



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101589076 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 23

(21) 申请号 200880002664. 4

(22) 申请日 2008. 01. 18

(30) 优先权数据

61/007, 894 2007. 01. 19 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 07. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/051409 2008. 01. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02008/089391 EN 2008. 07. 24

(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 帕特里西亚·M·萨武

迈克尔·J·西尔阿科斯基

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 郇春艳 樊卫民

(51) Int. Cl.

C08F 220/68 (2006. 01)

C08F 220/24 (2006. 01)

C08L 33/16 (2006. 01)

C09K 8/38 (2006. 01)

C09K 8/584 (2006. 01)

C09K 8/70 (2006. 01)

C09K 8/94 (2006. 01)

C09K 8/518 (2006. 01)

C09K 8/536 (2006. 01)

C09K 8/60 (2006. 01)

A61D 1/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CA 2122695 A1, 1994. 11. 06, 实施例 3, 第 7,
8 页.

CN 01817455 A, 2004. 09. 22, 全文.

审查员 周芳宇

权利要求书 3 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

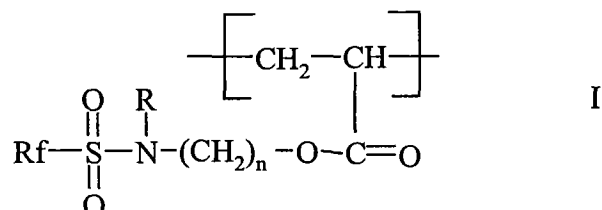
氟化表面活性剂及其使用方法

(57) 摘要

一种组合物, 包含重均分子量为至少 100, 000 克每摩尔的非离子氟化聚合物型表面活性剂, 所述非离子氟化聚合物型表面活性剂包含: 独立地由式 I 表示的二价单元; 基于所述非离子氟化聚合物型表面活性剂的总重量, 其含量在 30 重量% 至 65 重量% 的范围内; 和独立地由式 II 表示的二价单元; 基于所述非离子氟化聚合物型表面活性剂的总重量, 其含量在 35 重量% 至重量 70% 的范围内。R_f 为具有 3 至 4 个碳原子的全氟烷基; R 和 R² 各自独立地为氢或 1 至 4 个碳原子的烷基; R¹ 为 16 至 24 个碳原子的烷基; 并且 n 为 2 至 11 的整数。本发明还公开了包含所述非离子氟化聚合物型表面活性剂和液态烃的泡沫及其制备和使用方法。

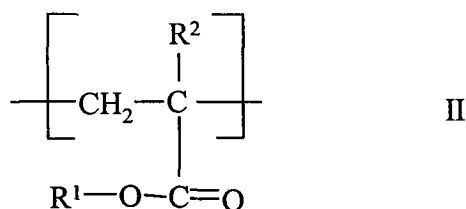
1. 一种非离子氟化聚合物型表面活性剂,其重均分子量为至少 100,000 克每摩尔,所述非离子氟化聚合物型表面活性剂包含:

独立地由式 I 表示的二价单元:



基于所述非离子氟化聚合物型表面活性剂的总重量,其含量在 30 重量%至 65 重量%的范围内;和

独立地由式 II 表示的二价单元:



基于所述非离子氟化聚合物型表面活性剂的总重量,其含量在 35 重量%至 70 重量%的范围内;

其中

R_f 为具有 3 至 4 个碳原子的全氟烷基;

R 和 R^2 各自独立地为氢或 1 至 4 个碳原子的烷基;

R^1 为 16 至 24 个碳原子的烷基;并且

n 为 2 至 11 的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的非离子氟化聚合物型表面活性剂,其中基于所述非离子氟化聚合物型表面活性剂的总重量,由式 I 表示的二价单元的含量在 45 重量%至 55 重量%的范围内。

3. 根据权利要求 1 所述的非离子氟化聚合物型表面活性剂,其中 R^1 为 18 至 22 个碳原子的烷基。

4. 一种组合物,包含根据前述任一项权利要求所述的非离子氟化聚合物型表面活性剂和液态烃。

5. 根据权利要求 4 所述的组合物,其中所述液态烃包含煤油、柴油、汽油、戊烷、己烷、庚烷、矿物油或环烷属烃中的至少一种。

6. 根据权利要求 4 所述的组合物,其中基于所述组合物的总重量,所述非离子氟化聚合物型表面活性剂的含量在 0.1 重量%至 5 重量%的范围内。

7. 根据权利要求 4 所述的组合物,其中所述组合物为泡沫。

8. 根据权利要求 7 所述的组合物,其中所述非离子氟化聚合物型表面活性剂在煤油中的 1 重量%溶液在 25℃下的泡沫半衰期为至少 30 分钟。

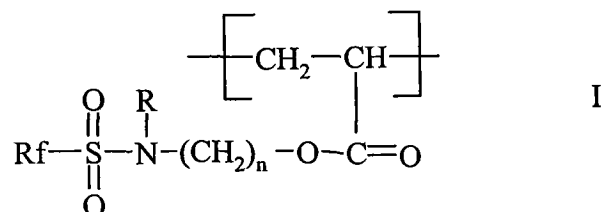
9. 根据权利要求 7 所述的组合物,还包含多个支撑剂颗粒。

10. 根据权利要求 7 所述的组合物,还包含至少一种胶凝剂。

11. 一种制备包含液态烃的泡沫的方法,所述方法包括:

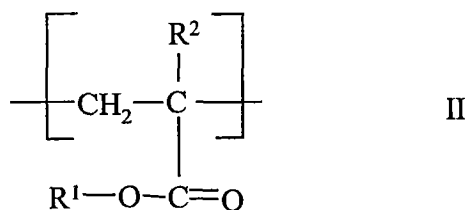
提供组合物,所述组合物包含所述液态烃和重均分子量为至少 100,000 克每摩尔的非离子氟化聚合物型表面活性剂,所述非离子氟化聚合物型表面活性剂包含:

独立地由式 I 表示的二价单元:



基于所述非离子氟化聚合物型表面活性剂的总重量,其含量在 30 重量%至 65 重量%的范围内;和

独立地由式 II 表示的二价单元:



基于所述非离子氟化聚合物型表面活性剂的总重量,其含量在 35 重量%至 70 重量%的范围内;

其中

R_f 为具有 3 至 4 个碳原子的全氟烷基;

R 和 R² 各自独立地为氢或 1 至 4 个碳原子的烷基;

R¹ 为 16 至 24 个碳原子的烷基;并且

n 为 2 至 11 的整数;以及

在所述组合物中形成气泡以制备所述泡沫。

12. 一种处理包含烃的地下地质岩层的方法,所述方法包括:

将泡沫引入所述包含烃的地下地质岩层,其中所述泡沫包含液态烃和根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的非离子氟化聚合物型表面活性剂。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中引入所述泡沫包括将所述泡沫以足以打开地下地质岩层中至少一个裂缝的速度和压力注入所述包含烃的地下地质岩层。

14. 根据权利要求 13 所述的方法,还包括将多个支撑剂颗粒注入所述裂缝。

15. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述岩层具有至少一个注入井和至少一个生产井,并且其中将所述泡沫引入所述包含烃的地下地质岩层包括通过所述注入井注入所述泡沫,所述方法还包括:

使所述泡沫引起所述地下地质岩层中的所述烃的至少一部分流动。

16. 根据权利要求 15 所述的方法,还包括从所述生产井回收所述烃的至少一部分。

17. 根据权利要求 12 所述的方法,还包括:

使用钻机在所述包含烃的地下地质岩层中钻井;以及
通过所述泡沫传送钻屑。

18. 根据权利要求 12 所述的方法,其中通过井眼穿透所述地下地质岩层,并且其中将所述泡沫引入所述地下地质岩层的所述井眼,所述方法还包括:

在所述地下地质岩层的所述井眼中执行完井操作。

19. 根据权利要求 18 所述的方法,其中所述完井操作为砾石充填所述井眼、清洁所述井眼或巩固所述井眼中的至少一种。

20. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述液态烃为煤油、柴油、汽油、戊烷、己烷、庚烷、矿物油或环烷属烃中的至少一种。

