

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102574796 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 11

(21) 申请号 201080046211. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 10. 07

G07D 213/20 (2006. 01)

(30) 优先权数据

12/579505 2009. 10. 15 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 04. 12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/051748 2010. 10. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02011/046796 EN 2011. 04. 21

(71) 申请人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 彭晟 A·M·雅克 C·L·凯斯珀

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

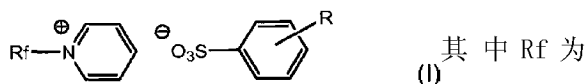
权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

氟化的阳离子表面活性剂

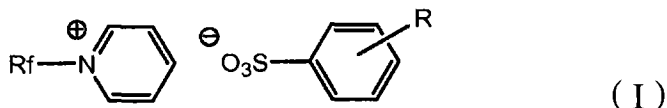
(57) 摘要

本发明公开了包含式(I)的氟化吡啶鎓阳离子化合物的组合物



R¹(CH₂CH₂)_n-, R¹为 C₇-C₂₀被至少一个链氧原子中断的全氟烷基,每个氧与两个碳原子键合, n 为 1 至 3 的整数,并且 R 为 H、C₁-C₅直链或支链的烷基、或 C₁-C₅直链或支链的烷氧基,具有用于在含水介质中降低表面张力的表面活性剂特性,并且用作发泡剂。

1. 式 (I) 的化合物



其中

Rf 为 $R^1(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-$,

R^1 为 C_7-C_{20} 被至少一个链氧原子中断的全氟烷基, 每个氧与两个碳原子键合,

n 为 1 至 3 的整数, 并且

R 为 H、 C_1-C_5 直链或支链的烷基、或 C_1-C_5 直链或支链的烷氧基。

2. 权利要求 1 的化合物, 所述化合物在按重量计 0.1% 浓度的水溶液中具有约 25mN/m 或更低的表面张力。

3. 权利要求 1 的化合物, 还包含液体或溶剂, 所述液体或溶剂选自水、盐水溶液、KCl 溶液、HCl 溶液、烃、卤化碳、钻井液、井液、用于地下地层的液体处理流和用于地下地层的气体处理流。

4. 权利要求 3 的组合物, 其中所述式 (I) 的化合物以按重量计 0.001% 至 50% 的浓度范围存在。

5. 权利要求 1 的化合物, 所述化合物为泡沫的形式。

6. 改变含水介质或溶剂介质的表面效果的方法, 所述方法包括使所述介质与如权利要求 1 所述的式 (I) 的化合物接触。

7. 权利要求 6 方法, 其中所述介质选自水、盐水溶液、KCl 溶液、HCl 溶液、钻井液、井液、用于地下地层和井孔区域的液体处理流或气体处理流、烃、卤化碳体系、涂料组合物、胶乳、聚合物、地板涂饰剂、地板抛光剂、灭火剂、油墨、乳化剂、发泡剂、剥离剂、拒斥剂、流动改性剂、薄膜蒸发抑制剂、润湿剂、渗透剂、清洁剂、研磨剂、电镀剂、腐蚀抑制剂、蚀刻剂溶液、焊接剂、分散助剂、微生物剂、制浆助剂、漂洗助剂、抛光剂、个人护理组合物、干燥剂、抗静电剂和粘合剂。

8. 权利要求 6 的方法, 其中所述表面效果选自降低所述表面张力、润湿性、渗透性、铺展性、找平性、流动性、乳化性、分散性、拒斥性、剥离性、润滑性、蚀刻性、粘结性和稳定性。

9. 权利要求 6 的方法, 其中将式 (I) 的化合物加入到介质中, 所述介质将与含烃的地下地层接触, 并且其中所述介质选自水、盐水溶液、KCl 溶液、HCl 溶液、烃、卤化碳、钻井液、井液、增产流体、以及用于地下地层和井孔区域的液体处理流或气体处理流。

10. 权利要求 9 的方法, 其中所述式 (I) 的化合物以按重量计约 0.001% 至约 50% 的浓度存在于所述介质中。

氟化的阳离子表面活性剂

发明领域

[0001] 本发明涉及氟化吡啶鎓阳离子化合物，其用作在含水介质或溶剂介质中降低表面张力的表面活性剂或发泡剂。

[0002] 发明背景

[0003] 氟化的阳离子化合物如全氟烷基季铵衍生物是本领域已知的，其具有饱和的全氟烷基末端链。例如，公开于美国专利 4, 836, 958 中的氟化的阳离子化合物包含具有至多 18 个碳原子的此类全氟烷基末端链基团。可商购获得的氟化吡啶鎓阳离子表面活性剂通常包含至少 8 个或更多个碳的饱和的全氟烷基末端链。本领域的技术人员认为，更短的全氟烷基链或一条被非氟化原子中断的链由于单个的全氟烷基链不能保持平行的构型而将具有下降的性能。

