\text{CH}_2)_k\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^2)(\text{CH}_2)_k\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_k-$ 、 $-(\text{CH}_2)_k\text{SO}_2(\text{CH}_2)_k\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_k-$ 、
 [0152] $-\text{CON}(\text{R}^2)(\text{CH}_2)_k\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_k-$ 、 $-(\text{CH}_2)_k\text{S}(\text{CH}_2)_k\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_k-$ 、
 [0153] $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}-\text{烷基})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_k-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^2)(\text{CH}_2)_k\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_k-$ 、
 [0154] $-(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{CH}_2)_k-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_k-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R}^2)(\text{CH}_2)_k-$ 、 $-(\text{CH}_2)_k\text{N}(\text{R}^2)-$ 、
 [0155] $-\text{C}_k\text{H}_{2k}-\text{OC}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_k\text{N}(\text{R}^2)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_k-$ 、
 [0156] $-(\text{CH}_2)_k-$ 、 $-\text{C}_k\text{H}_{2k}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{S}-(\text{CH}_2)_k-$ 和 $-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R}^2)-(\text{CH}_2)_k-$, 其中 R^2 为氢、 C_{1-4} 烷基或苯基;k 为 2 至约 25(在一些实施例中,2 至 15 或甚至 2 至 10)。

[0157] 示例性的三价 Q 基团包括

[0158]



[0159]



[0160] 其中 R^2 为氢、

[0161] C_{1-4} 烷基或苯基;每个 n 和 m 独立地为从 1 至 20(在一些实施例中,从 1 至 6 或甚至从 1 至 4)的整数;m' 为从 1 至 20(在一些实施例中,从 1 至 10 或甚至从 1 至 3)的整数; Q^2 选自由 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-(\text{CH}_2)_{n'}$ 和 $-(\text{CH}_2)_{n'}$ 组成的组,其中 n' 为从 0 至 4 的整数;x 选自由 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 和 $-\text{S}-$ 组成的组。

[0162] 化学式 I 中的每个 Y 选自由以下基团组成的组:羟基、烷氧基(如 1 至 4 或甚至 1 至 2 个碳原子的烷氧基)、芳氧基(如苯氧基)、酰氧基(如 1 至 4 或甚至 1 至 2 个碳原子的酰氧基)、聚亚烷氧基和卤素(如 Cl 或 Br)。“聚亚烷氧基”指 $-\text{O}-(\text{CHR}^5-\text{CH}_2\text{O})_q-\text{R}^3$, 其中 R^3 为 C_{1-4} 烷基, R^5 为氢或甲基,其中至少 70% 的 R^5 为氢,并且 q 为 1 至 40 或甚至 2 至 10。在一些实施例中,每个 Y 独立地为可水解基团,其选自由烷氧基(如 1 至 4 或甚至 1 至 2 个

碳原子的烷氧基)、芳氧基(如苯氧基)和卤素(如 Cl 或 Br)组成的组。这些可水解基团能够(例如)在存在水的情况下,任选在酸性或碱性条件下水解,从而生成能够进行缩合反应的基团,例如硅烷醇基团。在一些实施例中,R 为 1 至 6 个碳原子的烷基(如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基)。在一些实施例中,R 为芳基(如苯基)。在一些实施例中,x 为 0。在一些实施例中,x 为 1。

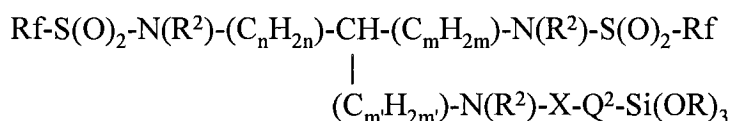
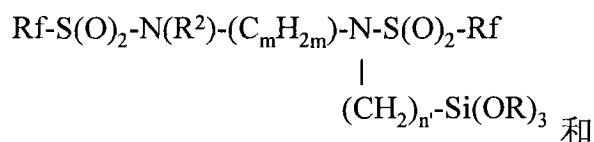
[0163] 由化学式 I 表示的某些活性氟化硅烷在市场上有售,例如氟化乙硅烷(例如可以商品名“3M EASY CLEAN COATING ECC-1000”得自 3M 公司);氟化硅烷(例如可以商品名“OPTOOL DSX”得自 Daikin Industries, Inc., New York, NY(纽约的大金工业有限公司));十三氟辛基官能团硅烷(例如可以商品名“PETRARCH”(如“T2492”和“T2494”等级)得自 United Chemical Technologies, Inc., Bristol, PA(宾夕法尼亚州布里斯托尔的联合化学技术公司));和 10 重量%氟化乙硅烷溶液(例如可以商品名“3M EASY CLEAN COATING ECC-4000”得自 3M 公司)。

[0164] 可使用传统合成方法合成上述由化学式 I 表示的化合物。例如,当 Rf 为全氟聚醚基团时,可根据美国专利 No. 3, 810, 874(Mitsch 等人)中所述方法(该专利的公开内容以引用的方式并入本文),将全氟聚醚酯或它们的功能衍生物与官能化烷氧基硅烷(例如 3-氨基丙基烷氧基硅烷)结合。应当理解,同样可以使用除酯基以外的官能团,以将硅烷基团掺入全氟聚醚中。某些全氟聚醚二酯可商购获得(如, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{9-10}(\text{OCF}_2)_{9-10}\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 、例如可以商品名“FOMBLIN ZDEAL”得自 Solvay Solexis, Houston, TX(新泽西州所罗费尔的所尔威所莱克西斯公司)的一种全氟聚醚二酯)。例如,可使用本领域已知的方法(请参见,如美国专利 No. 5, 578, 278(Fall 等人)和 5, 658, 962(Moore 等人),该专利的公开内容以引用的方式并入本文)通过烃类聚醚二酯的直接氟化作用来制备其他全氟聚醚二酯。例如,也可根据美国专利 No. 4, 647, 413(Savu)中所述的方法(该专利的公开内容以引用的方式并入本文),通过六氟环氧丙烷(HFPO)的低聚反应和所得全氟聚醚羰基氟化物的官能化来制备全氟聚醚二酯(和全氟聚醚单酯)。由化学式 I(其中 Rf 为二价全氟聚醚基团)表示的示例性氟化硅烷为 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOCF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{9-10}(\text{OCF}_2)_{9-10}\text{CF}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。

[0165] 上述聚氟聚醚硅烷通常包括低聚物和/或聚合物的分布,并且上述结构近似于平均结构,其中近似平均结构超过此分布。这些分布也可包含无硅烷基团或多于两个硅烷基团的全氟聚醚。通常,可使用包含小于约 10 重量%的无硅烷基团化合物的分布。

