



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102361880 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 06

(21) 申请号 201080012934. 7

(22) 申请日 2010. 03. 18

(30) 优先权数据

12/408074 2009. 03. 20 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 09. 20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/027784 2010. 03. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/107985 EN 2010. 09. 23

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 彭晟 A·M·雅克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 孟慧岚 李炳爱

(51) Int. Cl.

C07F 9/09(2006. 01)

C09D 5/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2008/0113200 A1, 2008. 05. 15, 权利要求

1.

WO 2009/020906 A2, 2009. 02. 12, 权利要求

1, 实施例 1, 说明书第 7 页倒数第 2 段至第 13 页第 1 段.

US 2007/0099018 A1, 2007. 05. 03, 权利要求

1.

审查员 张建英

权利要求书1页 说明书23页

(54) 发明名称

磷酸酯表面活性剂

(57) 摘要

本发明公开了式 1 的化合物 $R_f-A-OP(O)(O^-M^+)(OROH)$ 式 1 其中 R_f 为任选被一个、两个或三个醚氧原子间插的 C_2-C_6 直链或支链全氟烷基; A 为 $(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n-$, $(CH_2)_oSO_2N(CH_3)(CH_2)_p-$, $O(CF_2)_q(CH_2)_r-$, 或 $OCHFCH_2OCH_2-$; m 为 0 至 4; n、o、p 和 r 各自独立地为 2 至 20; q 为 2; E 为任选被氧、硫或氮原子间插的 C_2-C_{20} 直链或支链烷基; 环烷基或 C_6-C_{10} 芳基; M 为 H 或第 I 族金属或铵阳离子 $(NH_xR^2)^+$, 其中 R^2 为 C_1-C_4 烷基, x 为 0 至 4, y 为 0 至 4, 并且 x+y 为 4; 并且 R 为任选被杂原子间插的 C_2-C_{60} 直链或支链烷基, 所述杂原子选自氧、硫或氮原子; 环状烷基; 或 C_6-C_{10} 芳基; 前提条件是当 R 大于 8 个碳时, 杂原子与碳原子的比率为至少 1 : 2。

1. 式 1 的化合物,

$R_f-A-OP(O)(O^-M^+)(OROH)$ 式 1

其中

R_f 为任选被一个、两个或三个醚氧原子间插的 C_2-C_6 直链或支链全氟烷基;

A 为 $(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n-$, $(CH_2)_oSO_2N(CH_3)(CH_2)_p-$, $O(CF_2)_q(CH_2)_r-$, 或 $OCHF CF_2OE-$;

m 为 0 至 4; n、o、p 和 r 各自独立地为 2 至 20; q 为 2;

E 为任选被氧、硫或氮原子间插的 C_2-C_{20} 直链或支链烷基; 环烷基或 C_6-C_{10} 芳基;

M 为 H 或第 I 族金属或铵阳离子 $(NH_xR^y)^+$, 其中 R^2 为 C_1-C_4 烷基, x 为 0 至 4, y 为 0 至 4, 并且 x+y 为 4; 并且

R 为任选被杂原子间插的 C_2-C_{60} 直链或支链烷基, 所述杂原子选自氧、硫或氮原子; 环状烷基; 或 C_6-C_{10} 芳基; 前提条件是当 R 大于 8 个碳时, 杂原子与碳原子的比率为至少 1 : 2。

2. 权利要求 1 的化合物, 其中 R 为 1) C_2-C_8 直链或支链烷基; 或 2) 被约 2 至约 20 个氧原子间插的 C_8-C_{40} 直链或支链烷基, 其中氧原子与碳原子的比率为约 1 : 2 至约 1 : 4。

3. 权利要求 1 的化合物, 其中 M 为 H、钠、钾或铵阳离子 $(NH_xR^y)^+$, 其中 R^2 为 C_1-C_4 烷基, x 为 0 至 4, y 为 0 至 4, 并且 x+y 为 4。

4. 权利要求 1 的化合物, 其中 1) A 为 $(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n-$; m = 0、1 或 2; n 为 2; R_f 为 C_4F_9 或 C_6F_{13} ; 并且 R 为 C_3 烷基或被约 2 至约 20 个氧原子间插的 C_8-C_{40} 直链或支链烷基; 2) A 为 $(CH_2)_oSO_2N(CH_3)(CH_2)_p-$, o 和 p 各自为 2, R_f 为 C_4F_9 或 C_6F_{13} , 并且 R 为 C_3 烷基或被约 2 至约 20 个氧原子间插的 C_8-C_{40} 直链或支链烷基; 3) A 为 $O(CF_2)_q(CH_2)_r-$, q 和 r 各自为 2, R_f 为 C_2F_5 或 C_3F_7 , 并且 R 为 C_3 烷基或被约 2 至约 20 个氧原子间插的 C_8-C_{40} 直链或支链烷基; 或 4) A 为 $OCHF CF_2OE-$, R_f 为 C_2F_5 或 C_3F_7 , 并且 R 为 C_3 烷基或被约 2 至约 20 个氧原子间插的 C_8-C_{40} 直链或支链烷基。

5. 权利要求 1 的化合物, 所述化合物在 0.1 重量%的水溶液浓度下具有约 22mN/m 或更低的表面张力。

6. 一种降低含水介质的表面张力的方法, 所述方法包括使所述介质接触权利要求 1 的化合物。

7. 权利要求 6 的方法, 其中所述介质为涂料组合物、胶乳、聚合物、地板涂饰剂、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、地板抛光剂、粘合剂、酸、碱或盐水。

8. 权利要求 6 的方法, 其中在与所述介质接触之前, 将式 1 的化合物施用到基底上。

9. 向涂覆的基底提供拒垢性、找平性和抗粘连性的方法, 所述方法包括在沉积到所述基底上之前, 向涂料基料中加入权利要求 1 的化合物, 所述涂料基料选自水分散性涂料、醇酸涂料、I 型聚氨酯涂料、不饱和聚酯涂料或地板抛光剂。

10. 在介质中提供起泡的方法, 所述方法包括使所述介质接触权利要求 1 的化合物。

11. 权利要求 10 的方法, 其中所述介质为 1) 含水介质或盐水介质; 2) 用于油井或气井中增产处理或用于油井或气井中钻井应用中的清洁溶液或介质; 3) 侵蚀性介质, 并且所述泡沫在 15 分钟内崩解; 或 4) 蚀刻溶液。

磷酸酯表面活性剂

发明领域

[0001] 本发明的领域为含氟化合物表面活性剂,具体地讲是磷酸酯表面活性剂,所述表面活性剂包含羟二醇或聚亚烷基二醇亲水性尾部和氟化疏水性尾部。

[0002] 发明背景

[0003] 对于具有含氟化合物链的表面活性剂和表面处理剂而言,在给定的浓度下全氟烷基链越长,包含氟的百分比就越高并且通常提供的性能也更好。然而,衍生自较长全氟烷基链的氟化物质的价格比较昂贵。因此,期望在产生相同或更高性能的同时降低氟的含量。降低氟含量将会降低成本,但必须保持产品的性能。

[0004] 2007 年 8 月 8 日提交的美国系列号 11/890,414(档案号 CH3195)公开了氟代烷基-烷基双尾磷酸酯表面活性剂,其具有两个连接到一个连接基团上的相异末端疏水性基团。美国专利 5,643,864 公开了每分子具有至少两个疏水性链和至少两个亲水性基团的阴离子表面活性剂,其可用作乳化剂、洗涤剂、分散剂和增溶剂。

[0005] 希望改善表面活性剂性能,具体地讲是降低在含水体系中的表面张力,并且希望提高氟效率,即提升表面活性剂的效率或性能,使得只需较低比例的昂贵氟组分就可获得相同水平的性能,或者使用相同含量的氟时具有更好的性能。尤其期望在同一化合物中具有疏水性和亲水性基团的表面活性剂,所述表面活性剂是氟高效的。还期望具有在盐水和侵蚀性介质(酸和碱)中稳定,同时仍保持改进的性能的表面活性剂。本发明提供了这样的表面活性剂。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明包含式 1 的化合物

[0008] $R_f-A-OP(O)(O^-M^+)(OROH)$ 式 1

[0009] 其中

[0010] R_f 为任选被一个、两个或三个醚氧原子间插的 C_2-C_6 直链或支链全氟烷基;

[0011] A 为 $(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n-$ 、 $(CH_2)_oSO_2N(CH_3)(CH_2)_p-$ 、 $O(CF_2)_q(CH_2)_r-$ 、或 $OCHFCH_2OE-$;

[0012] m 为 0 至 4;n、o、p 和 r 各自独立地为 2 至 20;q 为 2;

[0013] E 为任选被氧、硫或氮原子间插的 C_2-C_{20} 直链或支链烷基;环烷基或 C_6-C_{10} 芳基;

[0014] M 为 H 或第 I 族金属或铵阳离子 $(NH_xR_y^+)$,其中 R^2 为 C_1-C_4 烷基, x 为 0 至 4, y 为 0 至 4,并且 x+y 为 4;并且

[0015] R 为任选被杂原子间插的 C_2-C_{60} 直链或支链烷基,所述杂原子选自氧、硫或氮原子;环状烷基;或 C_6-C_{10} 芳基;前提条件是当 R 大于 8 个碳时,杂原子与碳原子的比率为至少 1:2。

[0016] 本发明还包括降低含水介质的表面张力的方法,所述方法包括使所述介质与如上定义的式 1 的组合物接触。

[0017] 本发明还包括向涂覆的基底提供拒垢性、找平性、和抗粘连性的方法,所述方法包括在沉积到所述基底上之前,向涂料基料中加入如上定义的式 1 的化合物。

[0018] 发明详述

[0019] 本文中商标以大写体标示。

[0020] 如本文所用,术语“侵蚀性介质”是指具有约 4 的最大 pH 的酸性溶液,或具有至少约 10 的 pH 的碱性溶液。

[0021] 本发明包含式 1 的化合物

[0022] $R_f-A-OP(O)(O^-M^+)(OROH)$ 式 1

[0023] 其中

[0024] R_f 为任选被一个、两个或三个醚氧原子间插的 C_2-C_6 直链或支链全氟烷基;