氟化表面活性剂及其使用方法

背景技术

[0001] 氟化表面活性剂应用广泛,例如,多年来用作发泡剂和均化剂。氟化表面活性剂的发泡和均化特性已使其可用于许多行业(如油气和纺织)的很多应用(如工业涂料)。

[0002] 泡沫在涉及烃生产井(例如石油或天然气井)的多种操作,包括提高原油采收率、压裂、钻井和完井操作中很有用处。泡沫流体较非泡沫流体可具有多种优势。例如,泡沫流体中的液体体积小于非泡沫流体中的液体体积,因此当使用泡沫时,可渗透岩层引起的流体损失较小。另外,在提高原油采收率、压裂或完井操作后,泡沫流体通常比非泡沫流体更易于从地质岩层中移除。泡沫流体(包括稠化流体或非稠化流体)往往还具有比其非泡沫对应物更大的能力来悬浮和传送在压裂、钻井或完井操作中使用或产生的颗粒物(例如支撑剂、砾石、释放的细粒和钻屑)。泡沫钻井流体与非泡沫钻井流体相比,还具有较低的密度,并且当在欠平衡条件下钻井时(即钻井流体的压力低于周围岩石的孔隙压力时),使用泡沫通常会降低岩层损害的可能性。

[0003] 在气田或油田操作采用的泡沫中用作液相的液体包括水、烃和含水醇溶液。当岩层对该岩层外来水的侵入敏感时,使用泡沫流体的液相中的一种或多种烃来进行岩层处理是有利的。此类水敏感层通常包含粘土,这些粘土接触外来水后由于粘土溶胀和/或由此导致的微粒迁移,而造成无法修复的损害。

[0004] 在泡沫中,气泡通过薄的液态膜彼此分离。通常,表面活性剂通过在气泡和液态膜的接触面处吸附以及阻碍气泡聚结来稳定泡沫。形成烃泡沫通常比形成含水泡沫更具挑战性。与具有高表面张力并可溶解带电物质的水不同,烃一般不具有阻碍气泡聚结的特性。

[0005] 一些产生稳定烃泡沫的氟化表面活性剂是已知的。传统上,很多可广泛采用的氟化表面活性剂包含长链全氟烷基,例如全氟辛烷磺酰胺基。然而,近来有脱离使用全氟辛烷氟化表面活性剂的工业趋势,这导致了对(例如)可产生烃泡沫的新型表面活性剂的需求。

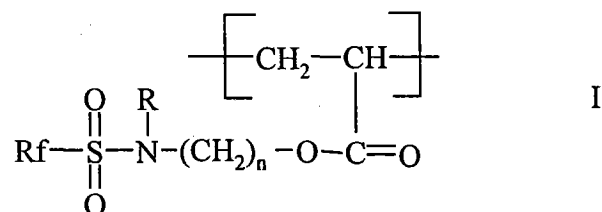
[0006] 一种具有含全氟丁烷磺酰胺基重复单元且重均分子量为约 15,000 克每摩尔的非离子聚合物型氟化表面活性剂,已被用作钻井流体和添加到注入井的提高原油采收率流体中的烃发泡剂。

发明内容

[0007] 在一个方面,本发明提供重均分子量为至少 100,000 克每摩尔的非离子氟化聚合物型表面活性剂,该非离子氟化聚合物型表面活性剂包含:

[0008] 独立地由式 I 表示的二价单元:

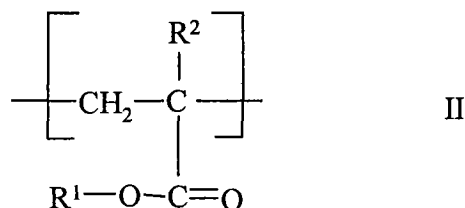
[0009]



[0010] 基于该非离子氟化聚合物型表面活性剂的总重量,其含量在 30 重量%至 65 重量%的范围内;和

[0011] 独立地由式 II 表示的二价单元:

[0012]



[0013] 基于该非离子氟化聚合物型表面活性剂的总重量,其含量在 35 重量%至 70 重量%的范围内;

[0014] 中

[0015] R_f 为具有 3 至 4 个碳原子的全氟烷基;

[0016] R 和 R^2 各自独立地为氢或 1 至 4 个碳原子的烷基;

[0017] R^1 为 16 至 24 个碳原子的烷基;并且

[0018] n 为 2 至 11 的整数。

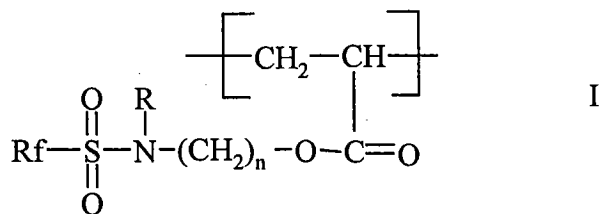
[0019] 在一些实施例中,本发明提供一种组合物,该组合物包含根据本发明的非离子氟化聚合物型表面活性剂和液态烃(如煤油、柴油、汽油、戊烷、己烷、庚烷、矿物油或环烷属烃中的至少一种)。在一些实施例中,该组合物为泡沫。

[0020] 在另一方面,本发明提供制备包含液态烃的泡沫的方法,该方法包括:

[0021] 提供组合物,该组合物包含液态烃和重均分子量为至少 100,000 克每摩尔的非离子氟化聚合物型表面活性剂,该非离子氟化聚合物型表面活性剂包含:

[0022] 独立地由式 I 表示的二价单元:

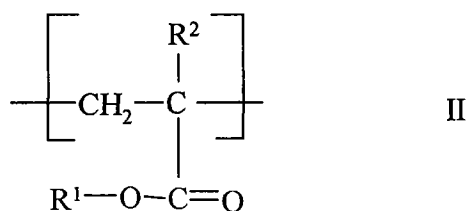
[0023]



[0024] 基于该非离子氟化聚合物型表面活性剂的总重量,其含量在 30 重量%至 65 重量%的范围内;以及

[0025] 独立地由式 II 表示的二价单元:

[0026]



[0027] 基于该非离子氟化聚合物型表面活性剂的总重量,其含量在 35 重量%至 70 重

量%的范围内；

[0028] 其中

[0029] R_f 为具有 3 至 4 个碳原子的全氟烷基；

[0030] R 和 R^2 各自独立地为氢或 1 至 4 个碳原子的烷基；

[0031] R^1 为 16 至 24 个碳原子的烷基；并且

[0032] n 为 2 至 11 的整数；以及

[0033] 该组合物中形成气泡以制备泡沫。

[0034] 在另一方面，本发明提供一种处理包含烃的地下地质岩层的方法，该方法包括：将泡沫引入包含烃的地下地质岩层，其中该泡沫包括液态烃和根据本发明的非离子氟化聚合物型表面活性剂。在一些实施例中，引入泡沫包括将泡沫以足以打开其中的至少一个裂缝的速度和压力注入包含烃的地下地质岩层。在一些实施例中，岩层具有至少一个注入井和至少一个生产井，并且将泡沫引入包含烃的地下地质岩层包括通过注入井注入泡沫，该方法还包括使泡沫引起地下地质岩层中烃的至少一部分流动。在某些这些实施例中，该方法还包括从生产井回收烃的至少一部分。

[0035] 在根据本发明处理地下地质岩层的方法的一些实施例中，该方法还包括使用钻机在包含烃的地下地质岩层中钻井；以及通过泡沫传送钻屑。在一些实施例中，通过井眼穿透地下地质岩层，将泡沫引入地下地质岩层的井眼，并且该方法还包括在地下地质岩层的井眼中执行完井操作。在一些实施例中，完井操作为砾石充填井眼、清洁井眼或巩固井眼中的至少一种。