[0166] 制备由化学式 I(其中 Rf 为单价全氟烷基)表示的氟化硅烷的方法在本领域中是已知的(例如,通过氟化醇类或具有氯烷基三烷氧基硅烷的磺酰胺的烷化反应、或与烯丙基氯的烷化反应,之后与 HSiCl_3 的硅氢化反应)(请参见,如美国专利 No. 5, 274, 159(Pellerite 等人),该专利的公开内容以引用的方式并入本文)。由化学式

[0167]



[0168] 表示的氟化硅烷（其中每个 Rf 独立地为 $\text{C}_p\text{F}_{2p+1}$ ，其中 p 为 1 至 8，并且 R^2 、R、m、n、 m' 、 n' 、X、和 Q^2 的定义同上）可以如美国专利申请公开 No. 2006/0147645 (Dams 等人) 中所述通过类似的方法（如，通过

[0169] $\text{Rf-S(O)}_2\text{-N(R}^2\text{)-(C}_{n+m}\text{H}_{2(n+m)})\text{-NH-S(O)}_2\text{-Rf}$ 或

[0170] $\text{Rf-S(O)}_2\text{-N(R}^2\text{)-(C}_n\text{H}_{2n}\text{)-CH(OH)-(C}_m\text{H}_{2m}\text{)-N(R}^2\text{)-S(O)}_2\text{-Rf}$ 分别与氯烷基三烷氧基硅烷进行烷化反应)，或通过

[0171] $\text{Rf-S(O)}_2\text{-N(R}^2\text{)-(C}_n\text{H}_{2n}\text{)-CH(OH)-(C}_m\text{H}_{2m}\text{)-N(R}^2\text{)-S(O)}_2\text{-Rf}$ 与异氰酸烷基三烷氧基硅烷的反应进行制备，所述专利的公开内容以引用的方式并入本文。

[0172] 由化学式 I 表示的全氟烷基硅烷（其中 Rf 为单价全氟烷基）包括（例如）以下任何一种物质或以下物质的任意组合：

[0173] $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OCH}_3\text{)}_3$; $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OCH}_3\text{)}_3$;

[0174] $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OCH}_2\text{CH}_3\text{)}_3$;

[0175] $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(CH}_3\text{)(OCH}_3\text{)}_2$;

[0176] $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$; $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(CH}_3\text{)Cl}_2$;

[0177] $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl(OCH}_3\text{)}_2$;

[0178] $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2\text{(OC}_2\text{H}_5\text{)}$;

[0179] $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{C(O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OCH}_3\text{)}_3$;

[0180] $\text{CF}_3\text{(CF}_2\text{CF(CF}_3\text{))}_3\text{CF}_2\text{C(O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OCH}_2\text{CH}_3\text{)}_3$;

[0181] $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N(CH}_2\text{CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OCH}_3\text{)}_3$;

[0182] $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N(CH}_2\text{CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OCH}_2\text{CH}_3\text{)}_3$;

[0183] $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OCH}_3\text{)}_3$;

[0184] $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OCH}_2\text{CH}_3\text{)}_3$;

[0185] $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OCH}_3\text{)}_3$; $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OCH}_2\text{CH}_3\text{)}_3$;

[0186] $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(Cl)}_3$;

[0187] $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OCH}_2\text{CH}_3\text{)}_3$;

[0188] $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N(CH}_2\text{CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$;

[0189] $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(CH}_3\text{)Cl}_2$;

[0190] $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OAc)}_3$;

[0191] $[\text{C}_4\text{F}_9\text{S(O)}_2\text{N(CH}_3\text{)CH}_2]_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OCH}_3\text{)}_3$;

[0192] $[\text{C}_4\text{F}_9\text{S(O)}_2\text{N(CH}_3\text{)CH}_2]_2\text{CHOC(O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OCH}_3\text{)}_3$ 和

[0193] $\text{C}_4\text{F}_9\text{S(O)}_2\text{N(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(S(O)}_2\text{C}_4\text{F}_9\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OCH}_3\text{)}_3$ 。

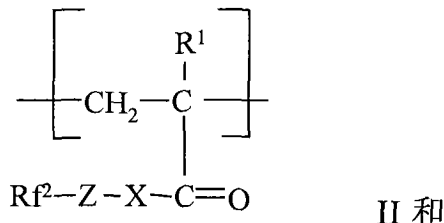
[0194] 由化学式 I 表示的合适的氟化硅烷包括异构体的混合物（如含有直链和支链全氟

烷基的化合物的混合物)。

[0195] 在一些实施例中,可用于实践本发明的氟化硅氧烷包括聚合物型氟化组合物的缩合产物,该氟化组合物包含:

[0196] 至少一个由如下化学式 (II) 表示的二价单元:

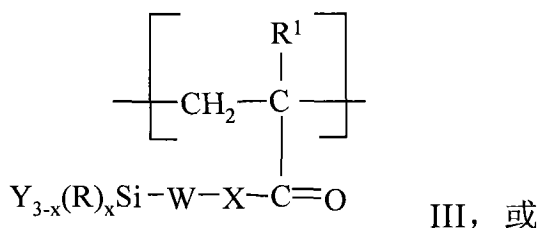
[0197]



[0198] 以下单元中的至少一个:

[0199] 至少一个由如下化学式 (III) 表示的二价单元:

[0200]



[0201] 由如下化学式 (IV) 表示的链终止基团:

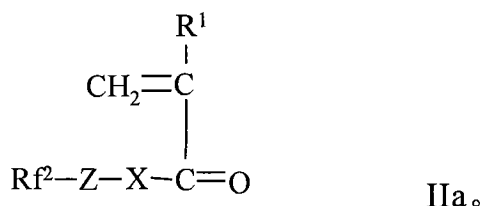
[0202] $-\text{S}-\text{W}-\text{SiY}_{3-x}(\text{R})_x$ IV,