[0025] A 为 $(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n-$, $(CH_2)_oSO_2N(CH_3)(CH_2)_p-$, $O(CF_2)_q(CH_2)_r-$ 或 $OCHFCH_2OE-$;

[0026] m 为 0 至 4;n、o、p 和 r 各自独立地为 2 至 20;q 为 2;

[0027] E 为任选被氧、硫或氮原子间插的 C_2-C_{20} 直链或支链烷基;环烷基或 C_6-C_{10} 芳基;

[0028] M 为 H 或第 I 族金属或铵阳离子 $(NH_xR_y^+)$, 其中 R^2 为 C_1-C_4 烷基, x 为 0 至 4, y 为 0 至 4, 并且 x+y 为 4; 并且

[0029] R 为任选被杂原子间插的 C_2-C_{60} 直链或支链烷基, 所述杂原子选自氧、硫或氮原子;环状烷基;或 C_6-C_{10} 芳基;前提条件是当 R 大于 8 个碳时, 杂原子与碳原子的比率为至少 1 : 2。

[0030] 优选式 1 的化合物, 其中 R_f 为 C_3-C_6 全氟烷基。还优选其中 R_f 为 C_3 、 C_4 或 C_6 全氟烷基的那些。还优选式 1 的化合物, 其中 M 为钠或钾或铵阳离子 $(NH_xR_y^+)$, 其中 R^2 为 C_1-C_4 烷基, x 为 0 至 4, y 为 0 至 4, 并且 x+y 为 4。更优选式 1 的化合物, 其中 M 为铵阳离子 $(NH_xR_y^+)$, 其中 R^2 为 C_1-C_4 烷基, x 为 0 至 4, y 为 0 至 4, 并且 x+y 为 4。还优选式 1 的化合物, 其中 E 为任选被氧间插的 C_2-C_{20} 直链或支链烷基。更优选式 1 的化合物, 其中 E 为任选被氧间插的 C_2-C_{10} 直链或支链烷基。

[0031] 其它优选的式 1 的化合物是其中 R 为直链或支链 C_2-C_8 烷基, 并且更优选 C_3 烷基的那些。其它优选的式 1 的化合物是其中 R 为任选被氧原子间插的 C_8-C_{60} , 更优选 C_8-C_{40} 直链或支链烷基。当 R 大于 8 个碳原子时, 杂原子与碳原子的比率为至少 1 : 2, 优选约 1 : 2 至约 1 : 3。

[0032] 在一个实施方案中, R 为具有约 8 至约 50 个碳原子, 并且更优选约 8 至 40 个碳原子的被约 2 至约 20 个醚氧原子间插的直链或支链烷基, 其中醚氧原子与碳原子的比率为约 1 : 2 至约 1 : 4, 更优选约 1 : 2 至约 1 : 3。在这些化合物中, R 基团优选具有介于约 200 至约 1250 之间的分子量。

[0033] 式 1 为包含疏水性基团和亲水性基团的表面活性剂。通过使五氧化二磷 (P_2O_5) 或三氯化磷 ($POCl_3$) 与氟化醇反应, 然后加入烃二醇或聚(二醇), 制得式 1 的化合物。通常, 以大致等摩尔百分比的量将五氧化二磷或三氯化磷加入到氟化醇中。例如, 当使用五氧化二磷时, 加入相对于 P_2O_5 约 0.4 至约 1.6 摩尔当量的氟化醇。将所述混合物加热至约 70°C 至约 120°C, 优选约 100°C 至约 110°C 的温度, 并且保持若干小时, 优选保持约 3 至约 15 小时。然后将二醇或聚(二醇)加入到反应混合物中, 同时在上述温度下再持续加热约 3 至约 15 小时时间。二醇或聚(二醇)与 P_2O_5 的摩尔比为约 1.4 至约 2.6。在此之后, 任选加入约 1 重量%至约 3 重量%的表面活性剂。可使用多种表面活性剂中的任一种, 如得自 Sigma Aldrich (St. Louis, MO) 的 TERGITOL。约 1 至约 2 小时后, 加入氨并且搅拌, 之后加入水, 以获得式 1 磷酸酯。

[0034] 可用于式 1 的化合物合成中的二醇包括任选具有一个或两个双键的 C_2 - C_{60} 直链和支链醇。实例包括 1,3-丙二醇;丙二醇(1,2-丙二醇);二(乙二醇);三(乙二醇);四(乙二醇);聚(乙二醇)[PEG(OH)₂],其优选具有约 4 至约 20 个重复单元,并且更优选约 5 至约 15 个重复单元;聚(乙二醇)-聚丙二醇-聚(乙二醇)三嵌段聚合物[PEG-PPG-PEG-(OH)₂];以及环氧乙烷和环氧丙烷的无规共聚物,其优选具有约 200 至约 1250 的分子量 M_w 。聚(1,3-丙二醇)得自 E. I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington, DE)。标称分子量为 200 至 2000 的聚乙二醇得自 Aldrich Chemical Company(St. Louis, MO)。聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的三嵌段共聚物(PEG-PPG-PEG)得自 BASF(Mount Olive, NJ)。

[0035] 式 1 的化合物制备中用作反应物的氟代烷基醇描述于下文各个实施方案中。

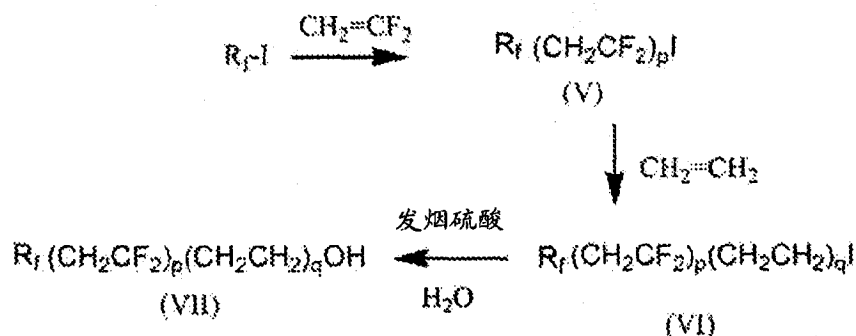
[0036] 本发明的一个实施方案是式 1 的化合物,其中 A 为 $(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n-$,本文以式 2 表示,

[0037] $R_f-(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n-O-P(O)(O^-M^+)(OROH)$ 式 2

[0038] 其中 R_f 、 R 、 m 、 n 、和 M 如上文式 1 中所定义。优选的式 2 化合物包括其中 R_f 为 C_4 或 C_6 全氟烷基, n 为 2, R 为 CH_2CH_2 , 并且 m 为 0、1 或 2 的那些。

[0039] 可用于制备式 2 各个实施方案的氟化醇可商购获得或可通过合成获得。氟化醇 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ 和 $C_4F_9CH_2CH_2OH$ 得自 E. I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington, DE)。根据下列方案 1, 通过合成获得氟化醇:

[0040]



方案 1

[0041] 偏二氟乙烯(VDF)与直链或支链的全氟烷基碘化物的调聚反应是熟知的,并可制备 $R_f(CH_2CF_2)_pI$ 结构的化合物,其中 p 为 1 至 3 或更大,并且 R_f 为 C_1 - C_6 的全氟烷基。例如参见 Balague 等人的“Synthesis of fluorinated telomers, Part 1, Telomerization of vinylidene fluoride with perfluoroalkyl iodides”(J. Fluor Chem. (1995), 70(2), 215-23)。通过分馏,分离出方案 1 中特定的调聚碘化物(V)。调聚碘化物(V)可通过美国专利 3,979,469(Ciba-Geigy, 1976)中所述的工序使用乙烯处理以提供调聚乙烯碘化物(VI),其中 q 为 1 至 3 或更大。方案 1 中的调聚乙烯碘化物(VI)可根据 WO 95/11877(Elf Atochem S. A.)中所公开的工序,使用发烟硫酸处理并且水解,以提供相应的调聚醇(VII)。在高压下,用过量的乙烯获得调聚乙烯碘化物(VI)的更高同系物($q = 2, 3$)。调聚乙烯碘化物(VI)可根据“J. Fluorine Chemistry”(104, 2, 173-183, 2000 年)中所述的方法,通过使用多种试剂处理调聚乙烯碘化物(XII),获得相应的硫醇。一个实例是调聚乙烯碘化物(VI)与硫代乙酸钠的反应,然后水解。

[0042] 本发明的另一个实施方案是式 1 的化合物,其中 A 为 $(\text{CH}_2)_o\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_p-$,本文以式 3 表示,

[0043] $\text{R}_f-(\text{CH}_2)_o\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_p-\text{OP}(\text{O})(\text{O}^-\text{M}^+)(\text{OROH})$ 式 3

[0044] 其中 R_f 、 R 、 o 、 p 和 M 如式 1 中所定义。优选的式 3 化合物包括其中 o 和 p 分别为 2, R_f 为 C_6H_{13} , 并且 R 为 CH_2CH_2 的那些。用于制备式 3 化合物的氟代烷基醇得自 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE)。作为另外一种选择,氟代烷基醇 $\text{R}_f(\text{CH}_2)_o\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_p-\text{OH}$, (其中 o 和 p 定义于上式 (1) 中) 由氟代烷基乙烯碘化物与硫氰酸钾水溶液的反应制得。蒸馏出无色液体状产物 $\text{R}_f(\text{CH}_2)_o\text{SCN}$, 然后通过约 $45 \sim 50^\circ\text{C}$ 下, 在高压釜中与氯气和乙酸反应若干小时, 将其转变成具有式 $\text{R}_f(\text{CH}_2)_o\text{SO}_2\text{Cl}$ 的氟化磺酰氯。然后使磺酰氯与胺例如 N- 甲基乙醇胺反应, 制得具有式 $\text{R}_f(\text{CH}_2)_o\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_p-\text{OH}$ 的氟化醇。

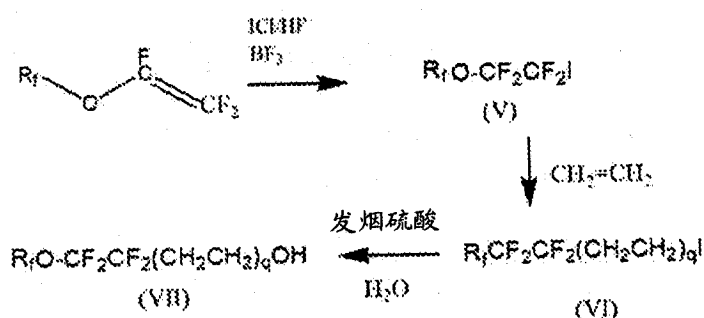
[0045] 本发明的另一个实施方案是式 1 的化合物,其中 A 为 $\text{O}(\text{CF}_2)_q(\text{CH}_2)_r-$, 本文以式 4 表示,