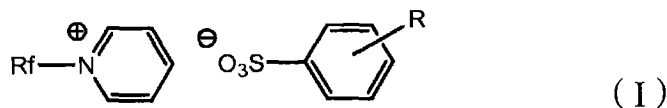
[0004] 因此，希望提供具有中断的氟化链的氟化表面活性剂，同时相比于包含更长连续的完全氟化的全氟化链的那些氟化表面活性剂，仍能提供相同的或甚至更好的表面特性。

[0005] 在本发明中已发现，具有链被氧中断的氟化末端的氟化吡啶鎓阳离子表面活性剂在各种各样的应用中提供期望的表面效果，并尤其可用于油田和气田应用。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明包括式 (I) 的化合物

[0008]



[0009] 其中，

[0010] Rf 为 $R^1(CH_2CH_2)_n-$,

[0011] R^1 为 C_7-C_{20} 被至少一个链氧原子中断的全氟烷基，每个氧与两个碳原子键合，

[0012] n 为 1 至 3 的整数，并且

[0013] R 为 H、 C_1-C_5 直链或支链的烷基、或 C_1 至 C_5 直链或支链的烷氧基。

[0014] 本发明还包含改变含水介质或溶剂介质表面效果的方法，所述方法包括使所述介质与如上所述式 (I) 的化合物接触。

[0015] 发明详述

[0016] 如本文所用，术语“表面活性剂”是指表面活性试剂，其是指即使在低浓度下，通过在界面上选择性地吸附来有效地降低包含所述表面活性剂的介质的表面张力的物质。表面活性剂可为纯的化合物或同系物或不同化合物的混合物。

[0017] 如本文所用的术语“钻井液”是指在钻孔操作之前或期间被加入到井中或被加入到穿透包含烃或气体的地下区域的井孔中的那些流体。实施例可包括水、盐水、溶剂、烃、表面活性剂、油、煤油、压裂液、增产流体、油基钻井泥浆、粘土稳定剂、处理流体、以及它们的混合物。

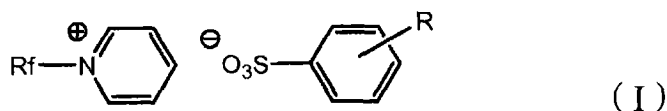
[0018] 如本文所用的术语“井液”是指在井或穿透包含烃或气体的地下区域的井孔中出现或被加入到井中或被加入到穿透包含烃或气体的地下区域的井孔中的那些流体。实施例

可包括钻井液、水、盐水、溶剂、烃、表面活性剂、油、煤油、压裂液、增产流体、油基钻井泥浆、粘土稳定剂、处理流体、以及它们的混合物。

[0019] 如本文所用的术语“液体处理流或气体处理流”是指在提取所述烃或气体的操作中被注入到穿透包含烃或气体的地下区域的井中，或注入到井孔区域的液体组合物或气体组合物、或它们的组合。实施例可包括蒸汽、钻井液、井液、增产流体、水、盐水、溶剂、烃、表面活性剂、压裂液、油基钻井泥浆、粘土稳定剂、处理流体、以及它们的混合物。

[0020] 本发明包含式 (I) 的氟化吡啶鎓阳离子化合物

[0021]



[0022] 其中，

[0023] Rf 为 $R^1(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-$ ，

[0024] R^1 为 C_7 至 C_{20} 被至少一个链氧原子中断的全氟烷基，每个氧与两个碳原子键合，

[0025] n 为 1 至 3 的整数，并且

[0026] R 为 H、 C_1 - C_5 直链或支链的烷基，或 C_1 - C_5 直链或支链的烷氧基。

[0027] 所述全氟烷基包含至少一个氧原子，但可包含 1 至 19 个氧原子。每个氧原子被链接在两个碳原子之间。

[0028] 式 (I) 的优选化合物为其中 n 为 1 或 2 的那些。还优选的是其中所述全氟烷基包含 1 至 15 个氧原子，更优选地 1 至 10 个氧原子，并且更优选地 1 至 5 个氧原子，并且甚至更优选地 1 至 3 个氧原子的那些。式 (I) 的其它优选实施方案为其中 R 为氢、甲基、乙基、甲氧基或乙氧基的那些。