[0036] 在根据本发明的方法的一些实施例中，液态烃为煤油、柴油、汽油、戊烷、己烷、庚烷、矿物油或环烷属烃中的至少一种。

[0037] 根据本发明的非离子氟化聚合物型表面活性剂通常产生稳定的烃泡沫（即具有长半衰期的泡沫）。在上述方面的一些实施例中，煤油中 1 重量%的非离子氟化聚合物型表面活性剂溶液在 22°C 的温度下，泡沫半衰期为至少 20、25、30、35、40 分钟，或甚至为至少 45 分钟。根据本发明的非离子氟化聚合物型表面活性剂提供这样的烃泡沫，其通常并且不可思议地比此前在钻井流体和提高原油采收率操作中使用的含全氟丁烷磺酰胺基的非离子聚合物型表面活性剂更稳定。在一些实施例中，根据本发明的非离子氟化聚合物型表面活性剂提供这样的烃泡沫，其比包含含有全氟辛烷磺酰胺基的类似非离子氟化聚合物型表面活性剂的泡沫更稳定。

[0038] 在本申请中：

[0039] “烷基”和前缀“烷”既包括直链和支链基团，也包括环状基团。环状基团可为单环或多环的，并且在一些实施例中，其具有 3 至 10 个环碳原子。

[0040] 术语“全氟烷基”包括所有 C-H 键均被 C-F 键置换的直链、支链、和 / 或环状的烷基，以及存在氢或氯原子而不是氟原子（前提条件是每两个碳原子具有最多一个氢原子或氯原子）的基团。在全氟烷基的一些实施例中，当存在至少一个氢或氯时，全氟烷基包括至少一个三氟甲基。

[0041] 术语“烃”指由碳和氢构成的化合物，并且包括可为饱和或不饱和的直链、支链和环状的基团。

[0042] 术语“非离子”指不含离子基团（如盐）或不含有在水中易于电离的基团

(如 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$)。

[0043] 术语“泡沫”指气体（如氮气、二氧化碳、空气和天然气）与液体（其在本申请中包括液态烃）的混合物。

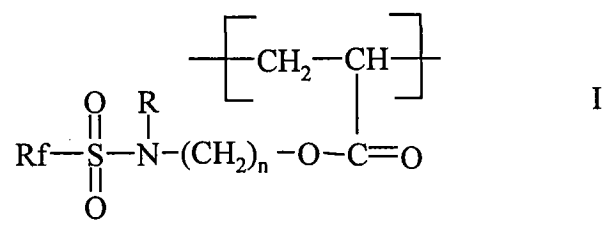
[0044] 除非另有说明,否则所有的数值范围均包括其端值。

具体实施方式

[0045] 根据本发明的非离子氟化聚合物型表面活性剂的重均分子量为至少 100,000 (在一些实施例中, 为至少 105,000、110,000、115,000、120,000、125,000、130,000、135,000, 或甚至为至少 140,000) 克每摩尔。在一些实施例中, 非离子氟化聚合物型表面活性剂的重均分子量高达 250,000 (在一些实施例中, 高达 245,000、240,000、235,000、230,000、225,000、220,000、215,000、210,000、205,000、200,000、195,000、190,000、185,000、180,000、175,000、170,000、165,000, 或甚至高达 160,000) 克每摩尔。非离子氟化聚合物型表面活性剂通常具有分子量和组成的分布。可采用本领域已知的技术通过 (例如) 凝胶渗透色谱法 (即尺寸排阻色谱法) 来测定重均分子量。

[0046] 根据本发明的非离子氟化聚合物型表面活性剂包含独立地由式 I 表示的二价单元：

[0047]



[0048] Rf 为具有 3 至 4 个碳原子的全氟烷基（如全氟正丁基、全氟异丁基、全氟仲丁基、全氟叔丁基、全氟正丙基或全氟异丙基）。在一些实施例中，Rf 为全氟丁基（如全氟正丁基）。在一些实施例中，Rf 为全氟丙基（如全氟正丙基）。

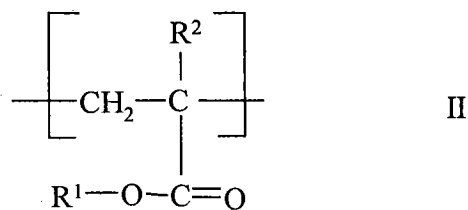
[0049] R为氢或1至4个碳原子的烷基(如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或仲丁基)。在一些实施例中,R为甲基或乙基。

[0050] 在式 I 中, n 是值为 2 至 11 的整数 (即 2、3、4、5、6、7、8、9、10 或 11)。

[0051] 基于非离子氟化聚合物型表面活性剂的总重量,独立地由式 I 表示的二价单元的含量在 30 重量%至 65 重量% (在一些实施例中,在 35 重量%至 60 重量%或甚至在 45 重量%至 55 重量%) 的范围内。

[0052] 根据本发明的非离子氟化聚合物型表面活性剂包含独立地由式 II 表示的二价单元：

[0053]



[0054] R^2 为氢或 1 至 4 个碳原子的烷基（如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或仲丁基）。在一些实施例中， R^2 为氢。在一些实施例中， R^2 为甲基。

[0055] R^1 为具有 16 至 24 个（在一些实施例中，为 18 至 22 个）碳原子的烷基。

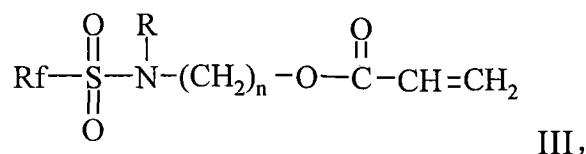
[0056] 基于非离子氟化聚合物型表面活性剂的总重量，独立地由式 II 表示的二价单元的含重率在 35 重量%至 70 重量%（在一些实施例中，在 40 重量%至 65 重量%或甚至在 45 重量%至 55 重量%）的范围内。

[0057] 在根据本发明的非离子氟化聚合物型表面活性剂的一些实施例中，独立地由式 I 表示的二价基团与独立地由式 II 表示的二价基团无规共聚。

[0058] 根据本发明的非离子氟化聚合物型表面活性剂可（例如）通过通常在存在链转移剂和引发剂的情况下，使含至少第一和第二单体的混合物共聚来制备。术语“共聚”表示形成包含由每个第一和第二单体所引起的至少一种可识别的结构单元的聚合物或低聚物。通常所形成的聚合物或低聚物具有分子量和组成的分布。

[0059] 第一单体为由式 III 表示的氟化可自由基聚合的丙烯酸酯单体中的至少一者：

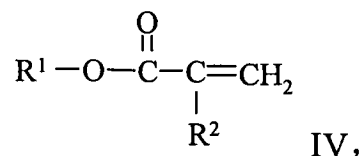
[0060]



[0061] 其中 Rf、R 和 n 是如上述对式 I 的限定。

[0062] 第二单体为由式 IV 表示的脂族可自由基聚合的单体中的至少一者：

[0063]



[0064] 其中 R^1 和 R^2 是如上述对式 II 的限定。

[0065] 由式 III 表示的氟化可自由基聚合的丙烯酸酯单体及其制备方法是本领域中已知的；（参见（例如）美国专利 No. 2, 803, 615 (Albrecht 等人) 和 6, 664, 354 (Savu 等人)，其公开内容中涉及可自由基聚合的单体及其制备方法的部分以引用的方式并入本文）。上述参考文献中描述的用于制备包含九氟丁烷磺酰胺基的结构的方法可用来以七氟丙烷磺酰氟作为起始物制备七氟丙烷磺酰胺基，七氟丙烷磺酰氟可根据（例如）美国专利 No. 2, 732, 398 (Brice 等人) 的实例 2 和 3 中描述的方法制备，该专利的公开内容以引用的

