



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103080176 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

- (21) 申请号 201180041689. 7 *CO8G 18/78*(2006. 01)
- (22) 申请日 2011. 08. 26 *CO8G 18/79*(2006. 01)
- (30) 优先权数据 *CO9K 8/035*(2006. 01)
12/869897 2010. 08. 27 US *CO9K 8/584*(2006. 01)
C11D 1/00(2006. 01)
- (85) PCT国际申请进入国家阶段日 (56) 对比文件
2013. 02. 27 US 4540765 A, 1985. 09. 10,
US 5605956 A, 1997. 02. 25,
- (86) PCT国际申请的申请数据 审查员 杨芳
PCT/US2011/049465 2011. 08. 26
- (87) PCT国际申请的公布数据
W02012/027729 EN 2012. 03. 01
- (73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州威尔明顿
- (72) 发明人 M. H. 奥伯 K. L. 凯恩特斯基
A. M. 亚克
- (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
- (51) Int. Cl.
CO8G 18/28(2006. 01)
CO8G 18/73(2006. 01)
CO8G 18/75(2006. 01)

权利要求书3页 说明书18页

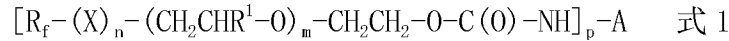
(54) 发明名称

氟化乙氧基化聚氨酯

(57) 摘要

本发明包含式 $[R_f-(X)_n-(CH_2CHR^1-O)]_m-CH_2CH_2-O-C(O)-NH_p-A$ 的氟化乙氧基化聚氨酯, 其中 R_f 为 C_1-C_6 全氟烷基; X 为二价基团; n 为 0 或 1; R^1 为 H 或 C_1-C_4 烷基; m 为 1 至 20; p 为至少 2 的正整数; 以及 A 为多异氰酸酯残基, 和使用此类化合物改变液体表面性能的方法。

1. 式 1 的化合物



其中

R_f 为 C_1-C_6 全氟烷基；

X 为 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、或 $-S(O)_2N(R^2)CH_2CH_2O-$ ，其中 R^2 为 C_1-C_4 烷基；

n 为 0 或 1；

R^1 为 H 或 C_1-C_4 烷基；

m 为 1 至 20；

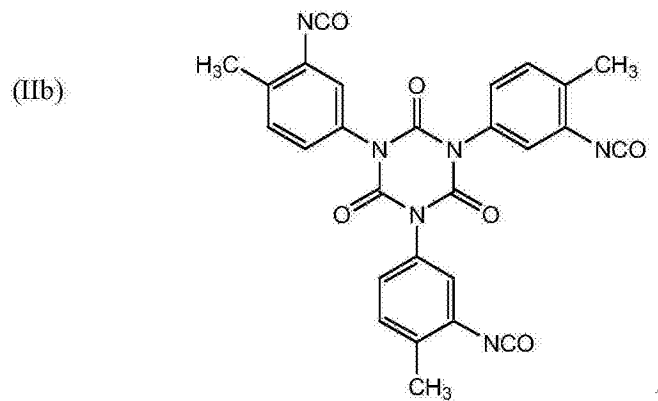
p 为至少 2 的正整数；以及

A 为具有 2 个或多个 NCO 部分的多异氰酸酯在去除末端或活性 NCO 后的部分。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物，其中 R_f 为 C_4-C_6 全氟烷基。

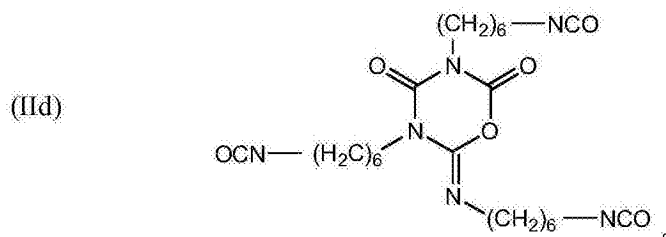
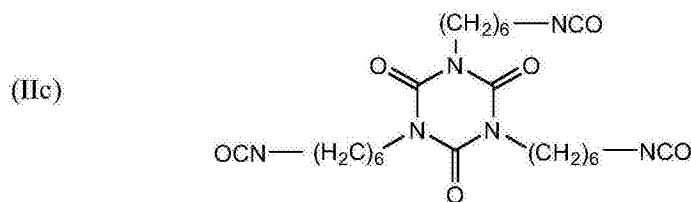
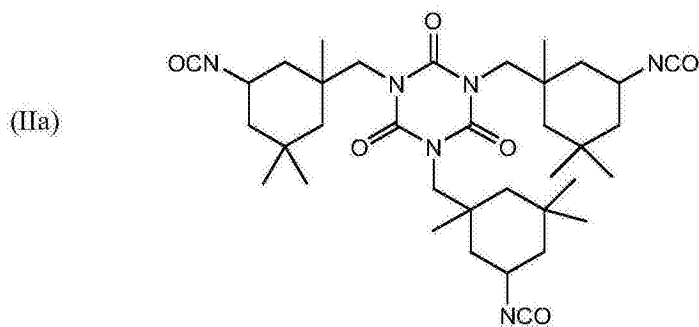
3. 根据权利要求 1 所述的化合物，其中 A 为具有 2 个或多个 NCO 部分的多异氰酸酯在去除末端或活性 NCO 后的部分，其中所述多异氰酸酯选自二异氰酸酯、三异氰酸酯和二异氰酸酯或三异氰酸酯的均聚物。