[0046] $\text{R}_f-\text{O}(\text{CF}_2)_q(\text{CH}_2)_r-\text{OP}(\text{O})(\text{O}^-\text{M}^+)(\text{OROH})$ 式 4

[0047] 其中 R_f 、 R 、 q 、 r 和 M 如式 1 中所定义。优选的式 4 化合物包括其中 q 和 r 分别为 2, R_f 为 C_3F_7 , 并且 R 为 CH_2CH_2 的那些。

[0048] 用作原料以制备式 4 组合物的氟醇可通过下列方案 2 中的一系列反应得到:

[0049]



[0050] 可根据美国专利 5, 481, 028 实施例 8 中描述的方法, 制得方案 2 中的式 (V) 全氟烷基醚碘化物原料, 所述专利公开了由全氟代正丙基乙烯基醚来制备式 (V) 化合物的方法。

[0051] 在方案 2 的第二步反应中, 使全氟烷基醚碘化物 (V) 与过量的乙烯在高温和高压下反应。虽然乙烯的加成反应可在加热下进行, 但是优选使用适宜的引发剂。所述引发剂优选为过氧化物, 如过氧化苯甲酰、过氧化异丁酰、过氧化丙酰、或过氧化乙酰。所述过氧化物更优选为过氧化苯甲酰。反应温度不受限制, 但是优选 110°C 至 130°C 范围内的温度。反应时间可随引发剂和反应条件而变化, 但是 24 小时通常是足够的。通过将未反应的原料从最终产物中分离出来的任何方法将产物纯化, 但蒸馏是优选的。每摩尔全氟烷基醚碘化物使用约 2.7 摩尔的乙烯, 使用 110°C 的温度和自生压力, 24 小时的反应时间, 并且通过蒸馏纯化产物, 获得了令人满意的最高达 80% 的收率。

[0052] 根据 WO 95/11877 (Elf Atochem S. A.) 中公开的方法, 用发烟硫酸处理方案 2 中的全氟烷基醚乙烯碘化物 (VI) 并且水解获得相应的醇 (VII)。作为另外一种选择, 所述全氟烷基醚乙烯碘化物可以用 N- 甲基甲酰胺处理, 随后用乙醇 / 酸水解。约 130°C 至 160°C 的温度是优选的。在高压下, 用过量的乙烯获得方案 2 中调聚乙烯碘化物 (VI) 的更高同系

物 ($q = 2, 3$)。

[0053] 可根据“J. Fluorine Chemistry” (104, 2, 173-183, 2000 年) 中所述的方法, 通过使用多种试剂处理方案 2 中的调聚乙烯碘化物 (VI), 获得相应的硫醇。一个实例是方案 2 中的调聚乙烯碘化物 (VI) 与硫代乙酸钠反应, 然后水解。还可通过常规的方法处理方案 2 中的调聚物乙烯碘化物 (VI), 以提供相应的硫代乙醇或硫乙胺。

[0054] 本发明的另一个实施方案是式 1 的化合物, 其中 A 为 $\text{OCHFCF}_2\text{OE}-$, 本文以式 5 表示,

[0055] $\text{R}_f\text{-OCHFCF}_2\text{OE-OP(0)(0}^-\text{M}^+)(\text{OROH})$ 式 5

[0056] 其中 R_f 、R、E 和 M 如式 1 中所定义。优选的式 5 化合物包括其中 R_f 为 C_3F_7 并且 R 为 CH_2CH_2 的那些。

[0057] 用作原料以制备式 5 组合物的氟醇可通过在碱金属化合物的存在下, 使二氧杂环己烷与二醇反应制得。例如, 通常在密闭的不锈钢反应容器中, 在碱金属如 KOH 的存在下, 使具有式 $\text{R}_f\text{OCF}=\text{CF}_2$ 的二氧杂环己烷与二醇如 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 在约 70°C 下反应约 8 小时。所述二醇的用量为约 1 至约 15 摩尔每摩尔醚, 优选约 1 至约 5 摩尔每摩尔醚。适宜的碱金属化合物包括碱金属、碱土金属、碱金属氢氧化物、碱金属氢化物、或碱金属氮化物。优选碱金属如 Na、K 或 Cs, 或碱金属氢化物如 NaH 或 KH。反应在约 40°C 至约 120°C 的温度下进行。可在任选溶剂如醚或腈中实施反应。

[0058] 本发明的式 1 的化合物是用于含水制剂中的表面活性剂, 其中需要约 18 达因/厘米或 18mN/m (毫牛顿/米) 的极低表面张力。本发明的表面活性剂提供“氟效率”。术语“氟效率”是指提升表面活性剂或处理剂的效率或性能, 使得只需较低比例的昂贵氟组分就可获得相同水平的性能, 或者使用相同含量的氟时具有更好的性能。与常规氟化表面活性剂相比, 本发明表面活性剂中的氟含量比常规氟化表面活性剂中的氟含量低约 50% 至约 70%。

[0059] 上述式 (1) 化合物是氟化磷酸酯表面活性剂, 其在非常低的浓度下降低表面张力。在所述表面活性剂在介质 (通常为液体) 中的浓度小于约 0.2 重量%, 并且优选小于 0.1 重量% 下, 所述介质中的此表面张力值小于约 25 毫牛顿每米, 优选小于约 20 毫牛顿每米。所述表面活性剂的特征在于, 其在低浓度下, 通过选择性吸附在界面上, 来有效降低表面张力, 这是由表面活性剂的两亲特性所造成的。术语“两亲”是指可吸引两种不同类型的介质。所述表面活性剂包含水溶性亲水部分和水不溶性疏水部分。

[0060] 本发明还包括降低含水介质表面张力的方法, 所述方法包括使所述介质与如上所述的式 1 的组合物接触。多种介质中的任意一种均适用于本发明的方法。所述介质通常是液体。优选含水的烃和卤烃体系。适宜的介质实例包括涂料组合物、胶乳、聚合物、地板涂饰剂、油墨、乳化剂、发泡剂、隔离剂、排斥剂、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、地板抛光剂、或粘合剂。由于本发明的组合物的表面活性剂特性, 向介质中添加本发明的组合物导致介质表明张力的降低。通常将本发明的组合物与介质简单共混或者添加到介质中。约 0.1 重量% 的表面活性剂低浓度足以将表面张力降至小于约 22mN/m , 优选小于约 20mN/m , 更优选小于约 18mN/m 。

[0061] 本发明还包括向涂覆的基底提供拒垢性、找平性和抗粘连性的方法, 所述方法包括在沉积到所述基底上之前, 向涂料基料中加入式 1 的化合物。如本文所用, “找平性”是

指施用到基底上时,涂层的覆盖均匀性。不可取的是,存在涂层的拖尾,表面缺陷,或沿边缘或其它处的基底表面发生缩退。均匀涂布将在基底表面上提供优异的干燥涂层。“粘连”是在涂层已干燥后,将两个涂层表面压在一起时,或两个涂层表面彼此长时间接触放置时,两个涂层表面不可取地粘在一起。当粘连发生时,表面的分离可导致在一个或两个表面上涂层的破裂。因此,抗粘连性在许多情况下(其中两个涂覆的表面需要接触,例如在窗框上)是有益的。

[0062] 合适的涂料组合物,本文用术语称为“涂料基料”,包括以下物质的组合物(通常为液体制剂):醇酸涂料、I型聚氨酯涂料、不饱和聚酯涂料或水分散涂料,并被施加到基底上以用于在基底表面上生成持久的薄膜。这些均是常规的漆料、染色剂、以及类似的涂料组合物。

[0063] 如本文所用,术语“醇酸涂料”是指基于醇酸树脂的常规液体涂料,通常为漆料、透明涂料或染色剂。所述醇酸树脂是复杂的支链和交联的聚酯,其包含不饱和的脂族酸残基。常规的醇酸涂料使用固化的或干燥的醇酸树脂作为基料或成膜组分。醇酸树脂涂料包含衍生自干性油的不饱和脂族酸残基。这些树脂在氧气或空气的存在下自发地聚合以产生固体保护膜。所述聚合反应被称为“干燥”或“固化”,并且作为油的脂族酸组分中不饱和碳-碳键通过大气氧自动氧化的结果而发生。当作为配制好的醇酸涂料的薄液层应用到表面上时,所形成的固化薄膜是相对坚固的,非熔融的,并且在许多有机溶剂中大体上不溶解的,所述有机溶剂可用作未氧化的醇酸树脂或干性油的溶剂或稀释剂。此类干性油已被用作油基涂料的原料并且描述在文献中。

[0064] 如下文所用,术语“聚氨酯涂料”是指基于I型聚氨酯树脂的常规液体涂料,通常为漆料、透明涂料或染色剂。聚氨酯涂料通常包含聚异氰酸酯(通常为甲苯二异氰酸酯)与干性油酸的多元醇酯的反应产物。通过ASTMD-1将聚氨酯涂料分成五个类别。I型聚氨酯涂层包含预反应的可自氧化的粘合剂,如先前引用的“Surface Coatings”第I卷中所述。这些还作为聚氨酯改性醇酸树脂、聚氨酯改性的醇酸、油改性的聚氨酯、聚氨酯油或聚氨酯醇酸为人所知,它们是最大类别的聚氨酯涂料,并且包括漆料、透明涂料或染色剂。通过基料中不饱和干性油残基的空气氧化和聚合反应而形成固化的涂层。