方式并入本文。

[0066] 式 IV 表示的化合物（如甲基丙烯酸十六烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸二十二烷基酯）可得自（例如）多个化学品供应商（例如 Sigma-Aldrich Company (Milwaukee, WI) ; VWR International (West Chester, PA) ; Monomer-Polymer&Dajac Labs (Festerville, PA) ; Avocado Organics (Ward Hill, MA) ; 以及 CibaSpecialty Chemicals (Basel, Switzerland) 或可通过常规方法合成。式 IV 表示的某些化合物可作为单一化合物的单一异构体（如直链异构体）提供。式 IV 表示的其他化合物可作为（例如）异构体（如直链和支链的异构体）的混合物、化合物（如丙烯酸十六烷基酯和丙烯酸十八烷基酯）的混合物以及以及它们的组合提供。

[0067] 在一些实施例中，可使用不止一种第一单体和 / 或不止一种第二单体（如甲基丙烯酸硬脂基酯和甲基丙烯酸二十二烷基酯）的混合物。在其他实施例中，可使用一种第一单体和一种第二单体。

[0068] 至少一种第一单体与至少一种第二单体的聚合通常在存在添加的自由基引发剂的情况下进行。可以使用诸如本领域中广为人知并使用的那些自由基引发剂来引发组分的聚合。自由基引发剂的例子包括偶氮化合物（如 2,2' - 偶氮双异丁腈 (AIBN)、2,2' - 偶氮双 (2- 甲基丁腈) 或偶氮 -2- 氰基戊酸）、氢过氧化物（如异丙基苯、叔丁基或叔戊基过氧化氢）、二烷基过氧化物（如二叔丁基或二枯基过氧化物）、过氧化酯（如过苯甲酸叔丁酯或过氧邻苯二甲酸二叔丁酯）、二酰基过氧化物（如苯甲酰过氧化物或月桂基过氧化物）。可用的光引发剂包括安息香醚（如安息香甲醚或安息香丁醚）；苯乙酮衍生物（如 2,2- 二甲氧基 -2- 苯基苯乙酮或 2,2- 二乙氧基苯乙酮）；以及酰基氧化膦衍生物和酰基膦酸酯衍生物（如二苯基 -2,4,6- 三甲基苯甲酰基氧化膦、异丙氧基苯基 -2,4,6- 三甲基苯甲酰基氧化膦或特戊酰基膦酸二甲酯。当受热或光解时，这种自由基引发剂断裂产生自由基，自由基加成到烯键式不饱和键上并引发聚合反应。

[0069] 聚合反应可以在适用于有机自由基聚合的任何溶剂中进行。组分在溶剂中可以为任何适宜的浓度（如，基于反应混合物的总重量而言为约 5 重量%至约 90 重量%）。合适溶剂的示例性例子包括脂族和脂环族烃（如己烷、庚烷和环己烷）、芳族溶剂（如苯、甲苯和二甲苯）、醚（如二乙基醚、甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚和二异丙基醚）、酯（如乙酸乙酯和乙酸丁酯）、醇（如乙醇和异丙醇）、酮（如丙酮、甲乙酮和甲基异丁基酮）、亚砜（如二甲基亚砜）、酰胺（如 N, N- 二甲基甲酰胺和 N, N- 二甲基乙酰胺）、卤化溶剂（如甲基氯仿、1,1,2- 三氯 -1,2,2- 三氟乙烷和三氯乙烯或三氯甲苯）以及它们的混合物。在一些实施例中，根据本发明的非离子氟化聚合物型表面活性剂通过在至少一种酯溶剂（如乙酸乙酯和乙酸丁酯）中进行的聚合反应来制备。

[0070] 聚合可以在适于实施有机自由基反应的任何温度下进行。本领域的技术人员根据诸如试剂溶解度、使用特定引发剂所需的温度和所需分子量等方面的考虑可以选择具体使用的温度和溶剂。虽然列举适用于所有引发剂和所有溶剂的具体温度不切实际，但是一般来讲合适的温度在约 30℃至约 200℃（在一些实施例中，在约 40℃至约 100℃，或甚至在约 50℃至 80℃）的范围内。

[0071] 可在存在链转移剂的情况下进行自由基聚合。可用于制备根据本发明的非离子氟化聚合物型表面活性剂的典型链转移剂包括羟基取代的硫醇（如 2- 巯基乙醇、3- 巯

基-2-丁醇、3-巯基-2-丙醇、3-巯基-1-丙醇以及3-巯基-1,2-丙二醇（即硫甘油）；氨基取代的硫醇（如2-巯基乙胺）；双官能硫醇（如二（2-巯基乙基）硫醚）；以及脂族硫醇（如辛硫醇和十二硫醇）。

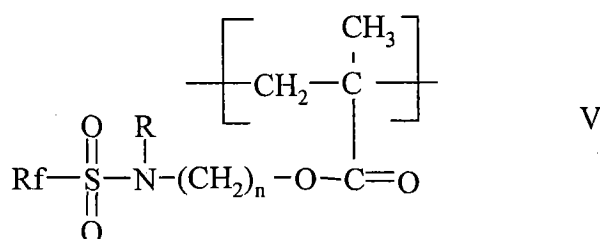
[0072] 调整（例如）引发剂的浓度和活性、各单体的浓度、温度、链转移剂的浓度和使用本领域已知技术的溶剂，可以控制聚丙烯酸酯共聚物的分子量。

[0073] 在一些实施例中，根据本发明的组合物包含液态烃。合适的液态烃包含原油；精炼烃（如汽油、煤油和柴油）；石蜡烃和异链烷烃（如，以商品名“ISANE IP 130”和“ISANE IP 175”得自 Total Fina(Paris, France)，以及以商品名“ISOPAR”得自 Exxon Mobil Chemicals(Houston, TX) 的戊烷、己烷、庚烷、高级烷烃和异链烷烃溶剂）；矿物油；轻石油；环烷属烃；芳烃（如二甲苯和甲苯）；天然气冷凝物；和它们的组合物（可混溶的或不混溶的组合物）。在一些实施例中，根据本发明的组合物包含煤油。在一些实施例中，根据本发明的组合物包含柴油。

[0074] 在一些实施例中，根据本发明的组合物为泡沫。可使用本领域已知的技术对根据本发明的泡沫的稳定性（即泡沫半衰期）和其他特性（如泡沫膨胀率）进行测量；（参见（例如）Alm, R. R. et al., Chemical Times & Trends, April, 1986, pp. 40-48 (Alm 等人,《化学时代与趋势》1986年4月,第40-48页)）。在本专利申请中，泡沫半衰期通过以下方式确定：将约 200mL 煤油中 1 重量%的非离子氟化聚合物型表面活性剂溶液置于食品搅拌器（得自 Hobart, Troy, OH, 型号为 N-50）的搅拌缸中，然后在 22°C 的温度下用搅打器附件以中速（300rpm）搅拌该溶液三分钟。接着立即将所得泡沫倾注到 2000mL 的量筒中以测量泡沫膨胀率和泡沫半衰期，该量筒（得自 VWR International）由“NALGENE”高密度聚丙烯制成，内径为约 8 厘米，高为约 52 厘米。测量一半液体从泡沫中排出（即得到一半的初始液体体积）所必需的时间以给出泡沫半衰期。泡沫膨胀率是指发泡后达到的体积除以发泡前液体的体积。用泡沫膨胀率乘以泡沫半衰期来计算泡沫指数。

[0075] 在一些实施例中，根据本发明的非离子氟化聚合物型表面活性剂，与包含其他氟化二价单元的非离子聚合型表面活性剂（如由式 V 表示的氟化二价单元：

[0076]



[0077] 其中 Rf、R 和 n 如上面对式 I 的二价单元的限定）相比，可提供寿命出乎意料地更长的泡沫。通常，并且出乎意料地，已观察到根据本发明的非离子氟化聚合物型表面活性剂与具有较低分子量的非离子氟化聚合物型表面活性剂相比，可提供寿命更长的泡沫。在一些实施例中，根据本发明的非离子氟化聚合物型表面活性剂，与包含独立地由式 II 表示的二价单元（其中 R¹ 为少于 14 个碳原子的烷基）的非离子聚合型表面活性剂相比，可提供寿命出乎意料地更长的泡沫。