4. 根据权利要求 3 所述的化合物，其中 A 为具有 2 个或多个 NCO 部分的多异氰酸酯在去除末端或活性 NCO 后的部分，其中所述多异氰酸酯选自六亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯均聚物；异佛尔酮二异氰酸酯；烃二异氰酸酯-衍生的异氰脲酸酯三聚体；通过使甲苯二异氰酸酯与 1,1,1-三-(羟甲基)乙烷或 1,1,1-三-(羟甲基)丙烷反应而获得的三异氰酸酯；式 (IIb) 的甲苯二异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚体：



双-(4-异氰酸根合环己基)甲烷；2,4-甲苯二异氰酸酯；2,6-甲苯二异氰酸酯；二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯；和二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯。

5. 根据权利要求 4 所述的化合物，其中 A 为具有 2 个或多个 NCO 部分的多异氰酸酯在去除末端或活性 NCO 后的部分，其中所述多异氰酸酯选自式 (IIa)、(IIc) 和 (IId) 的二异氰酸酯三聚体：



6. 改变液体表面性能的方法,包括向所述液体中加入式 1 的化合物或它们的混合物:



其中

R_f 为 C_1-C_6 全氟烷基;

X 为 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、或 $-S(O)_2N(R^2)CH_2CH_2O-$, 其中 R^2 为 C_1-C_4 烷基;

n 为 0 或 1;

R^1 为 H 或 C_1-C_4 烷基;

m 为 1 至 20;

p 为至少 2 的正整数;以及

A 为具有 2 个或更多个 NCO 部分的多异氰酸酯在去除末端或活性 NCO 后的部分。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中式 1 的化合物以 0.001 重量%至 50 重量%的浓度存在于液体中。

8. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述表面性能是表面张力、润湿性或流平性、或泡沫稳定性。

9. 根据权利要求 6 所述的方法,其中在 0.1 重量%液体浓度下,所述表面张力为 23mN/m 或更低。

10. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述液体是涂料组合物、胶乳、地板涂饰剂、地板蜡、油墨、乳化剂、发泡剂、润湿剂、渗透剂、电镀剂、抗蚀剂、清洁剂、蚀刻剂溶液、分散助剂、剥离剂、漂洗助剂、抛光剂、个人护理组合物、干燥剂、防静电剂、地板上光剂、井液、KCl 溶液

或 HCl 溶液。

11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中所述液体是钻井液。

12. 根据权利要求 6 所述的方法,其中将式 1 的化合物在与所述液体接触之前施加到基底上,并随后将所述液体施加到该基底上。

氟化乙氧基化聚氨酯

技术领域

[0001] 本发明涉及氟化乙氧基化聚氨酯和用于改变表面性能的方法。本发明的化合物尤其适用于涂料、地板上光剂、发泡、蚀刻和油田应用。

背景技术

[0002] 氟化乙氧基化物在多种应用中用作表面活性剂。可商购获得的氟化乙氧基化物一般包含全氟烷基末端链。Honda 等人在“Molecular Aggregation Structure and Surface Properties of Poly(fluoroalkylacrylate) Thin Films”, *Macromolecules* (2005), 38(13), 5699-5705 中讨论了链长对表面改性行为功效的影响。对于具有八个或更多个碳原子的全氟烷基化物,聚合物的主链具有平行构型。对于具有较少全氟烷基碳原子的全氟烷基化合物,所述化合物经历重新取向。这种重新取向降低或消除了表现有效表面特性的能力。鉴于生产长链全氟烷基的高成本,期望得到能够提供相同或更好性能的较短链全氟烷基。

[0003] 还期望得到氟化表面活性剂,所述氟化表面活性剂在使用中表现低发泡并具有较快的泡沫崩解,并且在酸性溶液、碱性溶液或盐水溶液中也稳定。此类溶液用于例如清洁剂、光伏蚀刻和油田钻井、增产、以及其它地下作业中的应用。已知许多低发泡的表面活性剂(例如磷酸盐)在酸性制剂、碱性制剂或盐水制剂中不稳定。

[0004] 美国专利 5,597,874 公开了一种用于着色底漆之上的清漆的涂料组合物,所述涂料组合物包含 a) 全氟化丙烯酸类聚合物和 b) 包含游离异氰酸酯基的部分反应的氟化乙氧基化有机多异氰酸酯交联剂。

[0005] 期望具有短链全氟化乙氧基化的化合物,所述化合物尤其在地板上光剂和涂饰剂,以及油田应用中用作表面活性剂。还期望此类表面活性剂表现出快速泡沫崩解并且在酸性溶液、碱性溶液和盐水溶液中稳定。本发明满足这些需要。