[0065] 如下文所用,术语“不饱和聚酯涂料”是指基于不饱和聚酯树脂的常规液体涂料,其可溶解于单体中,并且根据需要可包含引发剂和催化剂,通常作为漆料、透明涂料或凝胶涂料制剂。不饱和的聚酯树脂包含作为不饱和预聚物的产物,所述产物得自二元醇(如1,2-丙二醇或1,3-丁二醇)与酸酐形式的不饱和酸(如马来酸(或者马来酸和饱和酸如邻苯二甲酸))的缩聚反应。所述不饱和预聚物是在链中包含不饱和度的线型聚合物。将其溶解于合适的单体(例如苯乙烯)中以产生最终的树脂。所述薄膜通过自由基机理由线型聚合物和单体的共聚作用而产生。自由基可通过加热或者更通常通过过氧化物如过氧化苯甲酰的加入而产生,所述过氧化物被分开包装并且在使用前添加。此类涂料组合物经常被称为“凝胶涂料”涂饰剂。为了在室温下固化,通过某些金属离子(通常是钴)催化将过氧化物分解成自由基。在应用前,将过氧化物和钴化合物的溶液分别添加到混合物中并且搅拌均匀。通过自由基机理固化的不饱和聚酯树脂还适合于使用例如紫外光辐射进行固化。这种形式的固化(其中不产生热)尤其适合于木材或木板上的薄膜。还可使用其它的辐射源,例如电子束固化。

[0066] 如本文所用,术语“水分散的涂料”是指旨在装饰或保护基底的涂料,所述涂料包含水作为基本分散组分,如乳液、胶乳或分散于含水相中的成膜材料悬浮液。“水分散的涂料”是描述许多制剂并且包括上述类别成员以及其它类别成员的总类别。水分散的涂料通常包含其它常见的涂料成分。水分散的涂料的实例包括但不限于有颜料的涂料如乳胶漆;无颜料的涂料如木材密封剂、染色剂和涂饰剂;用于砖石和水泥的涂料;以及水基沥青乳液。水分散的涂料任选地包含表面活性剂、保护性胶体和增稠剂、颜料和填料颜料、防腐剂、杀真菌剂、冻融稳定剂、消泡剂、pH 调节剂、聚结助剂、以及其它成分。对于乳胶漆来讲,成膜材料是丙烯酸酯丙烯酸类、乙烯基-丙烯酸类、乙烯基或它们的混合物的胶乳聚合物。此类水分散涂料组合物由 C. R. Martens 描述于“Emulsion and Water-Soluble Paints and Coatings”(Reinhold Publishing Corporation, New York, NY, 1965) 中。

[0067] 如本文所用,术语“干燥涂层”是指涂层组合物已干燥、固定或固化后获得的最终装饰性和/或保护性薄膜。作为非限制性实例,此类最终薄膜可通过固化、聚结、聚合、互穿、辐射固化、紫外固化或蒸发来获得。最终的薄膜还可在干燥涂料中以干燥的和最终的状态被应用。

[0068] 当用作涂料基料的添加剂时,如上定义的本发明式 1 的化合物通过在室温或环境温度下充分搅拌而被有效地加入到涂料基料或其它组合物中。可采用更复杂的混合,如使用机械摇动器或者提供加热或其它方法。此类方法不是必需的,并且不会显著改善最终的组合物。当用作乳胶漆的添加剂时,本发明的组合物一般以按本发明的组合物的干重计约 0.001 重量%至约 5 重量%加入到湿漆料中。优选使用约 0.01 重量%至约 1 重量%,并且更优选约 0.1 重量%至约 0.5 重量%。

[0069] 地板蜡、抛光剂或涂饰剂(下文称为“地板涂饰剂”)一般是水基或溶剂基聚合物乳液。本发明式 1 的表面活性剂适用于此类地板涂饰剂中。可商购获得的地板涂饰剂组合物通常为水乳液基聚合物组合物,所述组合物包含一种或多种有机溶剂、增塑剂、涂层助剂、消泡剂、表面活性剂、聚合物乳液、金属络合剂和蜡。通常控制聚合物的粒度范围和固体含量以控制产品粘度、薄膜硬度和抗变质性。包含极性基团的聚合物可用于增强溶解度并且还可用作润湿剂或找平剂以提供良好的光学性质,诸如高光泽度和清晰度的反射图像。

[0070] 可用于地板涂饰剂中的优选聚合物包括丙烯酸聚合物、衍生自环状醚的聚合物、和衍生自乙烯基取代的芳族化合物的聚合物。丙烯酸聚合物包括各种聚(丙烯酸烷基酯)、聚(甲基丙烯酸烷基酯)、羟基取代的聚(丙烯酸烷基酯)和聚(甲基丙烯酸烷基酯)。用于地板涂饰剂中的可商购获得的丙烯酸共聚物包括例如甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸(MMA/BA/MAA)共聚物;甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯/丙烯酸(MMA/BA/AA)共聚物等等。可商购获得的苯乙烯-丙烯酸共聚物包括苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸(S/MMA/BA/MMA)共聚物;苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯/丙烯酸(S/MMA/BA/AA)共聚物;等等。衍生自环状醚的聚合物通常在环中包含 2 至 5 个碳原子,所述环任选被烷基取代。实例包括各种环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃、四氢吡喃、二氧杂环己烷、三氧杂环己烷和己内酯。衍生自乙烯基取代的芳族化合物的聚合物包括例如由苯乙烯、吡啶、共轭双烯及它们的共聚物制得的那些。聚酯、聚酰胺、聚氨酯和聚硅氧烷也可用于地板涂饰剂中。

[0071] 用于地板涂饰剂中的蜡或蜡混合物包括植物、动物、合成和/或矿物质源的蜡。代

表性的蜡包括,例如,巴西棕榈蜡、小烛树蜡、羊毛脂、硬脂精、蜂蜡、氧化聚乙烯蜡、聚乙烯乳液、聚丙烯、乙烯和丙烯酸酯的共聚物、氢化椰子油或大豆油以及矿物质蜡诸如石蜡或纯地蜡。按所述最终组合物的重量计,所述蜡的含量通常在 0 重量%至约 15 重量%范围内,且优选在约 2 重量%至约 10 重量%范围内。

[0072] 当用作地板涂饰剂的添加剂时,如上所定义的本发明式 1 的组合物通过在室温或环境温度下充分搅拌而被有效地引入到所述组合物中。可采用更复杂的混合,如使用机械摇动器或者提供加热或其它方法。当用作地板涂饰剂的添加剂时,一般将按本发明组合物干重计约 0.001 重量%至约 5 重量%的本发明组合物加入到湿组合物中。优选使用约 0.01 重量%至约 1 重量%,并且更优选约 0.1 重量%至约 0.5 重量%。

[0073] 地板蜡或抛光剂是水基的、溶剂基的以及聚合物。本发明表面活性剂适于与任何这些物质一起使用。水基蜡和聚合物蜡无需抛光,干燥达到高光泽度;溶剂基蜡需要充分抛光。建议水基蜡用于沥青地板、聚乙烯树脂地板、乙烯基石棉地板和橡胶砖地板;溶剂基蜡产生硬质明亮的面漆,并且最好用于木质地板、软木地板和水磨石地板。自抛光蜡诸如聚合物或树脂将会泛黄或掉色,并且在高负荷区域会磨损;应将它们剥离并且在三或四个涂层后重新施用。

[0074] 本发明还包括提供在介质中发泡的方法,所述方法包括使所述介质与如上定义的式 1 的化合物接触。通常将本发明的式 1 的化合物与介质简单共混,或加入到介质中。本发明的表面活性剂在含水介质、盐水介质、酸性和碱性介质中是稳定的。当用作添加剂以提供发泡作用时,本发明的式 1 的化合物通过在室温或环境温度下充分搅拌而被有效地引入到所述介质中。可采用更复杂的混合,如使用机械摇动器、机械搅拌器,或者提供加热或其它方法。搅拌越剧烈,通常将获得越大的泡沫量。表面活性剂在介质中最小约 0.01 重量%,优选 0.02 重量%,更优选 0.1 重量%的低浓度足以提供发泡作用。

[0075] 用于本发明方法中的表面活性剂可产生泡沫,并且使水溶液中稳定的泡沫保持一段时间。发泡度和稳定泡沫保持时间可用于许多应用中。起泡是含氟表面活性剂的重要特性,所述含氟表面活性剂用作清洁剂的添加剂、用于起泡的钻井液添加剂、和用于油田增产活动的流体添加剂。在清洁溶液中,通常使用泡沫来促进活性清洁成分粘附到表面上。水基或溶剂基钻井液在钻井期间起泡,从而有助于从钻头周围的井中移除细屑。含氟表面活性剂的加入提高了钻井液的起泡特性。如果这些细屑没有被有效移除,它们可能造成钻头损伤、耗时并且费钱。含氟表面活性剂还提高了井处理(如水力压裂处理或基岩处理)期间增产流体的特性,用以恢复或增加油井和气井的井产能本发明提供起泡的式 1 表面活性剂和方法可用于这些应用中。

[0076] 本发明提供起泡的式 1 表面活性剂和方法也可用于需要侵蚀性(酸和碱)介质的应用中。此类应用的实例包括电子组件或光电组件制造中或侵蚀性清洁溶液中的蚀刻过程。就侵蚀性清洁剂和蚀刻应用而言,具有可在长时间内持续性产生泡沫的添加剂是不可取的。处理期间此类持续的泡沫需要使用消泡剂,并且在制造过程期间可能产生困难。因此,不期望提供长时间保持的泡沫,而是期望提供在高度酸性和碱性条件下快速崩解的泡沫。本发明提供起泡的式 1 表面活性剂和方法提供了在侵蚀性介质中快速崩解的泡沫。在酸性或碱性介质中,由本发明方法提供的泡沫在约 15 分钟内,优选在约 10 分钟内,并且更优选在约 5 分钟内崩解。因此,本发明提供起泡的式 1 表面活性剂和方法可用于这些应用

中。

[0077] 大体上,本发明的式 1 表面活性剂和方法可用于多种最终使用应用中。本发明的表面活性剂提供了在低浓度(如低于 0.5 重量%的水溶液)下具有表面活性剂功效的化合物。本发明的化合物包含较低的氟(经改善的氟效率),具有较低的表面张力,或一般来讲与常规氟代烷基表面活性剂相当。本发明的化合物提供了改变表面特性如拒斥性、找平性和抗粘连性的优点,与现有技术组合物相比,其使用较少的氟获得相同水平的性能,或使用相同含量的氟提供更好的性能。因此,表面活性剂特性的改善降低了总生产成本,同时改善了表面活性剂产品的性能。本发明的表面活性剂还提供了在盐水和侵蚀性介质如酸和碱中稳定的优点。就磷酸酯功能性表面活性剂而言,该稳定性是意料不到的。该稳定性表示,所述表面活性剂可在多种应用中用于提供表面活性和起泡特性。