[0203] 其中, Rf^2 、 R^1 、 R 、 W 、 X 、 Y 、 Z 、和 x 的定义同上。

[0204] 术语“聚合物型”既指低聚物也指聚合物。在一些实施例中,由化学式 II 表示的单元的数量在 1 至 100 (在一些实施例中为 1 至 20) 的范围内。在一些实施例中,基于聚合物型氟化组合物的总重量,由化学式 II 表示的单元以 40 重量%至 80 重量% (或甚至 50 重量%至 75 重量%) 的范围存在。在一些实施例中,由化学式 III 表示的单元的数量在 0 至 100 (或甚至 0 至 20) 的范围内。在一些实施例中,基于聚合物型氟化组合物的总重量,由化学式 II 表示的单元以 1 重量%至 20 重量% (或甚至 2 重量%至 15 重量%) 的范围存在。在一些实施例中,聚合物型氟化组合物包含至少 5 摩尔% (基于单体的总摩尔量) 的 Y 基团。在一些实施例中,聚合物型氟化组合物的数均分子量在 400 至 100000、3500 至 100000, 或甚至 10000 至 75000 克/摩尔的范围内或者在 600 至 20000, 或甚至 1000 至 10000 克/摩尔的范围内。本领域的技术人员应当理解,可用于本发明中的聚合物型氟化组合物以化合物的混合物形式存在。

[0205] 通过聚合由化学式 (IIa) 表示的单体,将由化学式 II 表示的二价单元引入到聚合物型氟化组合物中:

[0206]

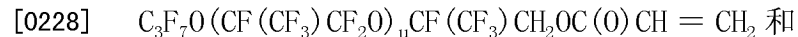
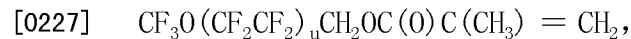
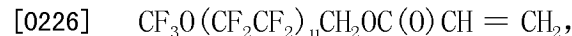
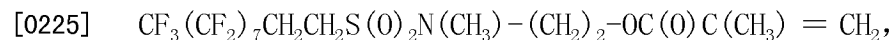
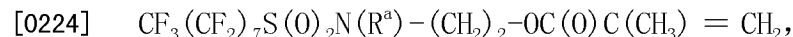
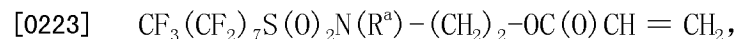
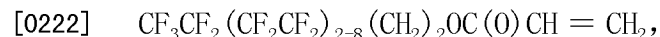
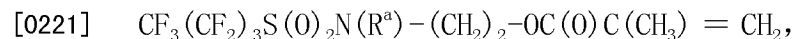
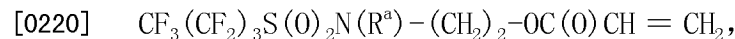
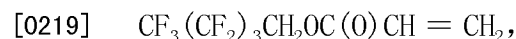
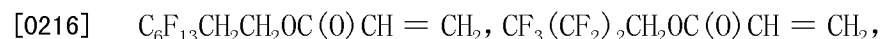
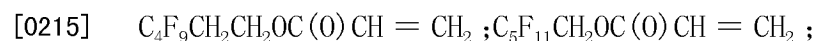
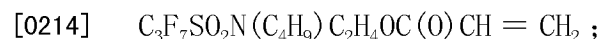
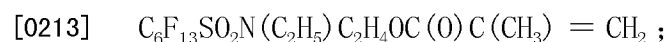
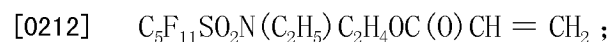
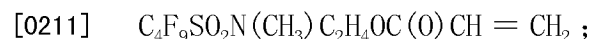


[0207] 由化学式 IIa 表示的含氟化合物单体以及用于制备这类单体的方法在本领域中是已知的(请参见,如美国专利 No. 2,803,615(Ahlbrecht 等人),该专利的公开内容以引用的方式并入本文)。此类化合物的实例包括:例如衍生自含氟化合物调聚物醇类的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、衍生自含氟化合物羧酸的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、美国专利 No. 5,852,148(Behr 等人,该专利的公开内容以引用的方式并入本文)中所公开的全氟烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、美国专利 No. 4,085,137(Mitsch 等人)(该专利的公开内容以引用的方式并入本文)中所公开的全氟聚醚丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,以及如美国专利 No. 6,689,854(Fan 等人,该专利的公开内容以引用的方式并入本文)中所述的氟化丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、硫代丙烯酸酯和甲基硫代丙烯酸酯。

[0208] 在由化学式 II 和 IIa 表示的一些实施例中, Rf^2 是如上在由化学式 I 表示的化合物的实施例中所述的 Rf 的单价全氟烷基。

[0209] 二价有机连接基团 Z 可以是饱和或不饱和的直链、支链或环状结构,并且任选包含一个或多个选自由硫、氧和氮组成的组的杂原子,和/或任选包含一种或多种选自酯基、酰胺基、磺酰胺基、羰基、碳酸酯基、亚胺基和氨基甲酸酯基的官能团。Z 包括至少 1 个碳原子并且不多于约 25 个碳原子(在一些实施例中,不多于 24、23、22、21、20、19、18、17、16、15、14、13、12、11 或甚至不多于 10 个碳原子)。在由化学式 II 和 IIa 表示的一些实施例中,Z 为如上所述的二价 Q 基团的二价有机连接基团。在由化学式 II 和 IIa 表示的一些实施例中,Z 为 $-C_yH_{2y}-$ 、 $-CON(R^1)C_yH_{2y}-$ 、 $-SO_2N(R^1)C_yH_{2y}-$ 、或 $-C_yH_{2y}SO_2N(R^1)C_yH_{2y}-$, 其中 R^1 为氢或 1 至 4 个碳原子的烷基,并且 y 独立地为 1 至 6 的整数(在一些实施例中,为 2 至 4 的整数)。在一些实施例中, R^1 为氢。在一些实施例中, R^1 为 1 至 4 个碳原子的烷基。

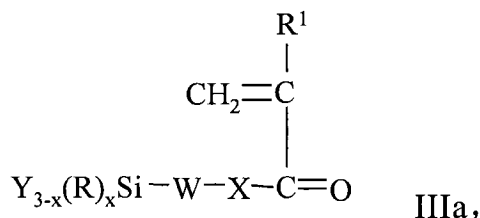
[0210] 由化学式 IIa 表示的氟化单体的实例包括:



[0229] $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_uCF(CF_3)CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$; 其中 R^a 表示甲基、乙基或正丁基, 并且 u 为约 1 至 50。

[0230] 根据本发明的聚合物型氟化组合物可具有由化学式 III 表示的二价单元。通过由化学式 IIa 表示的单体与由如下化学式 (IIIa) 表示的单体的共聚反应, 将由化学式 III 表示的二价单元引入聚合物型氟化组合物中:

[0231]



[0232] 其中 R^1 、 R 、 W 、 X 、 Y 、和 x 的定义同上。在由化学式 IIIa 表示的一些实施例中, 基团 R^1 、 R 、 Y 和 x 为如上在由化学式 I 表示的化合物的实施例中所述的那些基团。在一些实施例中, W 为 1 至 4 个碳原子的亚烷基。由化学式 IIIa 表示的一些单体可商购获得 (如 $CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ (例如以商品名“A-174”得自 Union Carbide, New York, NY (纽约的联合碳化物公司))) ; 其他单体可按照常规的合成方法制备。