[0078] 通常，基于组合物的总重量而言，根据本发明的组合物（如泡沫）包括至少 0.01、

0.015、0.02、0.025、0.03、0.035、0.04、0.045、0.05、0.055、0.06、0.065、0.07、0.075、0.08、0.085、0.09、0.095、0.1、0.15、0.2、0.25、0.5、1、1.5、2、3、4 或 5 重量%，到最多 5、6、7、8、9 或 10 重量%的至少一种根据本发明的非离子氟化聚合物型表面活性剂。例如，基于组合物的总重量而言，泡沫中非离子氟化聚合物型表面活性剂的量可在 0.01 至 10、0.1 至 10、0.1 至 5、1 至 10 的重量%范围内，或甚至在 1 至 5 的重量%范围内。在一些实施例中，基于组合物的总重量而言，非离子氟化聚合物型表面活性剂在 0.3 至 0.5 的重量%范围内。组合物（如泡沫）中也可以使用更低或更高量的非离子氟化聚合物型表面活性剂或者是某些应用所需的。

[0079] 可利用多种机理（如机械和化学机理）在包含液态烃和根据本发明的非离子氟化聚合物型表面活性剂的组合物中形成气泡（如氮气、二氧化碳和空气）。可用的机械发泡机理包括：振动（如摇动、搅拌和搅动）组合物、向组合物中注入空气（如将喷嘴插入组合物的表面下，然后将空气吹入组合物）以及它们的组合。可用的化学发泡机理包括：通过化学反应、组合物组分（如热分解后释放气体的组分）的分解原位生成气体、蒸发组合物的组分（如液化气体，以及通过降低组合物的压力或加热组合物使组合物中的气体挥发）。根据本发明的泡沫和 / 或根据本发明的方法制备的泡沫所包含的气泡占总泡沫体积的体积分数为 10%至 90%。

[0080] 可利用本领域中已知多种方法中的其中一种在（例如）井位（或甚至在井口）将气泡混入液态烃以形成气泡。此类方法包括那些描述于美国专利 No. 3, 463, 231 (Hutchison 等人) 和 3, 819, 519 (Sharman 等人) 中的方法，其公开内容中涉及生成泡沫的方法的部分以引用的方式并入本文。

[0081] 处理包含烃的地下地质岩层以便打开其中至少一个裂缝的技术在本领域中是已知的。此类压裂通常通过如下方式完成，即以超出岩石强度的高速和高压注入流体（如泡沫），并打开井周围生烃地质岩层中的高传导性裂缝或沟槽。根据本发明的方法可用来提高天然存在的储油层或人工储油库中烃的提取。适于用作压裂流体的液态烃可以商品名为“PLATINUM”、“TG-740”、“SF-770”、“SF-800”、“SF-830”和“SF-840”得自 SynOil, Calgary, Alberta, Canada。

[0082] 在一些实施例中，根据本发明的处理包含烃的地下地质岩层的方法还包括：向足以打开其中至少一个裂缝的速度和压力往岩层中注入泡沫而形成的断裂中注入多个支撑剂颗粒。这样注入的支撑剂颗粒阻止形成裂缝闭合，从而保持岩层中的烃可从其流过的传导性沟槽。将支撑剂颗粒注入压裂的地下地质岩层中的技术在本领域中是已知的。在一些实施例中，注入多个支撑剂颗粒与注入泡沫同时进行，例如，通过在注入岩层之前将支撑剂颗粒与泡沫混合。在一些实施例中，根据本发明的泡沫组合物还包含多个支撑剂颗粒。在一些实施例中，注入泡沫之后再注入多个支撑剂颗粒。

[0083] 使用泡沫来提高原油采收率的方法在本领域中是已知的。根据本发明的泡沫可用来将烃从岩层置换或推压出来。该泡沫还可用来阻塞较容易渗透的岩层区域，使注入的气体或流体重新导向至其内截留有烃的较不容易渗透的岩层区域。可通过向地下地质岩层中引入包含根据本发明的非离子氟化聚合物型表面活性剂和液态烃的组合物，通过井下的岩层气体形成泡沫，从而降低岩层中气体的流动性。提高原油采收率的其他方法在美国专利 No. 6, 105, 672 (Deruyter 等人)、6, 227, 296 (Reppert 等人)、和 5, 834, 406 (Sydansk) 中有

所描述,这些专利的公开内容以引用的方式并入本文。

[0084] 通常称为完井操作的各种操作(如,清洁井眼、砾石充填井眼和巩固井眼)被用来准备用于生产的生烃井。将泡沫引入地下地质岩层的井眼以进行完井操作的技术在本领域中是已知的(参见(例如)美国专利 No. 7, 066, 262(Funkhouser),该专利的公开内容以引用的方式并入本文)。在一些实施例中,根据本发明的泡沫还包含多个砾石颗粒。含有悬浮砾石颗粒的泡沫可用来将砾石颗粒传送至井眼中的所需区域(如,未固结或弱固结的岩层砂附近),从而形成砾石充填以加强防砂。

[0085] 在包含烃的地下地质岩层中钻地下井过程中使用泡沫的技术在本领域中是已知的(参见(例如)美国专利 No. 7, 033, 975(Baran 等人),该专利的公开内容以引用的方式并入本文)。根据本发明的泡沫可利用商业搅拌设备在井口处由(例如)表面活性剂溶液和气源制得,泡沫沿井眼向下泵送至进行钻井的区域,通常沿钻柱的中间向下,并在出来后进入位于钻柱和井口周围的井眼壁之间的大致环形空间,以包裹钻屑并将钻屑沿环形空间向上运送至井口。然后可将这些钻屑从泡沫中分离出来进行处理。根据可渗透岩层中的大多数钻井应用,钻井液压力应保持在井的孔隙压力与井岩层周围的断裂压力之间。如果流体压力过低,岩层流体会迫使该流体离开井眼或环面,从而导致反冲或井喷。如果流体压力过高,与井眼相邻的岩层会断裂,从而导致流体环流损失、流体损失以及断裂处有钻屑。液态烃钻井流体可以商品名“SYNDRIL”得自 SynOil,以及以商品名“CARBO-DRILL”和“CARBO-CORE”得自 Baker Hughes(Houston, TX)。

[0086] 对于根据本发明的方法而言,术语“井”和“井眼”包括生产井、非生产井、注入井、流体处理井、实验井和探井。井和井眼可为垂直的、水平的、在垂直与水平之间偏离一定角度的以及它们的组合(如,具有非垂直分量的垂直井)。术语“引入”包括泵送、注入、浇灌、释放、置换、散布、循环,或以其他方式利用本领域中已知的任何适宜的方式将泡沫置于井、井眼或地下地质岩层内。

[0087] 采用各种驱动器(如电机、涡轮机和发电机)的多种泵送系统(如容积式泵和离心泵)均可用于根据本发明的实践方法。

[0088] 可用于实践本发明的合适的支撑剂和砾石颗粒包括:级配核桃壳、其他级配坚果壳、树脂涂覆的核桃壳、其他树脂涂覆的坚果壳、级配砂石、树脂涂覆的砂、烧结铝土、粒状陶瓷材料、玻璃小珠和粒状热塑性材料。砂石颗粒可得自(例如)Badger Mining 公司(Berlin, WI);Borden Chemical(Columbus, OH);Fairmont Minerals(Chardon, OH)。热塑性塑料颗粒可得自(例如)Dow Chemical 公司(Midland, MI);和 BJ Services(Houston, TX)。粘土基颗粒可得自(例如)CarboCeramics(Irving, TX);和 Saint-Gobain(Courbevoie, France)。烧结铝土陶瓷颗粒可得自(例如)Borovichi Refractories(Borovichi, Russia);3M 公司(St. Paul, MN);CarboCeramics;和 Saint Gobain。玻璃小珠可得自(例如)Diversified Industries(Sidney, British Columbia, Canada);和 3M 公司。所采用的颗粒尺寸可取决于(例如)岩层的特性。一般来讲,合适的颗粒尺寸可在约 2 至约 200 目(美国筛制)的范围内变动。