[0029] 式 (I) 的化合物通过吡啶与氟化碘化物的反应，随后通过所得产物与芳基磺酸，通常在诸如醇的溶剂中反应来制备。此类制备的一个实例如下所详述。氟化碘化物，如化合物 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ ，通过使氟化醚碘化物如 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{I}$ 与乙烯反应来制备。然后在氮气下，使所得产物 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 与吡啶接触。使反应在 80°C 下回流多个小时，例如 20 小时。使用常规的技术分离产品。然后在惰性气体如氮气下，将通常在醇溶剂中的上述产物 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_5)\text{I}^-$ 与芳基磺酸溶液如对甲苯磺酸的醇溶液接触，同时加热至约 60°C 。保持所述温度多个小时，例如 80 小时，直至不再可通过 GC 在馏出液中检测到 CH_3I ，同时定期地加入附加的醇以补充蒸馏出的溶剂。然后将所述醇蒸发掉以产生如 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_5)\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 的产品，所述产品由 NMR 表征。然后所得产物通常被溶解于甲醇中以获得 50% 的溶液，并用 3.5% 的 NaOH 水溶液中和至 5.5 ± 0.5 的 pH。

[0030] 包含式 (I) 的氟化吡啶鎓阳离子化合物的表面活性剂适用于许多应用，如涂料、油田 / 气田、消防、聚合、表面处理和防护、农业、纺织物、地毯、诸如地板、石材、瓷砖的硬质表面处理和防护、光电材料和适用于机动车、除草剂、印刷、造纸和皮革工业。

[0031] 在本发明的一个实施方案中，式 (I) 的化合物用作表面活性剂以影响含水介质或溶剂介质的表面张力或其它表面特性。适宜的介质包括水、涂料组合物、胶乳、聚合物、地板涂饰剂、灭火剂、油墨、乳化剂、发泡剂、隔离剂、拒斥剂、流动改性剂、薄膜蒸发抑制剂、润湿剂、渗透剂、清洁剂、研磨剂、电镀剂、腐蚀抑制剂、蚀刻剂溶液、焊接剂、分散助剂、微生物

剂、制浆助剂、漂洗助剂、抛光剂、个人护理组合物、干燥剂、抗静电剂、地板蜡或粘合剂。该实施方案可用来影响介质或介质涂覆于其上的基质的表面张力和其它表面特性。使用本发明的化合物可改变的表面行为类型包括例如润湿、渗透、铺展、找平、流动、乳化、分散、拒斥、剥离、润滑、蚀刻、粘合和稳定。

[0032] 上述式 (I) 的氟化吡啶鎓阳离子化合物适于用作表面活性剂以降低界面张力。在所述表面活性剂的浓度按重量计小于约 0.5% 下, 在介质中所得的表面张力值小于约 25 毫牛顿 / 米, 优选地小于约 20 毫牛顿 / 米, 更优选地小于约 19 毫牛顿 / 米。通常此类降低的表面张力以按重量计小于约 0.2%, 或按重量计小于约 0.1% 的浓度获得。所述表面活性剂的特征在于, 在低浓度下, 通过选择性地吸附在界面上来有效降低由表面活性剂的两亲特性所决定的表面张力。术语“两亲”是指可吸引两种不同类型的介质。表面活性剂通常包含水溶性亲水部分和水不溶性疏水部分。

[0033] 本发明还包含改变含水介质或溶剂介质表面效果的方法, 所述方法包括使介质与式 (I) 的化合物接触。一种此类表面效果通过使介质与式 (I) 的氟化吡啶鎓阳离子化合物接触来降低介质的表面张力。其它表面行为改变的实例包括下列特性的改善: 表面张力、润湿、渗透、铺展、找平、流动、乳化、液体中分散体的稳定、拒斥、释放、润滑、蚀刻和粘合。多种介质中的任意一种均适用于本发明的方法。通常所述介质为含水液体或如上文详述的溶剂。