[0233] 根据本发明的聚合物型氟化组合物任选包括其他共聚的二价单元, 该二价单元可包含疏水性、亲水性或水增溶性基团。可与化学式 IIa 和 IIIa 表示的那些单体结合的可用单体 (包括水增溶性单体) 包括美国专利 No. 6, 977, 307 (Dams) 和 6, 689, 854 (Fan 等人) 中所述的非氟化单体, 该专利的公开内容以引用的方式并入本文。

[0234] 可用于实践本发明的聚合物型氟化组合物可具有由化学式 IV 表示的链终止基团。由化学式 IV 表示的链终止基团可以 (例如) 通过如下方式整合进聚合物型氟化组合物中: 在存在由如下化学式 (IVa) 表示的链转移剂的情况下, 使由化学式 IIa 表示的、任选由化学式 IIIa 表示的单体与任选至少一个非氟化单体聚合:



[0236] 其中 R 、 W 、 Y 、和 x 的定义同上。在由化学式 IIIa 表示的一些实施例中, 基团 R 、 Y 、和 x 是如上在由化学式 I 表示的化合物的实施例中所述的那些。在一些实施例中, W 为 1 至 4 个碳原子的亚烷基。由化学式 IVa 表示的一些单体可商购获得 (如 3- 巯丙基三甲氧基硅烷 (例如可以商品名“DYNASYLAN”得自 Huls America, Inc., Somerset, N. J. (美国新泽西州萨默塞特的美国赫斯公司))) ; 其他单体可按照常规的合成方法制备。由化学式 IV 表示的链终止基团也可通过如下方式整合进聚合物型氟化组合物中: 在存在羟基官能团链转移剂 (例如 2- 巯基乙醇、3- 巯基 -2- 丁醇、3- 巯基 -2- 丙醇、3- 巯基 -1- 丙醇、3- 巯基 -1, 2- 丙二醇) 的情况下, 使由化学式 IIa 表示、任选由化学式 IIIa 表示的单体与任选至少一个非氟化单体聚合, 之后使羟基官能团与 (例如) 氯烷基三烷氧基硅烷的反应。在制备聚合物型氟化组合物的聚合反应中, 可使用单链转移剂或不同链转移剂的混合物来控制聚合物中聚合单体单元的数量并获得所需分子量的聚合物型含氟化合物硅烷。

[0237] 使用本领域中已知的方法, 通过使氟化单体与任选非氟化单体 (如水增溶性单体) 及包含甲硅烷基的单体或包含甲硅烷基的链转移剂中的至少一个进行自由基聚合, 可轻松制备聚合物型氟化低聚组合物。例如, 请参见美国专利 No. 6, 977, 307 (Dams) 和

6, 689, 854 (Fan 等人) 中所述的方法, 该专利的公开内容以引用的方式并入本文。

[0238] 在一些实施例中, 可用于实践本发明的氟化硅氧烷包括具有至少两个重复单元 (如 2 至 20 个重复单元) 的至少一种氟化氨基甲酸酯低聚物的缩合产物, 该低聚物包含至少一个由化学式 $-O-Z-Rf^2$ 表示的末端基团和至少一个由化学式 $-X^1-W-SiY_{3-x}(R)_x$ 表示的末端基团。在一些实施例中, 具有至少两个重复单元的氟化氨基甲酸酯低聚物包含至少一个由化学式 $-O-(CH_2)_nN(R^4)S(O)_2-Rf^3$ 表示的末端基团和至少一个由化学式 $-NH-(CH_2)_n-SiY_3$ 表示的末端基团, 其中 Z、 Rf^2 、 R^4 、 Rf^3 、Y 和 x 的定义同上, 并且 n 为 1 至 4 的整数。

[0239] 术语“氨基甲酸酯低聚物”指包含至少一个氨基甲酸酯官能团或脲官能团的低聚物。在一些实施例中, 具有至少两个重复单元的至少一种氟化氨基甲酸酯低聚物包括以下化合物的反应产物: (a) 至少一种多官能的异氰酸酯化合物; (b) 至少一种多元醇; (c) 至少一种含氟化合物一元醇; (d) 至少一种硅烷; 以及任选 (e) 至少一种水增溶性化合物, 该水增溶性化合物包含至少一个水增溶性基团和至少一个异氰酸酯活性的含氢基团。在一些实施例中, 也可使用至少一种聚胺。

[0240] 可用于本发明的氟氨基甲酸酯低聚物可以 (例如) 通过至少一种多官能的异氰酸酯与至少一种多元醇的反应, 以及所得低聚物与至少一种氟化一元醇和至少一种硅烷的反应进行制备。示例性的反应条件、多官能的异氰酸酯、多元醇、含氟化合物一元醇、硅烷和水增溶性化合物在美国专利 No. 6, 646, 088 (Fan 等人) 中有所描述, 该专利的公开内容以引用的方式并入本文。

[0241] 在由化学式 $-O-Z-Rf^2$ 表示的一些实施例中, Rf^2 是如上在由化学式 I 表示的化合物的实施例中所述的 Rf 的单价全氟烷基。

[0242] 由化学式 $-O-Z-Rf^2$ 表示的二价有机连接基团 Z 可以是饱和或不饱和的直链、支链、或环状结构, 并且可任选包含一个或多个选自由硫、氧和氮组成的组的杂原子, 和 / 或可任选包含一个或多个选自由酯基、酰胺基、磺酰胺、羰基、碳酸酯基、亚胺基和氨基甲酸酯基组成的组的官能团。Z 包括至少 1 个碳原子并且不多于约 25 个碳原子 (在一些实施例中, 不多于 24、23、22、21、20、19、18、17、16、15、14、13、12、11 或甚至不多于 10 个碳原子)。在由化学式 II 和 IIa 表示的一些实施例中, Z 为如上所述的二价 Q 基团的二价有机连接基团。在由化学式 II 和 IIa 表示的一些实施例中, Z 为 $-C_yH_{2y}-$ 、 $-CON(R^1)C_yH_{2y}-$ 、 $-SO_2N(R^1)C_yH_{2y}-$ 、或 $-C_yH_{2y}SO_2N(R^1)C_yH_{2y}-$, 其中 R^1 为氢或 1 至 4 个碳原子的烷基, 并且 y 独立地为 1 至 6 的整数 (在一些实施例中, 为 2 至 4 的整数)。在一些实施例中, Rf^3 为具有 2 至 5 个 (如 4 个) 碳原子的全氟烷基。在存在由化学式 $HO-Z-Rf^2$ 表示的氟化一元醇的情况下, 通过进行缩聚反应 (例如, 如上所述), 可将由化学式 $-O-Z-Rf^2$ (在一些实施例中, 为 $O-(CH_2)_nN(R^4)S(O)_2-Rf^3$) 表示的末端基团整合进氟化氨基甲酸酯低聚物中。