[0089] 在一些实施例中,根据本发明的泡沫和/或根据本发明制备的泡沫还包括胶凝剂(如磷酸酯)。在某些这些实施例中,该泡沫还包含胶凝剂的活化剂(如多价金属离子源)。通常,在使用胶凝剂的实施例中,将可用于实践本发明的液态烃与胶凝剂(如磷酸

酯)、活化剂(如硫酸铁、氯化铁、氯化铝、铝酸钠或异丙醇铝)以及非离子聚合表面活性剂混合,并且将所得混合物转化成可注入地下地质岩层的泡沫。可用于实施本发明的胶凝剂和活化剂在(例如)美国专利 No. 4,622,155(Harris 等人)和 No. 5,846,915(Smith 等人)中有所描述,这些专利的公开内容以引用的方式并入本文。在其中使用胶凝剂的一些实施例中,合适的破胶剂可包含在或添加至泡沫中,从而可最终降低处理泡沫的粘度,例如用以在所需时间将其从岩层中回收。合适的破胶剂包括(例如)那些在美国专利 No. 7,066,262(Funkhouser)中描述的破胶剂,该专利的公开内容以引用的方式并入本文。

[0090] 根据本发明的非离子氟化聚合物型表面活性剂还可用于(例如)泡沫中,用以作为基材(包括纤维基材,如纺织物、非织造材料、地毯和皮革)递送防油和/或防水处理剂。还可使用其他传统的施加方法将该非离子氟化聚合物型表面活性剂用作防油和/或防水处理剂。使用氟化聚合物处理基材的方法,以及可用于防油和/或防水处理剂的溶剂和添加剂在本领域中是已知的(参见(例如)美国专利申请出版物 No. 2005/0027063(Audenaert 等人)),该专利的公开内容以引用的方式并入本文。基于基材的重量而言,可为基材提供防护性的根据本发明的非离子氟化聚合物型表面活性剂的可用量通常在 0.01 重量%至 10 重量%(在一些实施例中,为 0.05 重量%至 3.0 重量%或甚至 0.1 重量%至 1.0 重量%)的范围内。

[0091] 根据本发明的非离子氟化聚合物型表面活性剂还可用作(例如)工业涂料添加剂,用以作为基材表面提供更好的涂料润湿和/或流平,或者提供涂料制剂内的组分(如增稠剂或颜料)的更好的分散性。工业涂料制剂通常包括至少一种聚合物材料(如成膜聚合物)和至少一种溶剂(如甲基乙基酮和 1-甲氧基-2-丙醇)。当将涂料制剂施加于基材时,溶剂蒸发,而聚合物颗粒聚结形成连续的膜。通常施加涂料制剂,干燥并任选地进行加热,留下具有固体涂层的成品。添加根据本发明的氟化表面活性剂可以通过提高涂料润湿基材的能力和/或通过成膜期间容许溶剂的均匀蒸发(即流平)来改善一些配方的成膜特性。

[0092] 涂料制剂的合适的成膜聚合物的例子包括丙烯酸类聚合物(如甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯共聚物和甲基丙烯酸酯/丙烯酸共聚物);聚氨酯(如脂族、脂环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(如聚苯乙烯);苯乙烯与丙烯酸酯的共聚物(如苯乙烯/丙烯酸丁酯共聚物);聚酯(如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚间苯二甲酸乙二醇酯和聚己内酯);聚酰胺(如聚己二酰己二胺);乙烯基聚合物(如聚(乙酸乙烯酯/丙烯酸甲酯)和聚(偏二氯乙烯/乙酸乙烯酯));聚二烯(如聚(丁二烯/苯乙烯));包括纤维素醚和纤维素酯的纤维素衍生物(如乙基纤维素和乙酸/丁酸纤维素)和氨基甲酸酯-丙烯酸酯共聚物。此类聚合物可得自(例如)商业来源或可使用本领域中已知的方法和起始物来制备。

[0093] 根据应用情况,涂料制剂还可包含至少一种添加剂(如杀生物剂、填料、额外的流平剂、乳化剂、消泡剂、抗蚀剂、分散剂和防锈剂)。制剂中还可以任选地包含至少一种颜料。

[0094] 可通过添加根据本发明的氟化表面活性剂得以改善的涂料制剂包括:地板抛光剂和涂饰剂、用于各种基材(如木质地板)的清漆、摄影胶片制造中应用的凝胶、汽车或海洋涂料(如底漆、底涂层和表涂层)、用于多孔基材(如木材、混凝土和天然石材)的密封剂、用于塑料镜片的硬质涂层、用于金属基材(如罐、卷筒、电子元件和标牌)的涂料、油墨(如用于钢笔和凹板印刷、筛网和热印刷)以及用于电子器件制造中的涂料(如光致抗蚀剂油

墨)。制剂可以是透明的或着色的。可以通过本领域技术人员已知的多种方法施加涂料制剂(如刷涂、抹涂、刮棒涂布、喷涂、浸涂、凹版印刷式涂布或辊涂)。

[0095] 当用于工业涂料制剂时,可以根据本发明的非离子氟化聚合物型表面活性剂配制成溶液或分散体,基于溶液或分散体的重量,其最终浓度为(例如)约 0.001 至约 1(在一些实施例中,约 0.001 至约 0.5,或甚至约 0.01 至约 0.3)重量%。

[0096] 下面的非限制性实例进一步说明了本发明的实施例和优点,但是这些实例提到的具体材料及其量,以及其他条件和细节,不应被理解为对本发明的不当限制。

[0097] 除非另有说明,否则在实例和说明书其余部分中的所有份数、百分数、比率等均按重量计。

[0098] 实例

[0099] 重均分子量测定

[0100] 实例 2 与示例性实例 12 和 13 中的重均分子量是通过采用凝胶渗透色谱法(GPC)与线性聚苯乙烯聚合物标准样进行比较确定的。在 Waters Alliance 2695 系统(得自 Waters 公司(Milford, MA))上,使用 5 微米苯乙烯二乙烯基苯共聚物颗粒(得自 Polymer Laboratories(Shropshire, UK),商品名为“PLGEL”)的四个孔径为 10,000、1000、500 和 100 埃的 300 毫米(mm)乘 7.8mm 的线性色谱柱进行 GPC 测量。在 40°C 的温度下使用得自 Waters 公司(型号为 410)的折射率检测器。使用 10 毫升(mL)四氢呋喃(用 250ppm 的 BHT 抑制)对低聚物固体含量在乙酸乙酯中占 40%的 50 毫克(mg)样品进行稀释,然后通过 0.45 微米的针筒式滤器进行过滤。将体积为 100 微升的样品注入到色谱柱上,色谱柱温度为 40°C。采用 1mL/分钟的流速,流动相为四氢呋喃。采用峰值平均分子量为 3.8×10^5 克每摩尔至 580 克每摩尔的窄分散度聚苯乙烯标准样进行分子量校正。采用合适的 GPC 软件,利用分子量校正曲线的三阶多项式拟合进行校正及分子量分布的计算。每个记录结果均为重复注入的平均值。