发明内容

[0006] 本发明包含式 1 的化合物

[0007] $[R_f-(X)_n-(CH_2CHR^1-O)_m-CH_2CH_2-O-C(O)-NH]_p-A$ 式 1

[0008] 其中 R_f 为 C_1-C_6 全氟烷基; X 为二价基团; n 为 0 或 1; R^1 为 H 或 C_1-C_4 烷基; m 为 1 至 20; p 为至少 2 的正整数; 以及 A 为多异氰酸酯残基。

[0009] 本发明还包括改变液体表面性能的方法,所述方法包括向所述液体中加入如上定义的式 1 的化合物。

具体实施方式

[0010] 本文中商标以大写体标示。

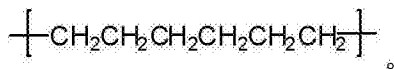
[0011] 本文式 1 基团 A 的定义中所用术语“残基”用来指明具有 2 个或更多个 NCO 部分的多异氰酸酯在去除末端或活性 NCO 后的部分。例如,如果异氰酸酯是具有以下结构的六

亚甲基二异氰酸酯，



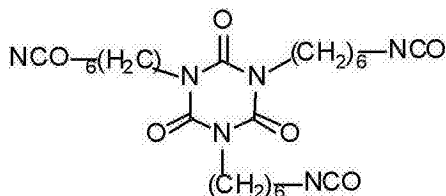
[0013] 则 A 为

[0014]



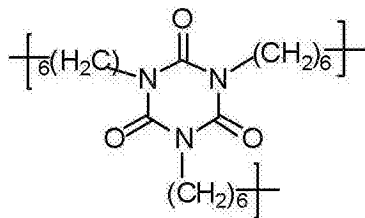
[0015] 如果异氰酸酯是具有以下结构的异氰脲酸酯三聚体，

[0016]



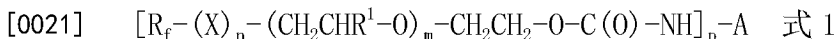
[0017] 则 A 为

[0018]



[0019] 本文所用术语“多异氰酸酯”表示具有至少 2 个 NCO 部分的异氰酸酯，并且包括具有 2 个或更多个 NCO 部分的异氰酸酯的均聚物。

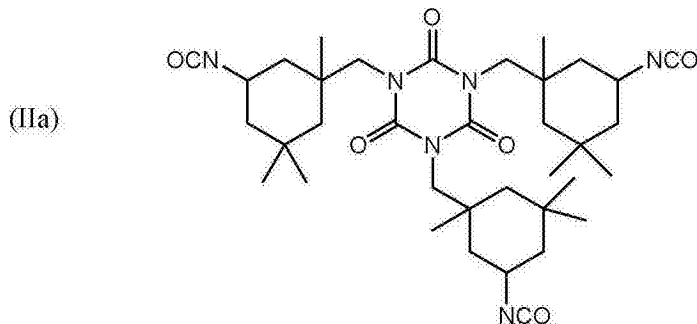
[0020] 本发明包含式 1 的化合物



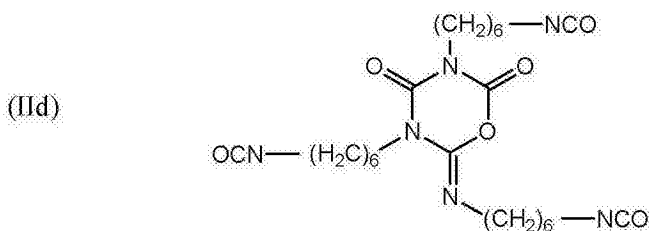
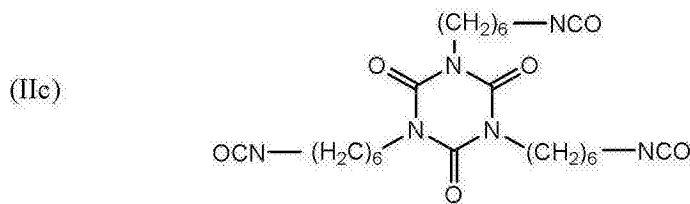
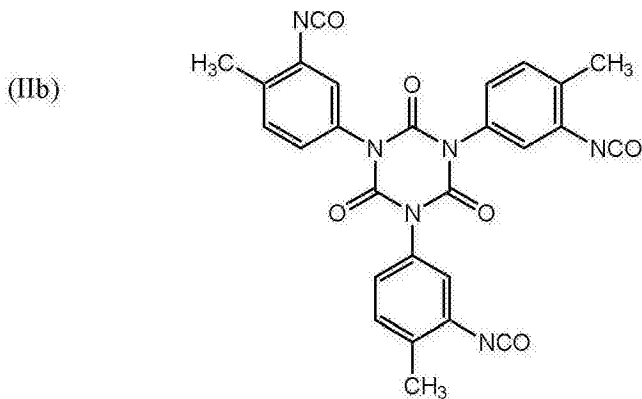
[0022] 其中 R_f 为 C_1-C_6 全氟烷基； X 为二价基团； n 为 0 或 1； R^1 为 H 或 C_1-C_4 烷基； m 为 1 至 20； p 为至少 2 的正整数；以及 A 为多异氰酸酯残基。