[0243] 可用的氟化一元醇包括: 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; 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; $C_6F_{13}CF(CF_3)CO_2C_2H_4CH(CH_3)OH$; $n-C_6F_{13}CF(CF_3)CON(H)CH_2CH_2OH$; $C_4F_9OC_2F_4OCF_2CH_2OCH_2CH_2OH$; $C_3F_7CON(H)CH_2CH_2OH$; 1, 1, 2, 2, 3, 3-六氢全氟癸醇; $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_{1-36}CF(CF_3)CH_2OH$; $CF_3O(CF_2CF_2O)_{1-36}CF_2CH_2OH$; 以及它们的混合物。在一些实施例中, 氟化一元醇由化学式 $HO-(C_nH_{2n})N(R^4)S(O)_2-Rf^3$ 表示。

[0244] 在存在由化学式 $HX^1-W-SiY_{3-x}(R)_x$ (在一些实施例中, 为 $H_2N-(CH_2)_n-SiY_3$) 表示的硅烷的情况下, 通过进行聚合反应 (例如, 如上所述), 可将由化学式 $-X^1-W-SiY_{3-x}(R)_x$ 表示的末端基团整合进氟化氨基甲酸酯低聚物中。可用的氨基硅烷包括: 例如 $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$; $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$;

[0245] $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(O-N=C(CH_3)(C_2H_5))_3$;

[0246] $HSCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$;

[0247] $HO(C_2H_4O)_3C_2H_4N(CH_3)(CH_2)_3Si(OC_4H_9)_3$;

[0248] $H_2NCH_2C_6H_4CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$;

[0249] $HSCH_2CH_2CH_2Si(OCOCH_3)_3$; $HN(CH_3)CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$;

[0250] $HSCH_2CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$;

[0251] $(H_3CO)_3SiCH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$;

[0252] $HN(CH_3)C_3H_6Si(OCH_3)_3$;

[0253] $CH_3CH_2OOCCH_2CH(COOCH_2CH_3)HNC_3H_6Si(OCH_2CH_3)_3$;

[0254] $C_6H_5NHC_3H_6Si(OCH_3)_3$; $H_2NC_3H_6SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$;

[0255] $HOCH(CH_3)CH_2OCONHC_3H_6Si(OCH_2CH_3)_3$;

[0256] $(HOCH_2CH_2)_2NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$; 以及它们的混合物。

[0257] 可用于本发明的一些氟化氨基甲酸酯低聚物可商购获得 (如可以商品名“3M STAIN RESISTANT ADDITIVE SRC-220 (3M 防污添加剂 SRC-220)”得自 3M 公司的 20 重量% 水性含氟聚合物溶液, 以及可以商品名“PM-490”得自 3M 公司的 30% 氟化氨基甲酸酯硅烷溶液)。

[0258] 在一些实施例中, 氟化硅氧烷包含至少一种活性氟化硅烷 (如上所述) 和由如下化学式 (V) 表示的化合物的缩合产物:

[0259] $(R^6)_qM(Y^1)_{p-q} \quad V,$

[0260] 其中 M 表示化合价为 $p+q$ 的元素, 其选自由 Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、Sn 和 Zn (在一些实施例中, 选自 Ti、Zr、Si 和 Al) 组成的组; R^6 表示非可水解基团 (如可为直链或支链并且可包括环状烃类结构的 1 至 20 个碳原子的烷基、任选被一种或多种选自卤素和 C_1-C_4 烷基的取代基所取代的 C_6-C_{30} 芳基、或 C_7-C_{30} 芳烷基); 根据 M 的化合价, p 为 3 或 4; q 为 0、1 或 2; 并且 Y^1 表示可水解基团 (如烷氧基、酰氧基和卤素)。由化学式 V 表示的化合物和包含由化学式 V 表示的化合物、氟化硅烷, 以及任选其他交联剂的制剂在 (例如) 美国专利 No. 6, 716, 534 (Moore 等人) 中有所描述, 该专利的公开内容以引用的方式并入本文。

[0261] 由化学式 V 表示的化合物的代表性实例包括: 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、钛酸四甲酯、钛酸四乙酯、钛酸四异丙酯、钛酸四正丙酯、锆酸四乙酯、锆酸四异丙酯和锆酸四正丙酯。由化学式 V 表示的化合物的混合物也可用于制备氟化硅氧烷。

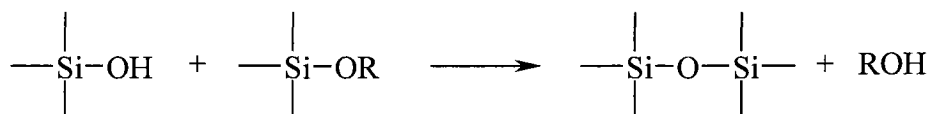
[0262] 通常将氟化硅烷溶解或分散于分散介质 (如水和 / 或有机溶剂 (如醇、酮、酯、烷烃和 / 或氟化溶剂 (如氢氟醚和 / 或氟化碳))) 中, 然后将其施加至颗粒上。所用液体介质的量应足以允许溶液或分散体大致均匀地润湿被处理的颗粒。通常, 溶液 / 分散体溶剂中氟化硅烷的浓度在约 5 重量% 至约 20 重量% 的范围内, 但也可采用超出此范围的范围。包含氟化硅烷 (如由化学式 I 表示) 的一些可用制剂被包括在美国专利 No. 6, 613, 860 (Dams

等人)中,该专利的公开内容以引用的方式并入本文。通常在约 25°C 至约 50°C 的温度范围内用氟化硅烷溶液 / 分散体处理颗粒,但也可采用超出此范围的温度。使用本领域中已知的将溶液 / 分散体施加到颗粒上的技术(例如,在容器中混合溶液 / 分散体与颗粒(在一些实施例中,在降低的压力下进行)或将溶液 / 分散体喷涂到颗粒上),可将处理溶液 / 分散体施加到颗粒上。将处理溶液 / 分散体施加到颗粒上之后,可使用本领域中已知的技术(如在烘箱中干燥颗粒)移除液体介质。通常,将约 0.1 至约 5(在一些实施例中,例如,约 0.5 至约 2)重量%的氟化硅烷添加至颗粒,但也可采用超出此范围的量。