[0078] 材料和测试方法

[0079] 下列材料和测试方法用于本文实施例中。

[0080] 1) $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$, 得自 Sigma Aldrich (St. Louis, MO)。

[0081] 2) $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$

[0082] 将乙烯 (25g) 加入到装有 $C_4F_9CH_2CF_2I$ (217g) 和 d-(+)-柠檬烯 (1g) 的高压釜中,并且将反应器在 240℃ 下加热 12 小时。通过真空蒸馏对产物进行分离从而得到 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2I$ 。向 50g $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2I$ 中缓慢加入发烟硫酸 (70mL),并在 60℃ 下将混合物搅拌 1.5 小时。用冰冷的 1.5 重量%的 Na_2SO_3 水溶液将反应淬灭并且在 95℃ 下加热 0.5 小时。分离出底层并且用 10 重量%的乙酸钠水溶液洗涤,然后蒸馏以得到 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$: 2mmHg (267 帕斯卡) 下的沸点为 54℃ 至 57℃。

[0083] 3) $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$

[0084] 在氮气下将 $C_3F_7OCF_2CF_2I$ (100g, 0.24mol) 和过氧化苯甲酰 (3g) 装入容器中。然后在 -50℃ 下实施一系列的三次抽真空 / 充氮气程序,然后加入乙烯 (18g, 0.64mol)。将所述容器在 110℃ 加热 24 小时。将高压釜冷却至 0℃ 并且在放气后打开。然后将产物收集在瓶子中。将该产物蒸馏,以 80% 收率给出 80g 的 $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2I$ 。在 25mmHg 的压力 (3325Pa) 下,沸点为 56 至 60℃。

[0085] 将 $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2I$ (300g, 0.68mol) 和 N-甲基-甲酰胺 (300mL) 的混合物加热至 150℃ 并保持 26 个小时。然后将该反应冷却至 100℃,随后加入水以分离出粗酯。将乙醇 (77mL) 和对甲苯磺酸 (2.59g) 加入到粗酯中,并且将反应在 70℃ 搅拌 15 分钟。然后将甲酸乙酯和乙醇蒸馏出以得到粗产物。将粗产物溶于乙醚中,依次用亚硫酸钠水溶液、水和盐水洗涤,然后用硫酸镁干燥。然后将该产物蒸馏,以 85% 收率给出 199g 的 $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2I$ 。40mmHg (5320Pa) 下的沸点为 71℃ 至 73℃。

[0086] 4) RHOPLEX 3829 (制剂 N-29-1),得自 Rohm&Haas (Philadelphia, PA)。

[0087] 5) MAB 漆料是具有丙烯酸半光泽树脂的漆料,在 85 度下具有 84% 的光泽度,得自 M. A. Bruder and Sons, Inc. (Broomall, PA)。

[0088] 6) TERGITOL 15-S-9 得自 Sigma Aldrich (St. Louis, MO)。

[0089] 7) 1,3-丙二醇和聚(1,3-1,3-丙二醇)得自 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE)。

[0090] 8) 四(乙二醇)和聚(乙二醇)得自 Sigma Aldrich (St. Louis, MO)。

[0091] 测试方法 1:润湿和找平测试

[0092] 为测试样品润湿和找平性能方面的行为,将所述样品加入到地板抛光剂 (RHOPLEX 3829, 制剂 N-29-1, 得自 Rohm & Haas (Philadelphia, PA)) 中。通过润湿得自 Interfuse Vinyl Tiles (Estrie, Sherbrooke, QC Canada) 的 12 英寸乘 12 英寸 (30.36cm×30.36cm) 的乙烯基地地板砖, 加入粉末状氧漂清洁剂, 并且使用得自 3M Company (St. Paul, MN) 的绿色 SCOTCH-BRITE 擦洗垫擦洗, 彻底清洁所述乙烯基地地板砖。采用此擦洗步骤来移除所述地板砖上之前就存在的涂层。所述地板砖起初具有均匀的光亮面漆; 均匀的晦暗面漆表明涂层已被移除。然后使地板砖风干过夜。通过用去离子水稀释, 制备 1 重量%的待测试表面活性剂的溶液。按照树脂制造商的规程, 制备 100g 份量的 RHOPLEX 3829N-29-1 制剂, 然后加入 0.75g 1 重量%的表面活性剂溶液, 以提供测试地板抛光剂。

[0093] 通过如下方法将测试地板抛光剂施用到地板砖上: 将 3mL 份量的测试地板抛光剂置于地板砖的中心, 然后使用粗棉布施用装置从顶部铺展至底部, 最后使用所述施用装置将一个大的“X”横跨过地板砖。随后在评定步骤中, 所述“X”提供找平根据。用两层 18×36 英寸 (46×91cm) 的粗棉布 (得自 VWR, West Chester, PA) 片折叠两次成为八层布垫, 来制备所述施用装置。然后将所述布垫的一角用作施用装置。使地板砖干燥 30 分钟, 并且总共施加 5 次涂覆 (涂层号 1 至 5) 并且干燥, 在每个涂层已干燥后实施 X 测试。在每次涂覆之后, 按照所述表面活性剂提升地板砖表面上地板抛光剂的润湿和找平的能力将所述地板砖分成 1 至 5 级 (1 代表最差, 5 代表最好)。根据与用不含添加的表面活性剂的地板抛光剂处理的地板砖进行的比较, 使用下列地板砖评定标准来确定等级。

[0094] 表 1:找平性的地板砖视觉评定标准**[0095]**

打分	描述
1	薄膜表面覆盖不平, 显著的条痕和表面缺陷
2	许多表面缺陷和条痕是明显的, 但是一般来讲, 薄膜覆盖整个地板砖表面
3	可见的条痕和表面缺陷, 薄膜沿地板砖的边缘缩退
4	较少的表面不规则或条痕
5	无可见的表面缺陷或条痕

[0096] 测试方法 2:表面张力测量

[0097] 根据美国材料与试验协会 ASTM#D1331-56, 采用 Wilhelmy 平板方法, 在 KRUSS K11 2.501 型张力计 (KRUSS USA, Matthews, NC) 上, 依照设备的指导测定表面张力。将已知周长的竖直板连接到天平上, 并且测量由于润湿而产生的力。按添加剂固体的去离子水溶液的重量计, 将待测的每个实施例加入到去离子水。作为另外一种选择, 将待测的每个实施例加入到 2 重量%的 KCl 去离子水溶液、15 重量%的 HCl 去离子水溶液、或 15 重量%的 KOH 去离子水溶液中, 每一种按实施例固体的去离子水溶液的重量计。制得若干种不同的浓度。每个稀释液进行十次平行测定, 并且采用下列仪器设定:

[0098] 方法:平板法表面张力测试

[0099] 间隔:1.0s

[0100] 湿长:40.2mm

[0101] 读数限值:10

[0102] 最小标准偏差:2 达因 / 厘米

[0103] 重力加速度:9.80665m/s²

[0104] 结果以 mN/m(达因 / 厘米)为单位,标准偏差小于 1 达因 / 厘米。根据制造的建议来使用张力计。

[0105] 测试方法 3:接触角

[0106] 通过固着液滴法来测量接触角,所述方法由 A. W. Adamson 描述于“The Physical Chemistry of Surfaces”第五版(Wiley & Sons, New York, NY, 1990 年)中。与测量接触角的设备和步骤有关的其它信息由 R. H. Dettre 等人提供于“Wettability”(由 J. C. Berg 编辑, Marcel Dekker, New York, NY, 1993 年)中。

[0107] 在固着液滴法中,使用 Ramè-Hart 光具座(得自 Ramè-Hart Inc., 43 Bloomfield Ave., Mountain Lakes, NJ)将基底保持在水平位置。在规定的温度使用得自相同制造商的伸缩式测角器来测量接触角。将按添加剂固体漆料溶液的重量计 0.018 重量%的每个待测实施例加入到 MAB 漆料中。将一滴测试液体滴在聚酯磨砂测试样板(Leneta P-121 暗黑型或等同物, Leneta Company, Mahwah, NJ)上,并且在液滴和表面之间的接触点上精确地确定切线。通过增加液滴尺寸,测定前进角。数据表示为前进接触角。

[0108] 有机液体接触角与表面清洁度和积尘度之间的关系由 A. W. Adamson 描述于上文文献中。一般来讲,较高的十六烷接触角表明表面具有较高的防尘性和拒污垢性,以及更容易的表面可清洁性。

[0109] 测试方法 4:建筑用乳胶漆的抗粘连性

[0110] 本文所述的测试方法为用于建筑漆料抗粘连性测试的 ASTM D4946-89 标准测试方法的变型,其以引用方式并入本文。在该测试中,评估了要测试漆料的抗对面粘连性。为了该测试的目的,将粘连定义为,将两个涂漆表面压在一起时,或两个涂漆表面彼此长时间接触放置时,两个涂漆表面不可取地粘在一起。

[0111] 将按添加剂固体漆料溶液的重量计 0.018 重量%的每个待测实施例加入到漆料中。所用漆料为得自 M. A. Bruder and Sons, Inc. (Broomall, PA) 的 MAB 漆料。使用涂胶刀将要被测试的漆料涂在聚酯测试板上。保护好所有涂漆过的样板以防止表面污染,例如油脂、油、指纹、灰尘等。通常,在浇铸漆料之后 24 小时开始测试结果。在调节室中,采用如上文引用的 ASTM 测试方法中指定的受控温度和湿度,将所述样板调节所需的一段时间后,从涂漆过的试验样板上切出六个正方形(3.8cm×3.8cm)。对于待测试的每个漆料,放置切下的部分(三对),使漆料表面呈面对面的形式。将面对面的样品置于 50℃烘箱中的大理石托盘上。将接触样品的具有较小直径的 8 号塞子置于上面,然后将 1000g 的砝码置于塞子顶部。这将对样品产生 1.8psi(12,400 帕斯卡)的压力。对于每个所测试样品,使用一个砝码和塞子。准确地在 30 分钟后,从测试样品上取走塞子和砝码。在测试抗粘连性之前,将所述样品从烘箱移出,并且使其在调节室中冷却 30 分钟。