[0023] 优选地式 (1) 化合物为其中 R_f 为 C_2-C_6 全氟烷基，更优选 C_4-C_6 全氟烷基的那些。还优选其中 X 为 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、或 $-S(O)_2N(R^2)CH_2CH_2O-$ ，其中 R^2 为 C_1-C_4 烷基的那些式 (1) 化合物。还优选其中 m 为 2 至 15，更优选 3 至 11 的式 (1) 化合物。优选其中 n 为 0 的式 (1) 化合物，如其中 p 为 2 或 3 的那些。还优选其中 A 为如下物质的残基的那些式 1 的化合物：二异氰酸酯、三异氰酸酯、或二异氰酸酯或三异氰酸酯的均聚物、具体地异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯三聚体或式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 和 (IId) 的二异氰酸酯三聚体：

[0024]



[0025]



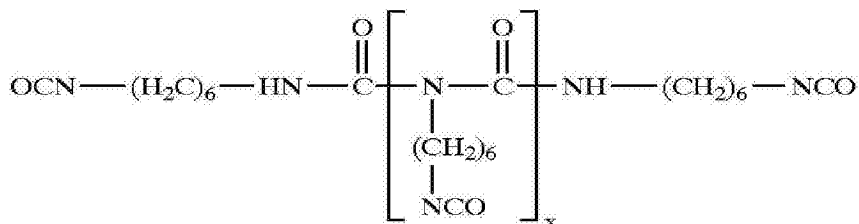
[0026] 本发明的化合物具有多种用途和优点。所述化合物为液体介质及用其处理的基底提供表面作用。此类表面作用包括降低表面张力、流平性和润湿性、低发泡、以及降低泡沫稳定性或快速泡沫崩解。本发明的化合物还提供了在盐水和侵蚀性介质如酸和碱中稳定的优点。

[0027] 通过使全氟化醇与多异氰酸酯接触而制备式 1 的化合物。用于制备式 1 的化合物的适宜的全氟化醇类由式 2 定义

[0028] $R_f - (X)_n - (CH_2CHR^1-O)_m - CH_2CH_2-OH$ 式 2

[0029] 其中 R_f 、 X 、 n 、 R^1 和 m 如上文式 1 中所定义。式 2 的化合物可从 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE) 商购获得。适用于制备式 1 的化合物的多异氰酸酯类包括二异氰酸酯类、三异氰酸酯类、以及二异氰酸酯类和三异氰酸酯类的均聚物。例如可使用六亚甲基二异氰酸酯或由下式制备的六亚甲基二异氰酸酯均聚物

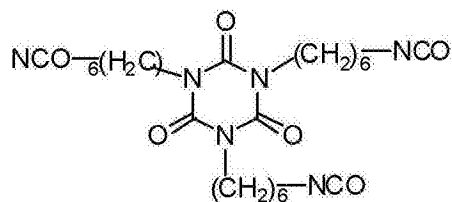
[0030]



[0031] 其中 x 为大于或等于 1 的整数, 优选地介于 1 和 8 之间。由于它们的可商购获得

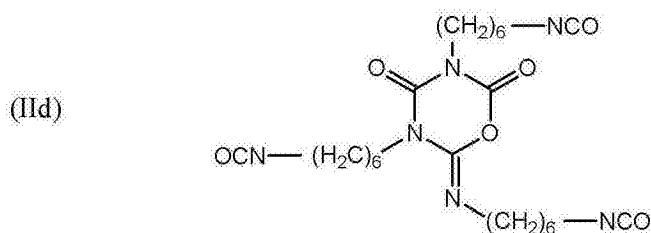
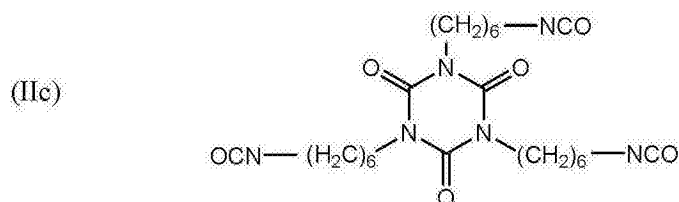
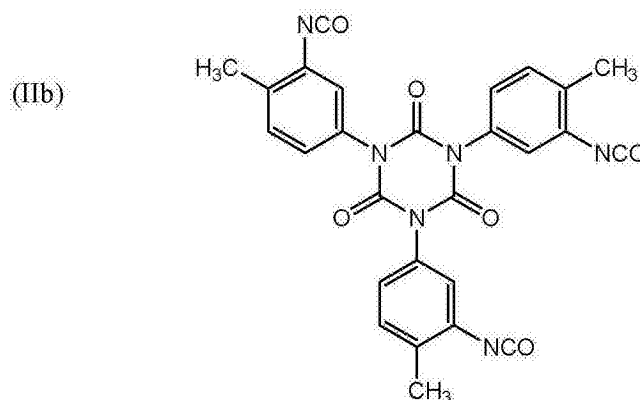
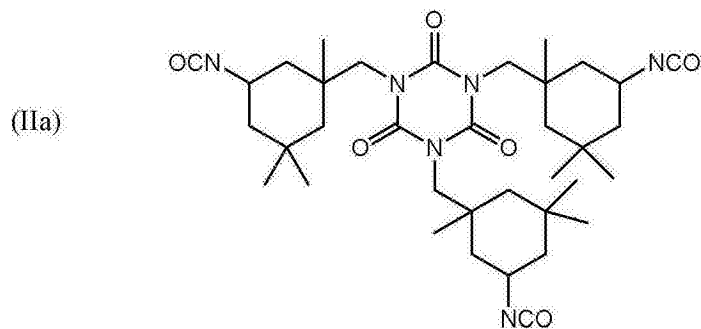
性, 此类六亚甲基二异氰酸酯均聚物的混合物优选在本发明中使用。还适用于本文的是烃二异氰酸酯 - 衍生的异氰脲酸酯三聚体, 其例子可由下式表示