[0263] 活性氟化硅烷和其他氟化硅氧烷前体的 Y 基团(即烷氧基、酰氧基或卤素)的水解通常会生成硅烷醇基团,这些基团可在颗粒表面(包括支撑剂)上参与缩合反应以形成氟化硅氧烷(例如根据方案 I 所述)和 / 或参与与硅烷醇基团或其他金属羟基基团的键合作用。键合作用可通过共价键(如通过缩合反应)或通过氢键来实现。水解可在(例如)存在水的情况下发生,任选在存在酸或碱(在一些实施例中,存在酸)的情况下发生。进行水解所必需的、添加到用于涂覆颗粒(如支撑剂)的包含氟化硅烷的制剂中的水可被吸附至颗粒表面,或可以存在于氟化硅烷所暴露的大气环境(如相对湿度为至少 10%、20%、30%、40%,或甚至至少 50%的大气环境)中。在将颗粒注入地层裂缝的过程中,水(如盐水)可存在于包含烃的地下地质构造中,并且可引起氟化硅烷或其他氟化硅氧烷前体上的可水解基团水解(并引起缩合以形成氟化硅氧烷)。

[0264] 方案 I

[0265]



[0266] 在中性 pH 条件下,硅烷醇基团的缩合通常在高温(如在 40°C 至 200°C 或甚至 50°C 至 100°C 的范围内)下进行。在酸性条件下,硅烷醇基团的缩合可在室温(如在约 15°C 至约 30°C 或甚至 20°C 至 25°C 的范围内)下进行。缩合反应的速率通常取决于温度和氟化硅烷的浓度(如在包含氟化硅烷的制剂中)。

[0267] 压裂包含烃的地下地质构造的技术在本领域中是已知的,如用于将支撑剂注入压裂地层中以支撑裂开的裂缝的技术。在一些方法中,以足以使地下地质构造中裂开裂缝的速率和压力将液压流体注入地下地质构造中。在高压下注入压裂流体(通常为具有特别高的粘度的流体添加剂的水)时,会超出岩石强度并使岩石裂开裂缝。本文所述的支撑剂颗粒可包括于压裂流体中。

[0268] 任选,传统的支撑剂材料也可与本文所述的处理过的颗粒(包括支撑剂)一起使用。

[0269] 以下实例进一步说明了本发明的优点和实施例,但是这些实例中提到的具体材料及其量以及其他条件和细节均不应被理解为对本发明的不当限制。除非另外指明,否则所有份数和百分比均按重量计。

[0270] 实例 1

[0271] 通过用异丙醇将 20 重量%的水性含氟聚合物溶液(以商品名“3MSTAIN RESISTANT ADDITIVE SRC-220(3M 防污添加剂 SRC-220)”得自 3M 公司, St. Paul, MN(明尼苏达州圣保罗的 3M 公司))稀释至 5%来制备 5 重量%的处理溶液。

[0272] 将约 100 克中等强度的陶瓷支撑剂（以商品名“CARBOPROP20/40”（20/40 目）得自 CarboCeramics, Irving, TX（德克萨斯州艾温的卡博陶粒有限公司））置于 500 毫升 (ml) 烧瓶中。在 25°C 下，将约 20 克处理溶液添加到包含支撑剂的烧瓶中。通过水浴将烧瓶中的内容物加热至约 50°C，并且混合约 30 分钟。混合后，在约 50°C 下用旋转蒸发器（以商品名“ROTAVAPOR”（R-124 型）得自 Brinkmann Instruments, Inc (Westbury, NY)（纽约州 Westbury 市））在降低的压力（约 50mmHg）下移除液体介质（即溶剂）。然后将处理过的支撑剂在约 70°C 下的烘箱中干燥约 3 小时。添加到支撑剂中的活性含氟聚合物的重量百分比为约 1 重量%。

[0273] 实例 2

[0274] 如实例 1 中所述制备实例 2 的处理过的支撑剂，不同的是通过用水将 20 重量%的水性含氟聚合物溶液（“3M STAIN RESISTANT ADDITIVE SRC-220（3M 防污添加剂 SRC-220）”）稀释至 5% 来制备处理溶液。添加到支撑剂中的活性含氟聚合物的重量百分比为约 1 重量%。

[0275] 实例 3

[0276] 如实例 1 中所述制备实例 3 的处理过的支撑剂，不同的是用乙醇将 10 重量%的氟化乙硅烷溶液（以商品名“3M EASY CLEAN COATING ECC-4000（3M 易清洗涂层 ECC-4000）”得自 3M 公司）稀释至 5 重量%来制备处理溶液。添加到支撑剂中的活性氟化乙硅烷的重量百分比为约 1 重量%。

[0277] 实例 4

[0278] 如实例 1 中所述制备实例 4 的处理过的支撑剂，不同的是用异丙醇将 20 重量%的水性含氟聚合物溶液（“3M STAIN RESISTANT ADDITIVE SRC-220（3M 防污添加剂 SRC-220）”）稀释至 10% 来制备处理溶液。添加到支撑剂中的活性含氟聚合物的重量百分比为约 2 重量%。

[0279] 实例 5

[0280] 如实例 1 中所述制备实例 5 的处理过的支撑剂，不同的是处理溶液为溶于乙醇的 5 重量%的 3-(N-甲基全氟丁烷亚磺酰氨基丙基)三甲氧基硅烷 $C_4F_9SO_2N(CH_3)(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 。如下描述这种材料的合成：在旋转蒸发器中去除约 626 克 (2mol) $C_4F_9SO_2N(CH_3)H$ （通常按照美国专利 No. 6, 664, 354 (Savu 等人) 的实例 1 的 A 部分中所述制备，该专利的公开内容以引用的方式并入本文）、约 432 克 (2mol) MeOH 中的 25 重量% NaOMe 和 100ml 二甘醇二甲醚的混合物以留下软固体。

[0281] 将所得固体转移到 3 升的 3 颈桨式搅拌烧瓶 (paddle-stirred flask) 中，烧瓶中有约 400ml 二甘醇二甲醚。在 50°C 下搅拌烧瓶中的内容物。将约 400 克 (2mol) $Cl(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 以较慢的流速加入烧瓶中。在约 90°C 下将该混合物加热过夜。气相色谱法显示有未完成的反应。然后将烧瓶中的内容物加热至约 120°C，并持续约 10 小时。气相色谱法显示反应基本完成。将所得的浆液冷却至约 25°C，然后滤出 NaCl。用二氯甲烷冲洗所得粉饼。单层蒸馏该混合物以在约 30°C / 1mmHg (133Pa) 下先馏出二甘醇二甲醚，然后再在约 100-120°C / 0.3mmHg (40Pa) 下馏出产物。如实例 1 所述将约 20 克所得 5% $C_4F_9SO_2N(CH_3)(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 用于处理 100 克支撑剂（“CARBOPROP 20/40”）。添加到支撑剂中的 $C_4F_9SO_2N(CH_3)(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 的重量百分比为约 1 重量%。