[0101] 实例 1

[0102] 在氮气流下,将 50g N-甲基全氟丁烷磺酰胺基乙基丙烯酸酯(MeFBSEA)、50g 甲基丙烯酸十八烷基酯(得自 TCI(Tokyo, Japan),纯度为 95%)、0.2g 硫甘油(得自 Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI))、和 143g 乙酸乙酯添加至配有顶置式搅拌器、热电偶和回流冷凝器的容量为 1L 的烧瓶中。加入后,使烧瓶的内容物保持在稍微正压的氮气压力下。用 J-Kem 温度控制器(得自 VWR International(West Chester, PA))将温度设置点升至 65°C,然后加入 2.0g 溶剂油/过氧化-2-乙基己酸叔丁酯(得自 Atofina(Philadelphia, PA),商品名为“LUPEROX26M50”)的 50/50 混合物。观察反应 15 分钟,然后用温度控制器将温度设置点升至 70°C。以 70°C 的温度对该反应加热过夜,然后使其冷却至室温。MeFBSEA 是根据美国专利 No. 6,664,354(Savu)的实例 2 的 A 和 B 部分中的方法制备,该内容以引用的方式并入本文,不同的是在 B 部分中使用 4270kg N-甲基全氟丁烷磺酰胺基乙醇、1.6kg 吩噻嗪、2.7kg 甲氧基氢醌、1590kg 庚烷、1030kg 丙烯酸、89kg 甲烷磺酸(代替三氟甲磺酸)和 7590kg 水。

[0103] 泡沫稳定性测试

[0104] 通过用煤油(得自 Alfa Aesar(Ward Hill, MA))对乙酸乙酯中固体含量为 41%的溶液进行稀释,来制备 1 重量%的实例 1 的溶液,从而制备 188mL 的溶液。将该溶液置于

配有搅打器的食品搅拌器（得自 Hobart (Troy, OH), 型号为 N-50) 的搅拌缸中, 然后在室温 22℃ 下以 300rpm 搅拌该溶液 3 分钟。将所得泡沫立即转移至由“NALGENE”高密度聚丙烯制成的、内径为约 8 厘米、高度为约 52 厘米的 2000mL 的量筒（得自 VWR International）内。以 mL 为单位测量泡沫体积, 并且记录泡沫膨胀率（即用泡沫体积除以 188）。随时间推移观察泡沫体积, 记录液体体积为 94mL 时的时间（即泡沫半衰期）。计算泡沫指数（即泡沫膨胀率与泡沫半衰期的乘积）。泡沫半衰期、泡沫体积和泡沫指数记录在下表 1 中。

[0105] 表 1

[0106]

	氟化单体 (g)	非氟化单体 (g)	泡沫半衰 期, 分钟	泡沫体 积, mL	泡沫指数
实例 1	MeFBSEA (50)	甲基丙烯酸十八烷基酯 (50)	55	1500	438
实例 2	MeFBSEA (250)	甲基丙烯酸硬脂基酯 (250)	51.5	1450	389
实例 3	MeFBSEA (50)	丙烯酸硬脂基酯 (50)	43	1450	331
实例 4	MeFBSEA (40)	甲基丙烯酸十八烷基酯 (60)	41	1550	337
实例 5	MeFBSEA (60)	甲基丙烯酸十八烷基酯 (40)	28.5	1300	197
实例 6	MeFBSEA (40)	甲基丙烯酸二十二烷基酯 (60)	40.5	1350	290
实例 7	MeFBSEA (50)	甲基丙烯酸二十二烷基酯 (50)	34.5	1150	211
示例性 实例 1	MeFBSEMA (50)	甲基丙烯酸十八烷基酯 (50)	14.5	1100	85
示例性 实例 2	MeFBSEMA (55)	甲基丙烯酸十八烷基酯 (45)	23.5	1300	162
示例性 实例 3	MeFBSEMA (60)	甲基丙烯酸十八烷基酯 (40)	23	1360	166
示例性 实例 4	MeFBSEMA (412)	甲基丙烯酸二十二烷基酯 (275)	30.5	1275	207

[0107]

示例性 实例 5	MeFBSEMA (40)	甲基丙烯酸十八烷基酯 (60)	2	960	10
示例性 实例 6	MeFBSEA (60)	甲基丙烯酸癸基酯 (40)	13	1250	86
示例性 实例 7	MeFBSEA (70)	甲基丙烯酸十二烷基酯 (30)	17.5	1350	125.7
示例性 实例 8	MeFBSEA (80)	甲基丙烯酸十二烷基酯 (20)	不可溶 ^a	不可溶 ^a	不可溶 ^a
示例性 实例 9	FBMA (60)	甲基丙烯酸十八烷基酯 (40)	12.5	2100	139.6
示例性 实例 10	FBMA (50)	甲基丙烯酸十六烷基酯 (50)	0.5	1050	2.75
示例性 实例 11	FBMA (60)	丙烯酸硬脂基酯 (40)	9	1600	76.5
示例性 实例 12	MeFBSEA (250)	甲基丙烯酸十八烷基酯 (250)	13 ^b	1570 ^b	109 ^b
示例性 实例 13	MeFBSEMA (77,000)	甲基丙烯酸硬脂基酯 (51,000)	25	1380	183
C. E. °A	FOMA (30)	甲基丙烯酸十二烷基酯 (70)	0.25	600	0.8
C. E. °B	EtFOSEA (60)	甲基丙烯酸十二烷基酯 (40)	19	1500	152
C. E. °C	NFA (10)	甲基丙烯酸十二烷基酯 (6.7)	0.25	500	0.66
C. E. °D	NFA (10)	甲基丙烯酸十二烷基酯 (30)	0	500	0
C. E. °E	NFMA (10)	甲基丙烯酸十二烷基酯 (23)	8.5	2250	102
C. E. °F	NFMA (10)	甲基丙烯酸十二烷基酯 (6.7)	9	1400	67

[0108] a 该聚合物不溶于煤油 ;因此,制备泡沫是不可能的。

[0109] b 两次测量的平均值。

[0110] c 比较例

[0111] 实例 2

[0112] 用实例 1 的方法来制备实例 2,不同的是使用了 250g MeFBSEA、250g 甲基丙烯酸硬脂基酯 (得自 Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI))、1.0g 硫甘油、10.0g 溶剂油 / 过氧化 -2- 乙基己酸叔丁酯 (“LUPEROX26M50”) 的 50/50 混合物和 715g 乙酸乙酯。利用上述测定方法,重均分子量确定为 1.28×10^5 克每摩尔 (数均分子量为 6.8×10^4 克每摩尔)。泡沫稳定性的测定按实例 1 所述进行,并且结果记录在上表 1 中。

[0113] 实例 3-7、示例性实例 1-11 和比较例 A-B

[0114] 利用实例 1 的方法来制备和测定实例 3-7、示例性实例 1-11 和比较例 A-B,不同的是使用了上表 1 中示出的单体和量。

[0115] 丙烯酸硬脂基酯得自 VWR International。

[0116] MeFBSEA 是根据美国专利 No. 6,664,354 (Savu) 的实例 2 的 A 和 B 部分中的方法制备,该内容以引用的方式并入本文,不同的是在 B 部分中使用了 3420kg N- 甲基全氟丁烷磺酰胺基乙醇、1.6kg 吩噻嗪、2.7kg 甲氧基氢醌、1400kg 庚烷、980kg 甲基丙烯酸 (代替丙烯酸)、63kg 甲烷磺酸 (代替三氟甲磺酸) 和 7590kg 水。

[0117] 甲基丙烯酸二十二烷基酯以商品名 “CIBA AGEFLEX FM22” 得自 Ciba Specialty Chemicals (Basel, Switzerland)。

[0118] 甲基丙烯酸癸基酯和甲基丙烯酸十六烷基酯得自 Monomer-Polymer&Dajac Labs (Feasterville, PA)。

[0119] 甲基丙烯酸十二烷基酯得自 Avocado Organics (Ward Hill, MA)。2,2,3,3,4,4,4- 七氟丁基 -2- 甲基丙烯酸酯 (FBMA) 按公布于 2006 年 4 月 5 日的 EP1311637 (Savu 等人) 的第 47 段中所述制备。

[0120] 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十五氟辛基 -2- 甲基丙烯酸酯 (FOMA) 以商品名 “L-9179” 得自 3M 公司 (St. Paul, MN)。