[0032]



[0033] 其中 $(\text{CH}_2)_6$ 基由其它烃基, 包括脂族基、芳族基、或芳基脂族基, 具体地六亚甲基、甲苯或亚环己基代替的其它三聚体也适用于本文。用于本发明的其它多异氰酸酯包括通过使三摩尔的甲苯二异氰酸酯与 1,1,1-三-(羟甲基)乙烷或 1,1,1-三(羟甲基)丙烷反应而获得的三异氰酸酯类; 甲苯二异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚体; 3-异氰酸根合甲基-3,4,4-三甲基环己基异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚体; 甲烷-三-(苯基异氰酸酯); 双-(4-异氰酸根合环己基)甲烷; 或一种或多种环状异氰酸酯类, 其选自 2,4-甲苯二异氰酸酯; 2,6-甲苯二异氰酸酯; 二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯; 二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯; 3-异氰酸根合甲基-3,4,4-三甲基环己基异氰酸酯; 双-(4-异氰酸根合环己基)甲烷; 以及式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 和 (IId) 的二异氰酸酯三聚体类:

[0034]



[0035] 这些多异氰酸酯类可从 Bayer Corporation (Pittsburgh, PA) 商购获得。

[0036] 在约 85°C 下,在金属催化剂例如三氯化铁或四氯化锡,和 / 或溶剂例如甲基异丁基酮 (MIBK) 存在的情况下,使全氟化醇与多异氰酸酯接触。通常使用过量的醇,并且继续反应直至没有活性异氰酸酯基残留。对活性异氰酸酯基进行周期性测试,并且如果检测到活性异氰酸酯基则加入额外的式 2 的醇。通常将所述反应进行数小时或过夜。然后将反应混合物冷却,并除去溶剂以提供式 1 的产物。

[0037] 还可通过在约 150°C 下在含硼引发剂和碘化物盐催化剂存在的情况下使式 3 的化合物与环氧乙烷接触来制备式 2 的化合物,其中 X 为 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O}$

[0038] $\text{R}_f\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ 式 3

[0039] 其中 R_f 如上文式 1 中所定义。

[0040] 式 3 的化合物可商购获得或通过合成获得。例如, 氟化醇 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ 和 $C_4F_9CH_2CH_2OH$ 可从 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE) 商购获得。氟化醇还可通过合成获得。式 3 的氟化醇还可通过如美国专利 3, 979, 469 中所述, 首先使具有 1 至 6 个碳原子的全氟烷基碘化物与过量乙烯反应以提供式 4 的全氟烷基乙烯碘化物来合成

[0041] $R_f-CH_2CH_2-I$ 式 4

[0042] 其中 R_f 如上文式 1 中所定义。用发烟硫酸处理式 4 的全氟烷基乙烯碘化物并根据 WO 95/11877 中公开的方法水解。

[0043] 本发明的另一个实施例包含一种化合物, 所述化合物是 (1) 下式化合物与 (2) 至少一种包含至少 3 个异氰酸酯基的多异氰酸酯的反应产物,

[0044] $R_f-(X)_n-(CH_2CHR^1-O)_m-CH_2CH_2-OH$ (式 2)

[0045] 其中 R_f 为 C_1-C_6 全氟烷基; X 为二价基团; n 为 0 或 1; R^1 为 H 或 C_1-C_4 烷基; 并且 m 为 1 至 20。优选地 X 为 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、或 $-S(O)_2N(R^2)CH_2CH_2O-$, 其中 R^2 为 C_1-C_4 烷基。该反应的产物为如上定义的式 1 的化合物, 其中下标 p 为 3 或更高。适用于制备其中 p 为 3 或更高的式 1 的化合物的全氟化醇为如前所述式 2 的那些。适用于该反应的多异氰酸酯为具有 3 个或更多个 NCO 基的异氰酸酯类。优选地如前所述二异氰酸酯或三异氰酸酯的均聚物, 以及其它异氰酸酯, 例如如前所述的异氰酸酯三聚体。如前所述, 使用过量全氟化醇进行反应以使得没有反应性异氰酸酯基残留。