[0282] 实例 6

[0283] 如实例 1 中所述制备实例 6 的处理过的支撑剂,不同的是处理溶液为 10 重量%的水性含氟聚合物溶液。将约 10 克水添加到约 10 克 20 重量%的水性含氟聚合物溶液(“3M STAIN RESISTANT ADDITIVESRC-220(3M 防污添加剂 SRC-220)”)中来制备该处理溶液。添加到支撑剂中的活性含氟聚合物的重量百分比为约 2 重量%。

[0284] 实例 7

[0285] 如实例 1 中所述制备实例 7 的处理过的支撑剂,不同的是处理溶液为 EtOH 中的 5 重量%的 $[C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2]_2CHOC(O)NH(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$ 。

[0286] 如下所述制备 $[C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2]_2CHOH$ 。用约 313 克 $C_4F_9SO_2N(CH_3)H$ (1 摩尔(mol)) (通常按照美国专利 No. 6, 664, 354(Savu 等人)的实例 1 的 A 部分中所述制备,该专利的公开内容以引用的方式并入本文)、约 100 克 N, N-二甲基甲酰胺和约 40 克庚烷装填配有搅拌器、加热套、冷凝器、氮气入口、Dean-Stark 分水器和温度计的 1000ml 三颈圆底烧瓶。将混合物加热至回流,然后通过共沸蒸馏进行干燥。在氮气吹扫下,将混合物冷却至约 30°C,然后加入约 180 克甲醇钠(30%甲醇溶液;1mol)。在约 50°C 下加热该混合物约 1 小时,在抽气器产生的真空下去除甲醇。将约 65 克 1,3-二氯-2-丙醇(0.5mol)添加到烧瓶中,然后将温度升高至约 80°C 并保持此温度过夜。用去离子水(约 300ml,约 80°C)清洗所得混合物三次,然后分离出剩余的有机层,并在约 120°C 的烘箱中干燥约 1 小时。在约 150°C 至约 200°C、约 0.1 至约 0.5mmHg(13 至 67Pa)下真空蒸馏生成约 275 克产物。

[0287] 接着,如下所述制备 $[C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2]_2CHOC(O)NH(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$ 。用约 204.6 克 $[C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2]_2CHOH$ (0.3mol)和约 250 克甲基乙基酮装填配有搅拌器、加热套、冷凝器、氮气入口、Dean-Stark 分水器和温度计的 500ml 三颈圆底烧瓶。在约 100°C 下加热该混合物约 1 小时,使用 Dean-Stark 分水器移除约 50 克材料。将混合物冷却至约 30°C,加入约 74.4 克 $OCN(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$ (0.3mol)和三滴辛酸亚锡。在氮气中,于约 75°C 下加热所得混合物约 16 小时。

[0288] 添加到支撑剂中的 $[C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2]_2CHOC(O)NH(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$ 的重量百分比为约 2 重量%。

[0289] 实例 8

[0290] 如实例 1 中所述制备实例 8 的处理过的支撑剂,不同的是处理溶液为异丙醇中的 5 重量%的 MeFBSEA/ODMA/A-174/HS(CH₂)₃Si(OCH₃)₃ 的共聚物,摩尔比为 6 : 1 : 1 : 1。

[0291] 根据美国专利 No. 6, 664, 354(Savu)的实例 2 的 B 部分中的方法制备 3-N-甲基全氟丁烷亚磺酰氨基乙基丙烯酸酯(N-MeFBSEA),该专利的公开内容以引用的方式并入本文。

[0292] 如下所述制备 MeFBSEA/ODMA/A-174/HS(CH₂)₃Si(OCH₃)₃。将约 123.3 克 N-MeFBSEA、约 16.9 克十八烷基甲基丙烯酸酯(ODMA,得自 Sigma-Aldrich, St Louis, MO(密苏里州圣路易斯市的西格玛奥德里奇公司))、11.8 克甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(得自 Sigma-Aldrich(西格玛奥德里奇公司))、约 9.8 克(3-巯丙基)三甲氧基硅烷(得自 Sigma-Aldrich(西格玛奥德里奇公司))、约 1 克叔丁基过辛酸酯和约 163 克异丙醇添加到装配有高架搅拌器、热电偶和回流冷凝器的 1 升烧瓶中,让氮气流过用于添加单体的开口。添加后,为了从批料中排除氧气,可将烧瓶保持在微弱氮气正压下。将反应物加热至约 80°C。由于初始的放热效应,批料会自身加热至约 90°C。持续加热 5 小时。聚合物的固体

百分比为约 50 重量%。用异丙醇将 50 重量%的浓缩液稀释至 10 重量%的溶液用于支撑剂处理。

[0293] 按照实例 1 所述,将约 10 克处理溶液用于处理约 100 克支撑剂。添加到支撑剂中的活性含氟聚合物的重量百分比为约 1 重量%。

[0294] 使用测角计(以商品名“KRUSS G120”得自 Kruss GmbH, Hamburg, Germany(德国汉堡的克吕士公司))测量处理过的支撑剂(约 70°C 下干燥后)的接触角。虽然不想受到理论的限制,但据信,静态水和静态十六烷接触角的测量会预测出已涂覆支撑剂的表面特性。对于每个实例,将约 2 克已涂覆的支撑剂置于玻璃载片上,以进行测量。轻拍载片以在载片上形成一薄层支撑剂。如下所示,实例 1-7 中每一个的 3 次测量的平均值均提供于表 1 中。

[0295] 表 1

[0296]		静态水	静态十六烷
[0297]	实例	接触角(度)	接触角(度)
[0298]	1	126	101
[0299]	2	123	86
[0300]	3	118	80
[0301]	4	117	87
[0302]	5	120	97
[0303]	6	124	100
[0304]	7	110	84
[0305]	未处理过的支撑剂	已吸收	已吸收