[0112] 在冷却之后,使用缓慢且稳定的力将各个样品剥离开。如由方法的操作者所确定,

对应于主观粘着性评价（涂漆的样品分离时所产生的声音）或者密封（两个涂漆表面的完全粘合），将抗粘连性从 0 至 10 进行评级。将样品置于耳朵附近以实际听取粘着性的程度。等级体系描述在以下标题为“抗粘连性数字等级”的表 2 中。由样品和粘附的漆料表面部分的外观来评估密封的程度。从测试板背衬撕下的漆料表明密封的程度。较高的数表示较好的抗粘连性。

[0113] 表 2 :抗粘连性数值评定

[0114]

抗粘连性数值评定	分离的描述	性能描述
10	无粘着	完美
9	痕量粘着	优异
8	非常轻度的粘着	非常好
7	轻度的粘着	良好 / 极好
6	中等至轻度的粘着	良好
5	中等的粘着	中等
4	非常粘, 无密封	较差至中等
3	5-25% 密封	太差
2	25-50% 密封	太差
1	50-75% 密封	极差
0	75-100% 密封	极差

[0115] 测试方法 5 :共混机起泡测试

[0116] 用于评定用于油田应用的含氟表面活性剂起泡性的测试方法为共混机起泡测试 ASTM D3519-88- 含水介质中泡沫标准测试方法（共混机测试）的改进形式。在该测试中，评定样品在水溶液中产生泡沫并且将稳定的泡沫保持一段时间的能力。共混机、带刻度的量筒、玻璃样品瓶和秒表是仅需要的材料。首先，制得测试底液的原液。这些溶液是硬水、自来水、去离子水、或人造海水。在所期望的测试底液中制备 100mL 具有 0.1% 待测含氟表面活性剂活性成分的样品，并且搅拌过夜以确保完全混合。用大量去离子水清洁所述共混机。清洁后，将共混机组装以供使用。将 100mL 测试流体样品倒入到共混机广口瓶中。用温度计测定测试流体的温度并且记录。然后使共混机在 50-60% 功率下运转 20 秒。20 秒后，立即将液体和泡沫倒入到 500mL 带刻度的量筒中。以 mL 为单位测定初始的液体和泡沫高度，并且启动定时器。将其指定为时间零点处的最大总泡沫高度。使带刻度的量筒静置。在秒表启动后 5 分钟、10 分钟和 15 分钟，再对液体和泡沫高度（以 mL 为单位）进行测定。此外，还记录泡沫的半衰期。半衰期是一半液体流至带刻度量筒底部的时间。在此时间内，

记录任何泡沫观察数据,如致密或稀疏的泡沫以及泡沫持久度。较大的泡沫高度(以 mL 为单位)表明样品起泡更多。始终如一的高泡沫高度(以 mL 为单位)表明持久起泡。使用共混机起泡测试,作为样品产生的泡沫量的指示,并且还展示了泡沫的持久性。

[0117] 测试方法 6:氮气鼓泡泡沫测试

[0118] 采用氮气鼓泡泡沫测试方法来评定含氟表面活性剂在用于清洁和蚀刻应用的酸性和碱性溶液中的起泡性。首先,制得测试底液的原液。这些溶液为 15% HCl 和 15% KOH。在所期望的测试底液中制备 20mL 具有 0.1% 待测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。测定 30 秒、5 分钟、10 分钟和 15 分钟后泡沫和液体的高度,以 mL 为单位。还记录泡沫质量和持久度的观察数据。使用氮气鼓泡泡沫测试,作为样品产生的泡沫量和泡沫持久性的指示。

[0119] 测试方法 7:Wickbold 喷枪法(用于氟分析)

[0120] 将氟化化合物的矿化定量的有效方法是 Wickbold 喷枪燃烧法。所述方法(详述于“Angew Chem.”66(1954)173 中)显示了含氟化合物的化合物无关性。在该方法中,将分析样本置于陶瓷容器中,并且通常通过在充足的氧气流中用外部加热来使样本完全燃烧。使气态反应产物通过含有过量氧气的辅助氢气/氧气焰,使得燃烧变得完全。然后将气态流出物冷凝,并且氟化物溶解于水流中,将所述水流收集以供分析。然后通常使用氟离子选择电极,简便地测定含水氟化物。

实施例

[0121] 实施例 1

[0122] 在 80℃ 下将五氧化二磷 (2.52g, 0.018mol) 加入到 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ (5g, 0.014mol) 中,并且将反应在 105℃ 下加热 6 小时。在 95℃ 下将丙二醇 (3.14g, 0.041mol) 加入到反应混合物中,搅拌 3.5 小时,然后在 86℃ 下加入得自 Sigma Aldrich (St. Louis, MO) 的 TERGITOL 15-S-9 表面活性剂 (2.11g)。10 分钟后,加入氨水 (2.49mL, 0.04mol, 30%),并且在 70℃ 下将反应搅拌 10 分钟。加入水 (77.5mL),并且将反应在 70℃ 下搅拌 1 小时,获得式 1 磷酸酯。采用测试方法 1 至 4,测定所得产物的找平性、表面张力、接触角和抗粘连性。结果列于表 3 至 6 中。

[0123] 实施例 2

[0124] 在 80℃ 下将五氧化二磷 (1.51g, 0.011mol) 加入到 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ (2g, 0.0055mol) 中,并且将反应在 105℃ 下加热 6 小时。在 95℃ 下将丙二醇 (2.09g, 0.0275mol) 加入到反应混合物中,搅拌 3.5 小时,然后在 86℃ 下加入得自 Sigma Aldrich (St. Louis, MO) 的 TERGITOL 15-S-9 表面活性剂 (1.26g)。10 分钟后,加入氨水 (1.49mL, 0.024mol, 30%),并且在 70℃ 下将反应搅拌 10 分钟。加入水 (46.5mL),并且将反应在 70℃ 下搅拌 1 小时,获得式 1 磷酸酯。采用测试方法 1 至 4,测定所得产物的找平性、表面张力、接触角和抗粘连性。结果列于表 3 至 6 中。

[0125] 实施例 3

[0126] 在 80℃ 下将五氧化二磷 (1.51g, 0.011mol) 加入到 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ (4g, 0.011mol)

中,并且将反应在 105℃下加热 12 小时。在 100℃下将聚乙二醇 (MW 200 :4.4g,0.022mol) 加入到反应混合物中并且搅拌 12 小时,然后在 86℃下加入得自 Sigma Aldrich (St.Louis, MO) 的 TERGITOL15-S-9 表面活性剂 (1.37g)。10 分钟后,加入氨水 (1.49mL,0.024mol, 30%),并且在 70℃下将反应搅拌 10 分钟。加入水 (46.5mL),并且将反应在 70℃下搅拌 1 小时,获得式 1 磷酸酯。采用测试方法 1 至 4,测定所得产物的找平性、表面张力、接触角和抗粘连性。结果列于表 3 至 6 中。

[0127] 实施例 4

[0128] 在 80℃下将五氧化二磷 (1.33g,0.0096mol) 加入到 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ (3.5g, 0.0096mol) 中,并且将反应在 105℃下加热 12 小时。在 95℃下将聚乙二醇 (MW 300 : 5.77g,0.019mol) 加入到反应混合物中并且搅拌 12 小时,然后在 86℃下加入得自 Sigma Aldrich (St.Louis, MO) 的 TERGITOL15-S-9 表面活性剂 (1.24g)。10 分钟后,加入氨水 (1.31mL,0.021mol,30%),并且在 70℃下将反应搅拌 10 分钟。加入水 (46.7mL),并且将反应在 70℃下搅拌 1 小时,获得式 1 磷酸酯。采用测试方法 1 至 4,测定所得产物的找平性、表面张力、接触角和抗粘连性。结果列于表 3 至 6 中。还根据测试方法 2,测定所述产物在 2% KCl、15% HCl、和 15% KOH 中的表面张力。结果列于表 7 至 9 中。此外,采用测试方法 5 和 6,测定产物的起泡性。结果列于表 10 至 12 中。

[0129] 实施例 5

[0130] 在 80℃下将五氧化二磷 (1.26g,0.0092mol) 加入到 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ (4g,0.011mol) 中,并且将反应在 105℃下加热 12 小时。在 100℃下将聚乙二醇 (MW 400 :6.59g,0.016mol) 加入到反应混合物中并且搅拌 12 小时,然后在 86℃下加入得自 Sigma Aldrich (St.Louis, MO) 的 TERGITOL15-S-9 表面活性剂 (1.22g)。10 分钟后,加入氨水 (1.24mL,0.020mol, 30%),并且在 70℃下将反应搅拌 10 分钟。加入水 (38.8mL),并且将反应在 70℃下搅拌 1 小时,获得式 1 磷酸酯。采用测试方法 1 至 4,测定所得产物的找平性、表面张力、接触角和抗粘连性。结果列于表 3 至 6 中。还根据测试方法 2,测定所述产物在 2% KCl、15% HCl、和 15% KOH 中的表面张力。结果列于表 7 至 9 中。此外,采用测试方法 5 和 6,测定产物的起泡性。结果列于表 10 至 12 中。

[0131] 实施例 6

[0132] 在 80℃下将五氧化二磷 (1.01g,0.0073mol) 加入到 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ (4g,0.011mol) 中,并且将反应在 105℃下加热 12 小时。在 100℃下将聚乙二醇 (MW 600 :6.59g,0.011mol) 加入到反应混合物中并且搅拌 12 小时,然后在 86℃下加入得自 Sigma Aldrich (St.Louis, MO) 的 TERGITOL15-S-9 表面活性剂 (1.03g)。10 分钟后,加入氨水 (1.0mL,0.016mol, 30%),并且在 70℃下将反应搅拌 10 分钟。加入水 (31mL),并且将反应在 70℃下搅拌 1 小时,获得式 1 磷酸酯。采用测试方法 1 至 4,测定所得产物的找平性、表面张力、接触角和抗粘连性。结果列于表 3 至 6 中。还根据测试方法 2,测定所述产物在 2% KCl、15% HCl、和 15% KOH 中的表面张力。结果列于表 7 至 9 中。此外,采用测试方法 5 和 6,测定产物的起泡性。结果列于表 10 至 12 中。