[0046] 本发明还包括改变液体的表面性能的方法, 所述方法包括将液体与如上所定义的式 (1) 的化合物或它们的混合物接触。式 (1) 的化合物以约 0.001 重量% 至约 50 重量% 的浓度存在于液体中。优选地, 所述浓度为约 0.01 重量% 至约 10 重量%, 更优选约 0.1 重量% 至约 8 重量%, 并且更优选约 0.1 重量% 至约 5 重量%。表面性能包括降低表面张力、流平性、润湿性、蚀刻、发泡、降低泡沫稳定性或它们的组合。在本发明中, 可将式 1 的化合物或它们的混合物与液体混合或加入液体中。作为另外一种选择, 可在所述液体与基底接触之前将式 1 的化合物施加到基底上, 由此在施加到基底上时提供液体的均匀覆盖。

[0047] 本发明的一个实施例是降低液体表面张力的方法, 所述方法包括向液体中加入式 1 的化合物或它们的混合物。优选地, 在式 1 的化合物或多种化合物在液体中的浓度为 0.1 重量% 时, 使所述液体的表面张力降至 23mN/m (毫牛顿每米) 或更低, 更优选地在 0.1 重量% 浓度下降至 22mN/m 或更低, 并且更优选地在 0.1 重量% 浓度下降至 20mN/m 或更低。

[0048] 在本发明中, 可向多种液体加入式 1 的化合物以改变表面性能。所述液体可以是含水的、酸、碱或盐水。可用于本发明的液体例子为涂料组合物、胶乳、聚合物、地板涂饰剂、油墨、乳化剂、发泡剂、润湿剂、渗透剂、电镀剂、抗蚀剂、清洁剂、蚀刻剂溶液、分散助剂、剥离剂、漂洗助剂、抛光剂、个人护理组合物、干燥剂、防静电剂、地板上光剂、水、钻井液、井液、增产流体、或它们的组合。

[0049] 本发明的方法改善液体在多种应用中的性能。其中本发明改善性能的优选应用包括在清洁溶液、地板涂饰剂、油墨、地板上光剂、蚀刻溶液、油井或气井增产处理中的用途, 以及在钻井液、井液、或油井或气井中的其它地下流体中的用途。

[0050] 本发明还包括改变基底的表面性能的方法。通过使式 1 的化合物与基底接触提供表面性能的改变。常常在沉积到基底上之前将式 1 的化合物加入涂料基料中以提供流平性

和润湿性。如本文所用,“流平性和润湿性”是指当施加到基底上时,涂料的覆盖均匀性。不期望的是,存在品质不匀,表面缺陷,或涂层沿边缘或其它处的基底表面发生退缩。均匀的涂料将在基底表面上提供极好的干燥涂层。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):醇酸树脂涂料、I型聚氨酯涂料、不饱和聚酯涂料或水分散的涂料,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、染色剂、以及类似的涂料组合物。

[0051] 本文所用术语“醇酸树脂涂料”是指醇酸树脂基的常规液体涂料,通常为漆、透明涂料或染色剂。所述醇酸树脂是复杂的支化的和交联的聚酯,其包含不饱和的脂族酸残基。常规的醇酸树脂涂料使用固化的或干燥的醇酸树脂作为粘合剂或成膜组分。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”,并且通过油的脂族酸组分中不饱和和碳-碳键被空气中氧自动氧化而发生。当作为配方醇酸树脂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基本上是不溶解的,所述有机溶剂作为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,并且在文献中有描述。

[0052] 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、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的线型聚合物。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。自由基通过加热或者更通常地通过加入过氧化物如过氧化苯甲酰而产生,所述过氧化物被分开包装并且在使用前添加。此类涂料组合物在很多情况下被称为“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开添加至混合物并且搅拌均匀。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的薄膜。还可使用其它的辐射源,例如电子束固化。

[0053] 本文所用术语“水分散的涂料”是指用作基底的装饰性或保护性涂料,例如分散于水相中的成膜物质的乳液、胶乳或悬浮液,其中水作为主要分散组分。“水分散的涂料”是一个总的类别,其说明了许多制剂,并且包括上述类别的成员以及其它类别的成员。水分散的涂料通常包含其它常见的涂料成分。水分散的涂料应用实例包括但不限于经着色的涂料如乳胶漆、无着色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、颜料和体质颜料、防腐剂、杀真菌剂、冻融稳定剂、消泡剂、pH控制剂、聚结助剂以及其它成分。对于乳胶漆,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。此类水分散的涂料组合物由C. R. Martens描述于“Emulsion and Water-Soluble Paints and Coatings”(Reinhold Publishing Corporation, New York, NY, 1965)中。

[0054] 如本文所用,术语“干燥的涂层”是指在涂料组合物已干燥、成型或固化后获得的

最终的装饰性的和 / 或保护性的薄膜。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层中以干燥的和最终的状态被应用。