[0034] 其中需要低表面张力的此类应用实例包括分别用于下列材料的涂料组合物以及水性和非水性清洁产品: 玻璃、木材、金属、砖块、混凝土、水泥、天然和合成石材、瓷砖、合成地面材料、层压板、纸材、纺织材料、油毡和其它塑料、树脂、天然和合成橡胶、纤维和织物以及涂料; 聚合物; 以及用于地板、家具、鞋子、油墨和机动车护理的蜡、涂饰剂、找平剂和光泽剂。润湿剂应用包括用于包含除草剂、杀真菌剂、除杂草剂、激素生长调节剂、驱虫剂、杀昆虫剂、杀菌剂、除菌剂、杀线虫剂、杀微生物剂、落叶剂或肥料、治疗剂、抗微生物剂、含氟化合物血液代用剂、纺织物处理溶液和纤维纺丝油剂的组合物的润湿剂。个人护理产品形式的应用包括洗发剂、调理剂、清洗液、皮肤美容产品(如治疗性或防护性霜膏和洗剂, 拒油性和拒水性化妆粉、除臭剂和止汗剂)、指 / 趾甲油、唇膏和牙膏。其它应用包括织物护理产品(如衣服、地毯和家具被覆材料的污渍预处理剂和 / 或污渍移除剂)和衣物洗涤剂。其它应用包括漂洗助剂(用于汽车洗涤以及用于自动洗碗机)、油井处理剂(包括钻探泥浆和改善三次油井采油的添加剂)、极压润滑剂、改善渗透时间的润滑切削油、墨水、印刷油墨、照相显影溶液、用于扑灭森林火灾的乳液、干粉灭火剂、气溶胶型灭火剂、形成凝胶以固化或包封医药废物的增稠剂、光致抗蚀剂、显影剂、清洁溶液、蚀刻组合物、显影剂、抛光剂以及半导体和电子器件制造、加工和处理中的阻焊油墨。可将式 (I) 的表面活性剂掺入到用作玻璃表面和胶片防雾剂的产品中, 掺入到用作磁带、唱片、软盘、磁盘驱动器、橡胶组合物、PVC、聚酯薄膜和胶片抗静电剂的产品中, 以及掺入到用作光学元件(如玻璃、塑料或陶瓷)表面处理剂的产品中。其它应用为下列形式: 乳化剂、发泡剂、剥离剂、拒斥剂、流动改性剂、薄膜蒸发抑制剂、润湿剂、渗透剂、清洁剂、研磨剂、电镀剂、腐蚀抑制剂、焊接剂、分散助剂、微生物剂、制浆助剂、漂洗助剂、抛光剂、干燥剂、防静电剂、抗粘连剂、粘合剂和油田化学品。

[0035] 适宜的介质包括涂料组合物、胶乳、聚合物、地板涂饰剂、灭火剂、水、盐水溶液、油

墨、乳化剂、发泡剂、剥离剂、拒斥剂、流动改性剂、薄膜蒸发抑制剂、润湿剂、渗透剂、清洁剂、研磨剂、电镀剂、腐蚀抑制剂、蚀刻剂溶液、焊接剂、分散助剂、微生物剂、制浆助剂、漂洗助剂、抛光剂、个人护理组合物、干燥剂、抗静电剂、地板蜡或粘合剂。

[0036] 在本发明另一个实施方案中,本发明的化合物可用于气田和油田应用。本文的烃为气体或为油状产品,它们从地下区域产生或恢复。钻出且形成井或井孔以贯穿此类包含烃的地下区域。本发明的表面活性剂组合物用来改变和改善可润湿性和表面状况,如井孔周围地下地层的表面张力,并还可用来改善渗透性和流量以增强油井或气井的恢复和产量。

[0037] 式(I)的化合物对于油田和气田应用充当表面活性剂或发泡剂。通常被用于含水介质的式(I)的化合物被用作表面活性剂或发泡流体,所述含水介质选自水、盐水溶液、KCl溶液、HCl溶液、烃、卤化碳、钻井液、井内流体、液体处理流、气体处理流、以及它们的混合物。式(I)的化合物可用作钻井液、井内流体和其它用于地下地层的处理流体的添加剂,以通过改变在此类操作中使用或遇到的流体、油、缩合物和泥浆的表面张力、可润湿性、或粘度增强气态或油的回收。所述表面活性剂可用于起泡的多孔岩石或地下地层的泥土介质,或用于其它已知的井或井孔的处理。