[0133] 实施例 7

[0134] 在 80℃下将五氧化二磷 (1.58g,0.011mol) 加入到 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ (5g,0.014mol) 中,并且将反应在 105℃下加热 12 小时。在 100℃下将聚丙二醇 (MW 250 :5.15g,0.021mol)

加入到反应混合物中并且搅拌 12 小时,然后在 86℃下加入得自 Sigma Aldrich (St. Louis, MO) 的 TERGITOL15-S-9 表面活性剂 (1.46g)。10 分钟后,加入氨水 (1.56mL, 0.025mol, 30%),并且在 70℃下将反应搅拌 10 分钟。加入水 (48.5mL),并且将反应在 70℃下搅拌 1 小时,获得式 1 磷酸酯。采用测试方法 1 至 4,测定所得产物的找平性、表面张力、接触角和抗粘连性。结果列于表 3 至 6 中。

[0135] 实施例 8

[0136] 在 80℃下将五氧化二磷 (1.18g, 0.0086mol) 加入到 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ (5g, 0.014mol) 中,并且将反应在 105℃下加热 12 小时。在 100℃下将聚丙二醇 (MW 650 : 7.82g, 0.0086mol) 加入到反应混合物中并且搅拌 12 小时,然后在 86℃下加入得自 Sigma Aldrich (St. Louis, MO) 的 TERGITOL15-S-9 表面活性剂 (1.21g)。10 分钟后,加入氨水 (1.17mL, 0.019mol, 30%),并且在 70℃下将反应搅拌 10 分钟。加入水 (36.3mL),并且将反应在 70℃下搅拌 1 小时,获得式 1 磷酸酯。采用测试方法 1 至 4,测定所得产物的找平性、表面张力、接触角和抗粘连性。结果列于表 3 至 6 中。

[0137] 实施例 9

[0138] 在 80℃下将五氧化二磷 (1.08g, 0.0076mol) 加入到 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$ (2.5g, 0.0076mol) 中,并且将反应在 105℃下加热 6 小时。在 95℃下将丙二醇 (1.16g, 0.015mol) 加入到反应混合物中,搅拌过夜,然后在 86℃下加入得自 Sigma Aldrich (St. Louis, MO) 的 TERGITOL 15-S-9 表面活性剂 (0.90g)。10 分钟后,加入氨水 (1.04mL, 0.017mol, 30%),并且在 70℃下将反应搅拌 10 分钟。加入水 (32mL),并且将反应在 70℃下搅拌 1 小时,获得式 1 磷酸酯。采用测试方法 1 至 4,测定所得产物的找平性、表面张力、接触角和抗粘连性。结果列于表 3 至 6 中。

[0139] 实施例 10

[0140] 在 80℃下将五氧化二磷 (1.08g, 0.0076mol) 加入到 $C_3F_7OC_2F_4CH_2CH_2OH$ (2.5g, 0.0076mol) 中,并且将反应在 105℃下加热 6 小时。在 95℃下将丙二醇 (1.15g, 0.015mol) 加入到反应混合物中,搅拌过夜,然后在 86℃下加入得自 Sigma Aldrich (St. Louis, MO) 的 TERGITOL 15-S-9 表面活性剂 (0.89g)。10 分钟后,加入氨水 (0.94mL, 0.017mol, 30%),并且在 70℃下将反应搅拌 10 分钟。加入水 (32mL),并且将反应在 70℃下搅拌 1 小时,获得式 1 磷酸酯。采用测试方法 1 至 4,测定所得产物的找平性、表面张力、接触角和抗粘连性。结果列于表 3 至 6 中。

[0141] 实施例 11

[0142] 在 80℃下将五氧化二磷 (0.77g, 0.0054mol) 加入到 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$ (2.5g, 0.0076mol) 中,并且将反应在 105℃下加热 12 小时。在 100℃下将聚丙二醇 (MW 250 : 2.16g, 0.0086mol) 加入到反应混合物中并且搅拌 12 小时,然后在 86℃下加入得自 Sigma Aldrich (St. Louis, MO) 的 TERGITOL 15-S-9 表面活性剂 (0.69g)。10 分钟后,加入氨水 (0.73mL, 0.012mol, 30%),并且在 70℃下将反应搅拌 10 分钟。加入水 (23mL),并且将反应在 70℃下搅拌 1 小时,获得式 1 磷酸酯。采用测试方法 1 至 4,测定所得产物的找平性、表面张力、接触角和抗粘连性。结果列于表 3 至 6 中。

[0143] 实施例 12

[0144] 在 80℃下将五氧化二磷 (0.77g, 0.0054mol) 加入到 $C_3F_7OC_2F_4CH_2CH_2OH$ (2.5g,

0.0076mol) 中,并且将反应在 105℃下加热 12 小时。在 100℃下将聚丙二醇 (MW 250 : 2.16g, 0.0086mol) 加入到反应混合物中并且搅拌 12 小时,然后在 86℃下加入得自 Sigma Aldrich (St. Louis, MO) 的 TERGITOL 15-S-9 表面活性剂 (0.67g)。10 分钟后,加入氨水 (0.73mL, 0.012mol, 30%),并且在 70℃下将反应搅拌 10 分钟。加入水 (23mL),并且将反应在 70℃下搅拌 1 小时,获得式 1 磷酸酯。采用测试方法 1 至 4,测定所得产物的找平性、表面张力、接触角和抗粘连性。结果列于表 3 至 6 中。

[0145] 实施例 13

[0146] 在 80℃下将五氧化二磷 (0.72g, 0.0051mol) 加入到 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$ (2.5g, 0.0076mol) 中,并且将反应在 105℃下加热 12 小时。在 95℃下将聚乙二醇 (MW 600 : 4.57g, 0.0076mol) 加入到反应混合物中,搅拌过夜,然后在 86℃下加入得自 Sigma Aldrich (St. Louis, MO) 的 TERGITOL 15-S-9 表面活性剂 (0.71g)。10 分钟后,加入氨水 (0.69mL, 0.011mol, 30%),并且在 70℃下将反应搅拌 10 分钟。加入水 (31mL),并且将反应在 70℃下搅拌 1 小时,获得式 1 磷酸酯。采用测试方法 1 至 4,测定所得产物的找平性、表面张力、接触角和抗粘连性。结果列于表 3 至 6 中。

[0147] 实施例 14

[0148] 在 80℃下将五氧化二磷 (0.72g, 0.005mol) 加入到 $C_3F_7OC_2F_4CH_2CH_2OH$ (2.5g, 0.0076mol) 中,并且将反应在 105℃下加热 12 小时。在 95℃下将聚乙二醇 (MW 600 : 4.57g, 0.0076mol) 加入到反应混合物中,搅拌过夜,然后在 86℃下加入得自 Sigma Aldrich (St. Louis, MO) 的 TERGITOL 15-S-9 表面活性剂 (0.70g)。10 分钟后,加入氨水 (0.69mL, 0.011mol, 30%),并且在 70℃下将反应搅拌 10 分钟。加入水 (30mL),并且将反应在 70℃下搅拌 1 小时,获得式 1 磷酸酯。采用测试方法 1 至 4,测定所得产物的找平性、表面张力、接触角和抗粘连性。结果列于表 3 至 6 中。

[0149] 实施例 15

[0150] 在 80℃下将五氧化二磷 (1.26g, 0.0092mol) 加入到 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ (2.5g, 0.0067mol) 中,并且将反应在 105℃下加热 12 小时。在 100℃下将四(乙二醇) (3.67g, 0.019mol) 加入到反应混合物中并且搅拌 12 小时,然后在 86℃下加入得自 Sigma Aldrich (St. Louis, MO) 的 TERGITOL 15-S-9 表面活性剂 (1.06g)。10 分钟后,加入氨水 (1.17mL, 0.019mol, 30%),并且在 70℃下将反应搅拌 10 分钟。加入水 (36mL),并且将反应在 70℃下搅拌 1 小时,获得式 1 磷酸酯。采用测试方法 1 至 4,测定所得产物的找平性、表面张力、接触角和抗粘连性。结果列于表 3 至 6 中。

[0151] 实施例 16

[0152] 在 80℃下将五氧化二磷 (1.26g, 0.0092mol) 加入到 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ (2.5g, 0.0067mol) 中,并且将反应在 105℃下加热 12 小时。在 100℃下将四(乙二醇) (4.27g, 0.022mol) 加入到反应混合物中并且搅拌 12 小时,然后在 86℃下加入得自 Sigma Aldrich (St. Louis, MO) 的 TERGITOL 15-S-9 表面活性剂 (1.12g)。10 分钟后,加入氨水 (1.24mL, 0.2mol, 30%),并且在 70℃下将反应搅拌 10 分钟。加入水 (39mL),并且将反应在 70℃下搅拌 1 小时,获得式 1 磷酸酯。采用测试方法 1 至 4,测定所得产物的找平性、表面张力、接触角和抗粘连性。结果列于表 3 至 6 中。

[0153] 实施例 17

[0154] 在 80℃ 下将五氧化二磷 (1.26g, 0.0092mol) 加入到 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$ (2.5g, 0.0076mol) 中, 并且将反应在 105℃ 下加热 12 小时。在 100℃ 下将四 (乙二醇) (4.07g, 0.021mol) 加入到反应混合物中并且搅拌 12 小时, 然后在 86℃ 下加入得自 Sigma Aldrich (St. Louis, MO) 的 TERGITOL 15-S-9 表面活性剂 (1.17g)。10 分钟后, 加入氨水 (1.29mL, 0.021mol, 30%), 并且在 70℃ 下将反应搅拌 10 分钟。加入水 (40mL), 并且将反应在 70℃ 下搅拌 1 小时, 获得式 1 磷酸酯。采用测试方法 1 至 4, 测定所得产物的找平性、表面张力、接触角和抗粘连性。结果列于表 3 至 6 中。