[0055] 当以本发明的方法加入到涂料基料中时, 如上定义的式 1 的化合物在室温或环境温度下, 通过充分搅拌而被有效地引入到涂料基料或其它组合物中。可采用更复杂的混合, 如使用机械振荡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。当用作胶乳胶漆的添加剂时, 本发明的组合物一般以按式 1 的化合物干重的重量计约 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 3 重量%, 更优选使用约 0.01 重量% 至约 1 重量%, 并且更优选使用约 0.1 重量% 至约 0.5 重量%。

[0056] 本发明的方法适用于地板蜡、抛光剂或涂饰剂 (下文中为“地板涂饰剂”) 中。这些地板涂饰剂一般为水基聚合物乳液或溶剂基聚合物乳液。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、涂料助剂、消泡剂、表面活性剂、聚合物乳液、金属络合剂和蜡。通常调节聚合物的粒度范围和固含量以控制产品粘度、薄膜硬度和抗劣化性。包含极性基团的聚合物可用于提高溶解度并且还可用作润湿剂或流平剂以提供良好的光学性质, 诸如反射图像的高光泽度和清晰度。

[0057] 用于地板涂饰剂的优选聚合物包括丙烯酸类聚合物、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。丙烯酸类聚合物包括各种聚(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)。可商购获得的用于地板涂饰剂的丙烯酸类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; 以及其它物质。衍生自环状醚的聚合物通常环中包含 2 至 5 个碳原子, 所述环任选被烷基取代。例子包括各种环氧乙烷、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、共轭双烯及其共聚物制得的那些。聚酯、聚酰胺、聚氨酯和聚硅氧烷也可用于地板涂饰剂中。

[0058] 用于地板涂饰剂中的蜡或蜡混合物包括源于植物、动物、合成和 / 或矿物质的蜡。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。

[0059] 当加入到地板涂饰剂中时, 如上文所定义的式 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组合物中。可采用更复杂的混合, 如使用机械振荡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, 式 1 的化合物一般以按式 1 的化合物干重的重量计约 0.001 重量% 至约 5 重量% 加入到湿组合物中。优选使用约 0.01 重量% 至约 3 重量%, 更优选使用约 0.01 重量% 至约 1 重量%, 并且更优选使用约 0.1 重量% 至约 0.5 重量%。

[0060] 地板蜡或抛光剂一般是水基、溶剂基或聚合物基的。本发明的方法适用于这些物

质中的任何一种。水基蜡和聚合物蜡干燥达到高光泽度而无需抛光；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加。

[0061] 本发明还包括改变液体表面性能的方法，其中所述表面性能是降低的泡沫稳定性，所述方法包括使液体与如上文所定义的式 1 的化合物接触。本发明的方法既可产生小泡沫体积，还可使经过一段时间的水溶液中的泡沫崩解。低发泡度和快速泡沫崩解在多种应用中都实用。发泡是重要的特性，并且可用于腐蚀性清洁剂、地板涂饰剂制剂、地板除漆剂制剂、蚀刻剂溶液和电子清洗应用中。对于蚀刻剂溶液、腐蚀性清洁剂和电子清洁应用，不期望得到产生随时间推移可持续的泡沫的添加剂。处理期间此类持续的泡沫需要使用消泡剂，并且在制造过程中可能产生问题。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。本发明的式 1 的表面活性剂提供在含水介质中快速崩解的泡沫。在含水性介质中，由本发明化合物和方法提供的泡沫在约 15 分钟内，优选地在约 10 分钟内，并且更优选地在约 5 分钟内崩解。因此，本发明提供的式 1 表面活性剂和泡沫崩解的方法可用于这些应用中。

[0062] 就泡沫崩解应用而言，通常将式 1 的化合物与液体简单共混或将其添加到液体中。当加入液体中以试图使泡沫崩解时，所述式 1 的化合物在室温或环境温度下通过充分搅拌而被有效地引入到液体中。表面活性剂在液体中最小为约 0.01 重量%，优选约 0.02 重量%，更优选约 0.05 重量%，并且更优选约 0.1 重量%的低浓度足以提供泡沫崩解。

[0063] 在本发明的另一个实施例中，本发明的方法可用于气田和油田应用，具体地用于地下作业。本文中，将烃定义成从地下区域生产或获得的气或油产物。钻探生成井或井筒以穿透此类包含烃的地下区域。本发明的方法用于提供表面活性剂以改变和改善可润湿性和表面条件，如井筒周围地下地层的表面张力，并且还用于改善渗透性和流量以增加油井或气井的采量和产量。

[0064] 如本文所用，术语“钻井液”是指在钻井操作之前或期间，加入到井或井筒中，渗入包含烃或气体的地下区域的那些液体。例子可包括水、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。

[0065] 如本文所用，术语“井液”是指存在于或加入到井或井筒中的渗入包含烃或气体的地下区域的那些液体。例子可包括钻井液、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。

[0066] 如本文所用，术语“液体处理流或气体处理流”是指在提取烃或气体的操作中，注入到井中渗入包含烃或气体的地下区域，或注入到井筒区域的液体组合物或气体组合物或它们的组合。例子可包括蒸汽、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。