[0306] 还测量了实例的吸油率和吸水率(即油渗吸率和水渗吸率)。将约 10 克处理过的支撑剂浸入约 20 克去离子水中约 1 小时。用滤纸(4 号定性滤纸;Whatman Filter Paper, Florham Park, NJ(纽约弗朗汉姆公园))滤出水。用纸巾小心地除去表面的水,然后再次称量支撑剂。然后根据浸渍到水中之前与之后的重量差值计算吸水率。如下所示,实例 1-7 的吸水率值(2 次测量的平均值)提供于表 2 中。

[0307] 表 2

[0308]	实例	吸水率(%)	吸油率(%)
[0309]	1	0.75	1.6
[0310]	2	0.9	2
[0311]	3	1.3	2.6
[0312]	4	0.55	0.8
[0313]	5	5.8	2.4
[0314]	6	1.1	1.4
[0315]	7	0	1
[0316]	8	1.5	2.5
[0317]	未处理过的支撑剂	6.5	5

[0318] 按照上述吸水率的测量方法来测定每个实例的吸油率,其中使用十四烷溶液(得自 Sigma-Aldrich(西格玛奥德里奇公司))来取代去离子水。如上所示,实例 1-8 的吸油

率值(2次测量的平均值)提供于表2中。

[0319] 比较例

[0320] 按照上面实例1-8所述测量天然(标准Ottawa)砂石(得自EMScience(Gibbstown, NJ))的吸水率,经测定为19%。没有可测量的接触角,因为液体已吸收。

[0321] 实例9

[0322] 按照实例6中所述,用10重量%的含氟化合物硅烷溶液处理标准Ottawa砂石(EM Science)。添加到支撑剂中的活性含氟聚合物的重量百分比为约2重量%。这样处理过的支撑剂(砂石)的吸水率值为1.7%。处理过的支撑剂的水接触角和油接触角分别为124和108。

[0323] 实例10

[0324] 按照实例3中所述,用含氟化合物硅烷处理标准Ottawa砂石(EMScience)。这种处理过的支撑剂(砂石)的吸水率值为5%。

[0325] 实例11

[0326] 按照实例4中所述,用处理溶液处理白色树脂涂覆的陶瓷支撑剂(以商品名“LITEPROP 175”得自BJ Services, Houston, TX(美国得克萨斯州休斯敦的BJ Services公司))。添加到支撑剂中的活性含氟聚合物的重量百分比为约2%。

[0327] 实例12

[0328] 按照实例6中所述,用处理溶液处理白色树脂涂覆的陶瓷支撑剂(“LITEPROP 175”)。添加到支撑剂中的活性含氟聚合物的重量百分比为约2%。

[0329] 实例13

[0330] 按照实例3中所述,用处理溶液处理白色树脂涂覆的陶瓷支撑剂(“LITEPROP 175”)。添加到支撑剂中的活性硅烷的重量百分比为约1%。

[0331] 实例14

[0332] 按照实例3中所述,用处理溶液处理白色树脂涂覆的陶瓷支撑剂(“LITEPROP 175”),不同的是该处理溶液通过这样制备:用氟化流体(以商品名“3M NOVEC ENGINEERED FLUID HFE-7100(3MNOVEC工程流体HFE-7100)”得自3M公司)将氟化乙硅烷(100%固体;以商品名“3M EASY CLEAN COATING ECC-1000(3M易清洗涂层ECC-1000)”得自3M公司)稀释至5%,然后添加1重量%(基于稀释溶液的总重量)的盐酸(37重量%浓度)。添加到支撑剂中的活性硅烷的重量百分比为约1%。

[0333] 实例15

[0334] 按照实例5中所述,用处理溶液处理白色树脂涂覆的陶瓷支撑剂(“LITEPROP 175”)。添加到支撑剂中的活性 $C_4F_9SO_2N(CH_3)(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 的重量百分比为1%。

[0335] 实例16

[0336] 按照实例5中所述,用处理溶液处理白色树脂涂覆的陶瓷支撑剂(“LITEPROP 175”),不同的是将1重量%盐酸(37重量%浓度)添加到处理溶液中。添加到支撑剂中的活性 $C_4F_9SO_2N(CH_3)(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 的重量百分比为约1%。

[0337] 实例17

[0338] 按照实例14所述制备实例17,不同的是未向处理溶液中添加盐酸。添加到支撑剂

中的活性硅烷的重量百分比为约 1%。

[0339] 实例 18

[0340] 按照实例 7 中所述,用处理溶液处理白色树脂涂覆的陶瓷支撑剂 (“LITEPROP 175”)。添加到支撑剂中的 $[C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2]_2CHOC(O)NH(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$ 的重量百分比为约 1%。

[0341] 实例 19

[0342] 按照实例 8 中所述,用处理溶液处理白色树脂涂覆的陶瓷支撑剂 (“LITEPROP 175”)。添加到支撑剂中的聚合物型硅烷的重量百分比为约 1%。

[0343] 实例 20

[0344] 按照实例 5 中所述,用处理溶液处理白色树脂涂覆的陶瓷支撑剂 (“LITEPROP 175”),不同的是处理溶液为 10% 的氟化氨基甲酸酯硅烷溶液 (以商品名 “PM-490” 得自 3M 公司),并且将约 20 克的处理溶液添加到约 100 克支撑剂中。

[0345] 如上所述测量比较例和实例 11-20 中处理过的支撑剂的接触角。结果列于表 3 中,如下所示。

[0346] 表 3

[0347]		静态水	静态十六烷
[0348]	<u>实例</u>	<u>接触角 (度)</u>	<u>接触角 (度)</u>
[0349]	11	126	107
[0350]	12	120	71
[0351]	13	115	94
[0352]	14	110	已吸收
[0353]	15	116	115
[0354]	16	114	110
[0355]	17	--	--
[0356]	18	115	104
[0357]	19	115	已吸收
[0358]	20	118	118

[0359] 同样如上所述测定实例 11-20 (和未处理过的白色树脂涂覆的陶瓷支撑剂 (“LITEPROP 175”)) 的吸水率和吸油率。这些结果列于如下表 4 中。

[0360] 表 4

[0361]	<u>实例</u>	静态水接触角 (度)	静态十六烷接触角 (度)
[0362]	11	0.5	4
[0363]	12	8	10
[0364]	13	0	11
[0365]	14	5	11
[0366]	15	0	5
[0367]	16	0.5	8
[0368]	17	7	9
[0369]	18	0	8

[0370]	19	6	15
[0371]	20	4	10
[0372]	未处理过的		
[0373]		25	20
[0374]	（“LITEPROP 175”）支撑剂		

[0375] 不脱离本发明的保护范围和精神的本发明的各种修改和更改对本领域内的技术人员将变得显而易见,并且应当理解本发明不得不当地限制于本文提出的示例性实施例。