[0038] 本发明提供表面活性剂或起泡流体,其包含式(I)的氟化吡啶鎓阳离子化合物和介质,其中式(I)的氟化吡啶鎓阳离子化合物以按重量计约0.001%至约50%,优选约0.01%至约30%,并且更优选约0.05%至约20%的浓度范围存在。

[0039] 本发明还包含使被引入到穿透含烃的地下区域的井孔中的钻井流体起泡的方法,所述方法包括以下步骤:1)提供本发明式(I)的化合物,和2)用压缩空气或惰性气体接触所述化合物以生成发泡的流体。

[0040] 本发明还包含在含烃地下地层内降低表面张力的方法,所述方法包括向介质中加入如上所述式(I)的化合物,所述介质为与地下地层接触的载体。接触的一种方法为将载体或介质注射到地下地层中,例如通过使用井眼、井或井孔。将式(I)的化合物加入到诸如流体或气体的载体或介质中,所述载体或介质将在从地层中移除油或气的操作期间与地下地层接触。当从地层提取烃时,实例包括钻井液、井液、增产液、液体处理流、气体处理流、分馏流体、粘土稳定剂或其它所用的液体或气体。本发明的化合物可被用于各种流体前置液的注射的一种或多种预处理阶段,或用于基质或增产活动;用于各种载体流体的主要阶段,或用于浸泡地层一段时间;或用于置换操作的后处理阶段,以获得包含所述表面活性剂组合物的流体更好的处置。本发明的化合物以液体、乳液、分散体或发泡剂的形式使用。

[0041] 发泡是本发明的表面活性剂期望的性能,所述表面活性剂被用作对于钻井液、井液和在油田和/或气田应用中的其它流体的添加剂,以增加产量和恢复。在钻孔或钻井处理过程期间,含水的或溶剂型钻井液、井液、液体处理流或气体处理流、或包含本发明泡沫化合物的其它载体组合物,并因此提供增加产量和恢复的优点。表面活性剂和发泡特性的此类优点的实例包括有助于从钻井围绕着钻头和井孔处理区域移除细粉,以及调节其中流体接触的围绕着钻头和井孔处理区域的渗透性和可润湿性。本发明表面活性剂的加入促进油井/气井钻井液和处理流体的发泡特性。如果这些细粉没有被有效地移除,这些细粉会导致对钻头头部的损伤,花费时间和金钱来替换或修复。此外,本发明的表面活性剂用来降低烃的粘度以使得更容易地提取。

[0042] 用如上文所定义的本发明的氟化吡啶鎓阳离子表面活性剂与包含烃的地下地层接触的另一个优点提供了用于在从地下地层提取烃的操作期间增加产量的方法。本发明的含氟表面活性剂化合物用作增产流体添加剂以用于增产活动,如水力压裂和酸化处理。在这些情况下,本发明稳定的泡沫改善增产流体在地层表面(岩石)的润湿以允许井孔区域更深的渗透和更好的增产。这些添加剂的低表面张力使得所述增产流体更有效并易于从井内恢复。因此,井将能够更有效地生产气和油。

[0043] 本发明的表面活性剂化合物还可用作助剂以防止并补救在井和井孔区域的水封或凝液封。已知的是,水可在接近油井或气井的井孔积聚,并通过降低油或气的相对渗透性降低产量,这被称为水封。此外,液体烃还可在气井井孔区域附近或远处积聚并导致产量下降,这被称为凝液封。本发明的化合物可用来帮助移除至少一部分在水封或凝液封中此类液体的积聚,或用于减少或防止在此类堵塞中液体积聚的形成。本发明的氟化吡啶鎓阳离子表面活性剂可在用于地下地层的钻井液、井液和处理流体中用作表面活性剂添加剂以通过其表面活性特性改变可润湿性和渗透性。例如此类表面活性剂被用于地下地层的多孔岩石介质内,并可导致压力变化或作为泡沫可堵塞气体排出通道并导致油/气体恢复的增加。

[0044] 本发明的化合物在使用包含被氧中断的完全氟化的全氟烷基链表面活性剂获得的所期望的表面效果上提供优点。因此,本发明的组合物优于包含更长链全氟烷基或各自没有被氧中断的全氟烷基同系物的混合物的表面活性剂,同时提供等同的或优异的性能。