[0155] 实施例 18

[0156] 在 80℃ 下将五氧化二磷 (1.34g, 0.0092mol) 加入到 $C_3F_7OC_2F_4CH_2CH_2OH$ (2.5g, 0.0077mol) 中, 并且将反应在 105℃ 下加热 12 小时。在 100℃ 下将四 (乙二醇) (4.05g, 0.021mol) 加入到反应混合物中并且搅拌 12 小时, 然后在 86℃ 下加入得自 Sigma Aldrich (St. Louis, MO) 的 TERGITOL 15-S-9 表面活性剂 (1.16g)。10 分钟后, 加入氨水 (1.29mL, 0.021mol, 30%), 并且在 70℃ 下将反应搅拌 10 分钟。加入水 (40mL), 并且将反应在 70℃ 下搅拌 1 小时, 获得式 1 磷酸酯。采用测试方法 1 至 4, 测定所得产物的找平性、表面张力、接触角和抗粘连性。结果列于表 3 至 6 中。

[0157] 比较实施例 A

[0158] 在 80℃ 下将五氧化二磷 (1 当量) 加入到具有式 $F(CF_2)_aCH_2CH_2OH$ (2.3 当量) 的全氟烷基乙醇混合物中。典型的混合物如下: 1.6% 的 $a = 4$, 48.3% 的 $a = 6$, 28.7% 的 $a = 8$, 13.9% 的 $a = 10$, 5.3% 的 $a = 12$, 1.7% 的 $a = 14$, 0.4% 的 $a = 16$, 和 0.1% 的 $a = 18$ 。将所述反应在 105℃ 下加热 24 小时。加入氨 (30% 的水溶液, 2.6 当量), 并且将反应在 70℃ 下搅拌 10 分钟。加入水, 并且将反应在 70℃ 下搅拌 1 小时, 获得磷酸酯产物。采用测试方法 1 至 4, 测定所得产物的找平性、表面张力、接触角和抗粘连性。结果列于表 3 至 6 中。

[0159] 表 3: 去离子水中的表面张力, 达因 / 厘米 (mN/m)

[0160]

实施例	浓度, 重量%				
	0.000%	0.001%	0.010%	0.100%	0.500%
1	73.4	62.8	23.5	17.6	16.5
2	72.6	59.1	32.9	18.0	16.6
3	72.8	59.8	21.8	17.4	16.4
4	73.2	65.9	24.4	18.9	16.3
5	72.4	61.5	25.5	17.4	16.9
6	71.6	60.4	25.1	16.9	16.5
7	72.3	60.8	21.7	17.9	16.8
8	72.3	62.1	22.7	16.9	16.6
9	72.6	48.3	25.9	17.3	17.0
10	72.7	48.6	23.0	17.9	17.2
11	72.4	55.2	17.2	17.7	17.5
12	72.4	49.2	24.1	17.4	16.9
13	72.3	60.2	28.5	20.3	17.0
14	72.4	60.0	23.9	17.7	17.1
15	72.3	64.3	39.8	17.9	17.2
16	72.6	63.4	41.5	19.1	18.2
17	72.8	58.8	27.7	20.5	17.7
18	72.3	55.9	24.6	17.7	17.6
比较实施例 A	73.4	73.1	55.8	43.8	29.0

[0161] 去离子水的标准表面张力为 72 达因 / 厘米 (mN/m), 这在表 3 中表示为 0.000% 浓度表面活性剂的去离子水溶液。当分别以指定的浓度加入实施例 1 至 18 中的本发明磷酸酯时, 每种水溶液的表面张力显著降低。更高的含量获得更好的性能。根据得自测试的结果, 本发明获得优异的表面张力降低。尽管实施例包含较少的氟, 但是表面张力降低优于比较实施例 A。

[0162] 表 4: 漆料中的抗粘连性

[0163]

实施例	粘连性等级 *	氟 (ppm)**
对照物	0	0
1	9.0	54
2	8.7	42
3	8.7	48
4	8.3	40
5	8.0	40
6	8.0	42

7	8.7	48
8	8.0	49
9	8.3	60
10	8.3	60
11	7.3	53
12	8.3	58
13	7.0	37
14	8.3	37
15	9.0	41
16	8.0	32
17	7.0	36
18	8.7	36
比较实施例 A	7.3	110

[0164] *3 个平行测定的平均值

[0165] **ppm 为微克 / 克

[0166] 表 4 中的数据表明, 与比较实施例 A 相比, 本发明实施例 1 至 18 获得优异的抗粘连性, 同时实施例 1 至 18 具有非常低的氟含量。

[0167] 表 5 : RHOPLEX 地板涂饰剂中的找平性

[0168]

实施例	读数 *	F (ppm **)
空白	1.2	0
1	3.3	23
2	3.6	18
3	4	20
4	3.4	17
5	3.4	16

6	3.4	18
7	3.3	20
8	3.6	21
9	3.4	25
10	4	25
11	3.3	22
12	3.5	24
13	3.2	15
14	3.4	15
15	3.1	17
16	3	14
17	2.9	15
18	2.9	15
比较实施例 A	3.5	49

[0169] *5 次涂层的平均值

[0170] **ppm 为微克 / 克

[0171] 实施例 1 至 18 中的磷酸酯在地板涂饰剂 (RHOPLEX) 制剂中表现出优异的润湿性能。当在乙烯基地地板上测定时, 它们的表现与比较实施例 A 相当或更佳, 所述比较实施例 A 包含具有较高氟含量的氟化磷酸酯。

[0172] 表 6 : 漆料中的前进接触角

[0173]

实施例	十六烷	F(ppm*)
对照物	0	0
1	79.7	54
2	80.9	42
3	79.2	48

4	81.4	40
5	79.8	40
6	81.4	42
7	81.8	48
8	78.8	49
9	75.2	60
10	75.6	60
11	74.4	53
12	75.3	58
13	70.6	37
14	75.2	37
15	81.1	41
16	80.3	32
17	69.9	36
18	76.5	36
比较实施例 A	75.9	110

[0174] **ppm 为微克 / 克

[0175] 与对照物相比,表 6 中的数据显示出本发明实施例 1 至 18 的优良增加的十六烷接触角。十六烷前进接触角的增加与拒垢性的改善相关。在显著更低的氟含量下,本发明的表现还与比较实施例 A 相当或更佳。

[0176] 表 7 :2% KCl 中的表面张力,达因 / 厘米 (mN/m)

[0177]

实施例	浓度, 重量%				
	0.000%	0.001%	0.010%	0.100%	0.500%
4	74.0	58.9	39.0	25.9	19.9
5	74.0	57.1	39.8	26.6	21.2
6	74.1	58.1	36.6	27.4	20.6
比较实施例 A	74.0	69.4	51.7	33.3	30.0

[0178] 表 8 :15% HCl 中的表面张力, 达因 / 厘米 (mN/m)

实施例	浓度, 重量%				
	0.000%	0.001%	0.010%	0.100%	0.500%
4	72.6	49.3	22.1	20.5	20.2
5	72.7	45.3	22.0	21.4	21.1
6	72.8	43.3	23.0	20.9	20.7
比较实施例 A	72.6	不适用	不适用	不适用	不适用

[0180] 表 9 :15% KOH 中的表面张力, 达因 / 厘米 (mN/m)

实施例	浓度, 重量%				
	0.000%	0.001%	0.010%	0.100%	0.500%
4	82.3	59.4	31.3	27.7	26.0
5	82.3	55.5	32.3	27.6	26.4
6	81.7	60.5	35.8	28.2	25.7
比较实施例 A	82.0	不适用	不适用	不适用	不适用

[0182] 2% KCl、15% HCl、和 15% KOH 的去离子水溶液各自的标准表面张力为 74 达因 / 厘米 (mN/m)。这在表 7 至 9 中表示为 0.000% 浓度。当分别以指定的速率加入实施例 4 至 6 时, 每种水溶液的表面张力显著降低。更高的含量获得更好的性能。根据得自测试的结果, 本发明获得优异的表面张力降低。实施例 4、5 和 6 在 2% KCl 中的表面张力结果显示出优于比较实施例 A 的改进的表面活性性能。比较实施例 A 在 15% KCl 和 15% KOH 中是不稳定的, 因此无法进行表面张力测定。

[0183] 表 10 :去离子水中的共混机起泡

实施例	泡沫体积 (mL)			
	初始	t=5 分钟	t=10 分钟	t=15 分钟
4	175	56	35	28
5	180	72	41	30
6	175	54	37	32
比较实施例 A	10	6	5	4

[0185] 表 11:10% NaCl 中的共混机起泡

实施例	泡沫体积 (mL)			
	初始	t=5 分钟	t=10 分钟	t=15 分钟
4	175	79	77	77
5	150	48	46	41
6	180	74	67	62
比较实施例 A*	不适用	不适用	不适用	不适用

[0187] * 比较实施例 A 在 10% NaCl 中是不稳定的,因此没有实施共混机起泡测试。

[0188] 去离子水和 10% NaCl 中的共混机起泡结果分别示于表 10 和 11 中,显示出优于比较实施例 A 的改进的起泡性和随时间推移更持久的泡沫。起泡特性是其中使用泡沫来促进活性清洁成分粘附在表面的清洁溶液所期望的。在油田增产和钻井应用中,期望有助于提高流体起泡特性的表面活性剂添加剂。

[0189] 表 12:15% HCl 中的氮气鼓泡起泡

实施例*	泡沫体积 (mL)			
	初始	t=5 分钟	t=10 分钟	t=15 分钟
4	34	11	6	6
5	52	26	11	11
6	99	51	46	44
比较实施例 A*	不适用	不适用	不适用	不适用

[0191] * 比较实施例 A 在 15% HCl 中是不稳定的,因此没有实施共混机起泡测试。

[0192] 表 13:15% KOH 中的氮气鼓泡起泡

实施例	泡沫体积 (mL)			
	初始	t=5 分钟	t=10 分钟	t=15 分钟
4	112	56	46	31
5	113	41	21	16
6	96	39	31	24
比较实施例 A*	不适用	不适用	不适用	不适用

[0194] * 比较实施例 A 在 15% KOH 中是不稳定的,因此没有实施共混机起泡测试。

[0195] 分别示于表 12 和 13 中的 15% HCl 和 15% KOH 中的氮气鼓泡起泡结果示出了侵蚀性(酸和碱)清洁剂和蚀刻应用所期望的起泡和泡沫崩解程度。实施例 4、5 和 6 在 15% HCl 和 15% KOH 中的稳定性优于比较实施例 A。