[0121] N- 乙基全氟辛烷磺酰胺基乙基丙烯酸酯 (EtFOSEA) 以商品名 “FX-13” 得自 3M 公司。

[0122] 实例 3-7、示例性实例 1-11 和比较例 A-B 的泡沫测定结果在上表 1 中给出。

[0123] 示例性实例 12

[0124] 利用实例 3 的方法来制备和测定示例性实例 12,不同的是聚合反应在己烷中进行。利用上述测定方法,所得聚合物的重均分子量确定为 8.9×10^4 克每摩尔 (数均分子量为 5.7×10^4 克每摩尔)。泡沫特性在上表 1 中提供。

[0125] 示例性实例 13

[0126] 在真空 (300mmHg (4×10^4 pa)) 下,将 340 磅 (154 千克 (kg)) N- 甲基全氟丁烷磺酰胺基乙基甲基丙烯酸酯 (MeFBSEMA) 在乙酸乙酯中的 50% 溶液添加至夹套温度设置为 70° F (21°C) 的 75 加仑 (284 升) 的不锈钢反应器中,然后以 80rpm 搅拌溶液。恢复真空,并将 113 磅 (51kg) 甲基丙烯酸硬脂基酯 (得自 Rohm&Haas (Philadelphia, PA)) 添加至反应器中。恢复真空,并且将 276 克 (g) 硫甘油 (得自 Evans Chemetics (Iselin, NJ)) 与 2

磅 (0.9kg) 乙酸乙酯的预混溶液添加至反应器中,然后将 229 磅 (104kg) 乙酸乙酯添加至反应器中。将反应器置于氮气压力 (50psi (3.4×10^5 Pa)) 下,并且将反应器夹套温度升至 149° F (65°C)。在以 80rpm 的转速持续搅拌的同时,添加 5.7 磅 (2.6kg) 溶剂油 / 过氧化-2-乙基己酸叔丁酯 (“LUPEROX 26M50”) 的 50/50 混合物与 4 磅 (1.8kg) 乙酸乙酯的预混溶液。搅拌反应混合物并在 149° F (65°C) 的温度下将反应混合物加热约 27 小时,使其冷却至约 90° F (32°C),然后将其排入两个 55 加仑 (208 升) 的筒和一个 5 加仑 (19 升) 的提桶中。所得产品溶液的重量为 645 磅 (292kg)。将样品在 105°C 的温度下加热 1 小时,在此条件下单体和溶剂完全挥发,并确定样品为 41% 的固体。利用上述测定方法,重均分子量确定为 1.36×10^5 克每摩尔 (数均分子量为 4.0×10^4 克每摩尔)。

[0127] 比较例 C

[0128] 在氮气流下,将 10g 3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基丙烯酸酯 (NFA) (得自 Daikin Chemical Sales (Osaka, Japan))、6.7g 甲基丙烯酸十二烷基酯 (得自 Avocado Organics)、0.03g 硫甘油和 33g 乙酸乙酯添加至配有顶置式搅拌器、热电偶和回流冷凝器的容量为 1L 的烧瓶中。加入后,使烧瓶的内容物保持在稍微正压的氮气压力下。用 J-Kem 温度控制器 (得自 VWR International) 将温度设置点升至 65°C,然后加入 0.33g 溶剂油 / 过氧化-2-乙基己酸叔丁酯 (“LUPEROX 26M50”) 的 50/50 混合物。观察此反应 15 分钟,然后用温度控制器将温度设置点升至 70°C。将该反应物在 70°C 下加热过夜,然后使其冷却至室温。泡沫稳定性的测定按实例 1 所述进行,并将结果记录在上表 1 中。

[0129] 比较例 D-F

[0130] 利用比较例 C 的方法来制备和测定比较例 D-F,不同的是使用了上表 1 中示出的单体和量。3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基-2-甲基丙烯酸酯 (NFMA) 得自 Indofine Chemical 公司 (Hillsborough, NJ)。

[0131] 比较例 G

[0132] 在氮气流下,将 840g MeFBSEMA、560g 甲基丙烯酸硬脂基酯 (得自 Sigma-Aldrich)、14.0g 硫甘油和 2000g 乙酸乙酯添加至配有顶置式搅拌器、热电偶和回流冷凝器的容量为 5L 的烧瓶中。加入后,使烧瓶的内容物保持在稍微正压的氮气压力下。用 J-Kem 温度控制器 (得自 VWR International) 将温度设置点升至 73°C,然后加入 84g 溶剂油 / 过氧化-2-乙基己酸叔丁酯 (“LUPEROX 26M50”) 的 50/50 混合物。观察反应 15 分钟,然后用温度控制器将温度设置点升至 78°C。将此反应在 78°C 下加热 6 小时 20 分钟,然后使其冷却至室温。利用上述测定方法,所得聚合物的重均分子量确定为 1.5×10^4 克每摩尔 (数均分子量为 9.1×10^3 克每摩尔),不同的是将 125mg 的样品溶于四氢呋喃中,色谱柱处于室温下,使用蒸发光散射检测器 (得自 Polymer Laboratories),以及采用峰值平均分子量为 1.1×10^6 克每摩尔至 168 克每摩尔的窄分散度聚苯乙烯标准进行分子量校正。按实例 1 所述进行泡沫稳定性的测定。泡沫体积为 1120mL,泡沫半衰期为 8.5 分钟,并且泡沫指数为 51。

[0133] 比较例 H

[0134] 根据实例 1 的方法制备包含具有 8 个全氟碳原子的氟化重复单元的 1 重量%的非离子聚合物型表面活性剂 (作为 50% 的溶液,以商品名 “FC-740” 得自 3M 公司 (St. Paul, MN)) 溶液并使其发泡。泡沫体积为 1660mL,泡沫半衰期为 32 分钟,并且泡沫指数为 282。

[0135] 比较例 I

[0136] 利用实例 2 的方法来制备比较例 I, 不同的是使用 60g MeFBSEMA、20g 甲基丙烯酸十八烷基酯和 20g 从甲氧基封端的聚氧化乙烯醇 (以商品名“CARBOWAX 750”得自 Union Carbide (Danbury, CT)) 制备的丙烯酸酯单体, 该丙烯酸酯单体使用美国专利 No. 3, 728, 151 (Sherman 等人) 实例 17 中所述的步骤, 该专利的公开内容以引用方式并入本文。该聚合物不溶于煤油; 因此, 制备泡沫是不可能的。

[0137] 比较例 J

[0138] 使用实例 2 的方法来制备和测定比较例 J, 不同的是在制备中使用了 55g MeFBSEMA、40g 甲基丙烯酸十八烷基酯和 5g 丙烯酸 (得自 Sigma-Aldrich)。按实例 1 所述进行泡沫稳定性的测定。泡沫体积为 1240mL, 泡沫半衰期为 4.5 分钟, 并且泡沫指数为 29.9。

[0139] 实例 8 至 11

[0140] 根据实例 1 的方法来制备和测定实例 8 至 11, 不同的是使用下表 2 中所示的单体和量, 并在反应结束时加入额外的 122g 乙酸乙酯, 之后冷却至室温。实例 8 至 11 的泡沫测定结果在下表 2 中给出。

[0141] 表 2**[0142]**

	氟化单体 (g)	非氟化单体 (g)	非氟化单体 (g)	泡沫半衰期, 分钟	泡沫体积, mL	泡沫指数
实例 8	MeFBSEA (50)	甲基丙烯酸硬脂基酯 (40)	甲基丙烯酸二十二烷基酯 (10)	15	1360	115
实例 9	MeFBSEA (56)	甲基丙烯酸硬脂基酯 (22)	甲基丙烯酸二十二烷基酯 (22)	33	1500	263
实例 10	MeFBSEA (50)	甲基丙烯酸硬脂基酯 (25)	甲基丙烯酸二十二烷基酯 (25)	37	1500	295
实例 11	MeFBSEA (50)	甲基丙烯酸硬脂基酯 (10)	甲基丙烯酸二十二烷基酯 (40)	50	1500	402

[0143] 在不脱离本发明的范围和精神的前提下, 本领域内的技术人员可以对本发明作出各种修改和更改, 并且应当理解, 本发明不会不当地受限于本文示出的示例性实施例。