[0045] 材料和测试方法

[0046] 下列材料和测试方法用于本文实施例中。

[0047] 化合物 1

[0048] 将四氟乙烯(180g)引入到加入有 $C_3F_7OCF_2CF_2I$ (600g) 的高压釜中,并且将反应器在 $230^{\circ}C$ 下加热 2 小时。将同样的反应重复两次。所述产物基于原料的回收通过真空蒸馏混合并分离以提供 $C_3F_7OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2I$ (234g, 18%), 沸点 $89 \sim 94^{\circ}C$, 在 60mmHg (79.98×10^2 帕斯卡)。所述产物特征在于以下的 NMR:

[0049] ^{19}F NMR (300MHz, $CO(CD_3)_2$): $-65.33 \sim -65.45$ (2F, m), -82.72 (3F, t, $J = 7.2$ Hz), $-84.08 \sim 84.21$ (2F, m), $-85.37 \sim 85.47$ (2F, m), $-114.60 \sim 114.75$ (2F, m), $-121.96 \sim 122.18$ (2F, m), -123.19 (2F, s), $-126.43 \sim -126.55$ (2F, m), -131.09 (2F, s); 并具有以下质量: MS: 613 ($M^+ + 1$)。

[0050] 将乙烯(41.0g, 1.46mol)引入到加入有 $C_3F_7OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2I$ (500g, 0.82mol) 的高压釜中。然后将反应器在 $220^{\circ}C$ 下加热 12 小时。将产品 $C_3F_7OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2CH_2I$ 通过真空蒸馏(311.53g, 在 13 托下沸点 $95 \sim 97^{\circ}C$, 60% 收率)纯化至大于 99% 纯度。所述产物特征在于以下的 NMR:

[0051] 1H NMR ($CDCl_3$, 400MHz) δ 3.24 (2H, t-t, $J_1 = 8.3$ Hz, $J_2 = 2.0$ Hz), 2.78 ~ 2.63 (2H, m)。

[0052] ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 376MHz) δ -82.51 (3F, t, $J = 7.2$ Hz), $-83.92 \sim -84.07$ (2F, m), $-85.19 \sim -85.34$ (2F, m), $-115.75 \sim -115.97$ (2F, m), $-122.56 \sim -122.82$ (2F, m), $-123.06 \sim -123.30$ (2F, m), $-124.16 \sim -124.36$ (2F, m), $-126.29 \sim 126.46$ (2F, m), $-130.93 \sim -130.96$ (2F, m); 并具有质量: MS (PCI): 640 (M^+)。

[0053] 测试方法 1:表面张力的测量

[0054] 制备原液以用于要分析的最高浓度的含氟表面活性剂。溶液的浓度以活性成分百分比、重量百分比、或氟含量表示。该原液取决于其中正在测量表面张力的期望的油田应用,在去离子水、2% KCl 水溶液、或 15% HCl 水溶液中制备。将原液搅拌过夜(大约 12 小时)以确保完全混合。用于分析的含氟表面活性剂的附加浓度通过根据公式 $M_i V_i = M_f V_f$ 稀释所述原液制得,其中 M_i 为原液的浓度, M_f 为最终溶液的浓度, V_f 为所述样品的最终体积,并且 V_i 是为了配制所述最终样品所需的原液的体积。将浓度稀释液样品充分振荡然后留下静置 30 分钟。然后将这些样品混合并倒入到小容器中。因为它们模仿向下泵送至井孔中的增产流体类型,所以 2% KCl 和 15% HCl 的溶液通常被用于油田应用的表面张力的测量。所述 2% KCl 溶液类似于用来水力地使井破裂的压裂液盐度。所述 15% HCl 溶液模仿用来帮助溶解在井中的地层岩石的酸化的增产处理流体。根据设备的说明书,使用 Kruess 张力计(K11 2.501 型)测量表面张力。使用 Wilhelmy 板法。将已知周长的竖式板连接到天平上,并且测量由于润湿而产生的力。每个稀释液进行 10 个平行测定,并使用以下机器设置:

[0055] 方法:平板方法 SFT

[0056] 间隔:1.0s

[0057] 湿长:40.2mm

[0058] 读数限值:10

[0059] 最小标准偏差:2 达因 / 厘米

[0060] 重力加速度 (Gr. Acc):9.80665m/s²

[0061] 较低的表面张力显示出优异的性能。

[0062] 测试方法 2:发泡性

[0063] 用来评定用于油田应用的氟表面活性剂发泡的测试方法为氮鼓泡发泡试验。首先,制备测试底液的原液。这些溶液为去离子水、2% KCl 和 15% HCl。制备 20mL 所期望的测试底液中具有 0.1% 含氟表面活性剂活性成分样品,并且搅拌过夜以确保完全混合。然后将样品溶液加入到 100mL 带刻度的量筒(玻璃)中。然后将氮气鼓泡通过所述溶液,以在 20-30 秒内填充所述量筒的速率产生泡沫。使用多孔玻璃管将氮气鼓泡通过所述溶液。当泡沫达到量筒顶部时,关闭氮气并且启动定时器。以 mL 为单位测定 30 秒、5 分钟、10 分钟和 15 分钟后泡沫和液体的高度。至多 10mL 的泡沫高度差在该方法的变化范围之内。还记录泡沫质量和持久度的观察数据。对于每个测试样品至少重复进行三次。

[0064] 使用该氮气鼓泡发泡测试,作为样品产生的泡沫量和泡沫持久性的指示。持续较长时间的更高的泡沫高度显示出优异的性能。

实施例**[0065] 实施例 1**

[0066] 在氮气下,在 100mL 的三颈圆底烧瓶中加入 $C_3F_7O(CF_2CF_2)_3CH_2CH_2I$ (50.0g, 0.0781mol) 和吡啶 (39.1g, 0.495mol)。使反应在 80°C 下回流 20 小时。在砂芯漏斗中分离淡黄色固体产物 (52.9g, 94%) 之前,将反应混合物冷却至室温。产物用乙酸乙酯 (3×100mL) 洗涤,并在真空下干燥过夜。产物 $C_3F_7O(CF_2CF_2)_3CH_2CH_2N^+(C_5H_5)^+I^-$ 特征在于:

m. p. :168-175°C ;

[0067] ^1H NMR(CDCl_3 ,400MHz) δ 9.58(2H, d, J = 5.9Hz),8.55(1H, t, J = 7.8Hz), 8.14(2H, t, J = 7.1Hz),5.53(2H, t, J = 6.0Hz),3.16(2H, t-t, J1 = 18.6Hz, J2 = 5.4Hz)

[0068] ^{19}F NMR(CDCl_3 ,376MHz) δ -81.70(3F, t, J = 7.3Hz), -83.30 ~ -83.47(2F, m), -84.55 ~ -84.70(2F, m), -112.78 ~ -113.03(2F, m), -121.95 ~ -122.24(2F, m), -122.58 ~ -122.84(2F, m), -123.29 ~ -123.55(2F, m), -125.70 ~ 125.92(2F, m), -130.18 ~ -130.32(2F, m)

[0069] 在氮气下,在配备有蒸馏柱的100mL三颈圆底烧瓶中加入 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_5)\text{I}^-$ (20.0g,0.0278mol) 和 甲醇 (11.6g,0.363mol) 并加热至 60°C。将对甲苯磺酸 (6.18g,0.0325mol) 的 甲醇 (5.9g,0.184mol) 溶液滴加到反应烧瓶中。在 80 小时内将反应加热至 60°C (当 CH_3I 在馏出液中能够不再通过 GC 而检测到时),同时定期加入附加甲醇以补充蒸馏出的溶剂。然后将甲醇蒸发掉以产生呈黄色固体状 (21.58g, 100%) 的产物 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_5)\rho-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 。然后将所述产物溶解于甲醇中以获得 50% 溶液,并且用 3.5% NaOH 水溶液中中和至 5.5±0.5 的 pH。所述产物特征在于:

[0070] ^1H NMR(CDCl_3 ,400MHz) δ 9.30(2H, d, J = 5.8Hz),8.34(1H, t, J = 8.0Hz), 7.95(2H, t, J = 7.1Hz),7.67(2H, d, J = 8.1Hz),7.11(2H, d, J = 8.1Hz),5.87(1H, NH, s), 5.27(2H, t, J = 6.2Hz),2.94(2H, t-t, J1 = 18.7Hz, J2 = 6.1Hz)

[0071] ^{19}F NMR(CDCl_3 ,376MHz) δ -81.84(3F, t, J = 7.3Hz), -83.44 ~ -83.62(2F, m), -84.66 ~ -84.83(2F, m), -113.40 ~ -113.64(2F, m), -122.17 ~ -122.46(2F, m), -122.77 ~ -123.00(2F, m), -123.64 ~ -123.85(2F, m), -125.88 ~ 126.08(2F, m), -130.35 ~ -130.40(2F, m)

[0072] 使用测试方法 1 和 2 测定所述产品的表面张力和发泡性。结果示于表 1 和 6 中。

[0073] 比较实施例 A

[0074] 实施例 1 的方法使用式 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 。所得产物 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_5)\rho-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 使用测试方法 1 和 2 测定表面张力和发泡性。结果示于表 1 和 6 中。

[0075] 比较实施例 B

[0076] 利用式 $\text{C}_6\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 作为原料来使用实施例 1 的方法。所得产物 $\text{C}_6\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_5)\rho-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 使用测试方法 1 和 2 测定表面张力和发泡性。结果示于表 1 和 6 中。

[0077] 表 1:去离子水中的表面张力 (达因 / 厘米)

[0078]

实施例 *	0%	0.001%	0.01%	0.1%	0.5%
1	72.5	49.7	20.6	15.7	15.5
比较实施例 A	72.8	62.5	31.0	17.0	16.9
比较实施例 B	72.7	72.2	59.3	26.5	16.9

[0079] * 将实施例按基于甲醇中添加剂固体的重量计加入到去离子水中;标准偏差小于 1 达因 / 厘米;温度 23°C

[0080] 表 2:在 2% KCl 水溶液中的表面张力 (达因 / 厘米)

[0081]

实施例*	0%	0.001%	0.01%	0.1%	0.5%
1	74.0	22.7	18.8	16.0	15.6
比较实施例 A	74.3	41.1	20.3	18.1	17.0
比较实施例 B	74.3	65.9	51.4	27.5	18.8

[0082] * 将实施例按基于甲醇中添加剂固体的重量计加入到 2% KCl 水溶液中

[0083] * 标准偏差 < 1 达因 / 厘米

[0084] * 温度 23°C

[0085] 表 3: 在 15% HCl 水溶液中的表面张力 (达因 / 厘米)

[0086]

实施例*	0%	0.001%	0.01%	0.1%	0.5%
1	71.7	21.8	17.8	17.0	16.4
比较实施例 A	72.2	39.4	19.9	19.3	19.0
比较实施例 B	72.8	63.7	47.8	26.8	22.8

[0087] * 将实施例按基于甲醇中添加剂固体的重量计加入到 15% HCl 水溶液中; 标准偏差 < 1 达因 / 厘米; 温度 23°C

[0088] 去离子水、2% KCl 水溶液和 15% HCl 水溶液的正常表面张力为约 72 达因 / 厘米 (示于表 1 至 3 中, 为 0.000%)。当本发明的含氟表面活性剂以特定的比率加入时, 每种水溶液的表面张力显著地降低。更高的含量获得更好的性能。根据测试的结果, 由本发明实施例 1 对比较实施例 A 和 B 发现优异的表面张力下降。

[0089] 表 4: 在去离子水中的发泡性

[0090]

实施例*	泡沫体积 (mL)				
	初始	t=30 秒	t=5 分钟	t=10 分钟	t=15 分钟
1	97	96	81	71	66
比较实施例 A	108	105	98	92	86
比较实施例 B	98	13	7	2	0

[0091] * 将实施例按基于甲醇中添加剂固体的重量计加入到去离子水中以制备 100mL 0.1% 的溶液

[0092] 表 5: 在 2% KCl 水溶液中的发泡性

[0093]

实施例*	泡沫体积 (mL)				
	初始	t=30 秒	t=5 分钟	t=10 分钟	t=15 分钟
1	101	96	81	66	61
比较实施例 A	100	97	96	91	86
比较实施例 B	104	44	4	3	3

[0094] * 将实施例按基于甲醇中添加剂固体的重量计加入到 2% KCl 水溶液中以制备 100mL 0.1% 的溶液

[0095] 表 6 : 在 15% HCl 水溶液中的发泡性

[0096]

实施例*	泡沫体积 (mL)				
	初始	t=30 秒	t=5 分钟	t=10 分钟	t=15 分钟
1	93	81	76	71	71
比较实施例 A	99	97	91	86	81
比较实施例 B	118	103	48	42	19

[0097] * 将实施例按基于甲醇中添加剂固体的重量计加入到 15% HCl 水溶液中以制备 100mL 0.1% 的溶液

[0098] 本发明的实施例 1 相对于比较实施例 A 显示出优异的初始性能和随着时间流逝大致等同的性能。实施例 1 相对于随着时间流逝不能维持泡沫的比较实施例 B 显示出优异的性能。