[0067] 本发明提供了表面活性剂或泡沫崩解流体，其包含式 1 的化合物和液体，其中所述式 1 的化合物以在约 0.001 重量%至约 50 重量%范围内，优选地在约 0.01 重量%至约 40 重量%范围内，更优选地在约 0.01 重量%至约 30 重量%范围内，并且更优选地在约 0.05 重量%至约 20 重量%范围内的浓度存在于液体中。

[0068] 本发明包括降低包含烃的地下地层内表面张力的方法,所述方法包括将如上所述的式 1 的化合物加入到液体中,所述液体是与地下地层接触的载体。一种接触方法是将载体或液体注入到地下地层中,例如通过井孔、井、井筒。在操作期间将式 1 的化合物加入到将与地下地层接触的载体或液体如流体或气体中,以将油或气从地层中提取出来。例子包括钻井液、井液、增产流体、液体处理流、气体处理流、分馏流体、粘土稳定剂、或其它从地层中取出烃时使用的液体或气体。本发明采用式 1 的化合物的方法可用于注射预冲洗多种液体的一个或多个预处理阶段中,或用于基质或增产活动中;用于主要阶段中多种载体流体,或用于浸泡地层特定时间;或用于驱替操作的后处理阶段以实现包含表面活性剂组合物的流体的更好分布。式 1 的化合物以液体、乳液、分散体或发泡剂的形式应用于介质中。

[0069] 使含烃的地下地层与如上所定义的式 1 的化合物接触的另一个优点是提供了从地下地层提取烃过程中增加烃产量的方法。本发明的方法使用式 1 的化合物作为增产活动如水力压裂和酸化的增产流体添加剂。在这些情况下,所述表面活性剂改善了增产流体在地层表面(岩石)上的润湿性,使得井筒区域渗透更深,并且增产更佳。使用本发明的方法,这些添加剂的低表面张力允许增产流体能够更加有效和容易地从井下回收。因此,并能够更有效地产出气体和油。

[0070] 本发明的方法还可用于提供辅助作用,以防止和修复井和井筒区域内的水封或凝液封。已知水可在接近油井或气井的井筒积聚,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,液体烃也会在井筒区域附近或远处聚集,并且造成气井产量下降,称为凝液封。用于本发明方法中的化合物可用于帮助去除水封或凝液封中的至少一部分此类液体积聚物,或用于减少或防止形成此类堵塞形式的液体积聚物。用于本发明方法中的表面活性剂可用作地下地层钻井液、井液和处理流体中的表面活性剂添加剂,由其表面活性特性改变可润湿性和渗透性。此类表面活性剂用于例如地下地层的多孔岩石液体中,并且可造成压力变化,或作为泡沫,可堵塞气体排漏通道,并且致使油/气采量增加。

[0071] 本发明的化合物和方法具有如上详述的若干用途和优点。所述化合物和方法对液体介质和基底提供表面效果,例如降低表面张力、流平性和润湿性、低发泡、和降低泡沫稳定性。本发明的化合物还提供在盐水和侵蚀性介质如酸和碱中的稳定性的优点。与具有 8 个或更多个碳原子的全氟烷基的现有技术化合物相比,包含 6 个或更少碳原子的全氟烷基的本发明化合物提供等同的或优异的表面效果。因此,本发明提供氟效率,所述氟效率在于可获得相同或更好的表面效果,同时使用较少的氟。使用较少的氟更经济。

[0072] 测试方法和材料

[0073] 在本文实例中,使用下列测试方法和材料(中间体)。

[0074] 测试方法

[0075] 测试方法 1-表面张力测量

[0076] 经由 Kruss 张力计(K11 2.501 型),根据仪器说明书测量样品的表面张力。使用 Wilhelmy 平板法。将已知周长的立式平板连接到天平上,测量由于润湿而产生的力。每个稀释液进行十次平行测定,并且采用下列仪器设定:平板法 SFT,时间间隔 1.0 秒,润湿长度 40.2mm,读数限制 10,标准偏差 2dynes/cm min,以及重力加速度 9.80665m/s²。较低的表面张力表示优异的性能。

[0077] 制备最高浓度的待分析含氟表面活性剂样品的原液。溶液浓度按活性成分百分

比、重量百分比或氟含量计。根据所期望的应用,在去离子水和 2% KCl 水溶液、或 15% HCl 水溶液中制备该原液,测定该应用下的表面张力。将原液搅拌过夜(约 12 小时)以确保完全混合。通过根据公式 $M_i V_i = M_f V_f$ 稀释原液,配制分析用的其它浓度的含氟表面活性剂样品,其中 M_i 为原液浓度, M_f 为最终溶液浓度, V_f 为样品最终体积,并且 V_i 是配制最终样品所需的原液体积。将浓度稀释液样品充分摇晃,然后使其静置 30 分钟。然后混合这些样品,并且倒入到小容器中。因为它们与抽运到井下的增产流体类型相似,所以 2% KCl 的溶液通常用于油田应用的表面张力测量。2% KCl 溶液与用于水力压裂井的压裂液盐度相似。如上所述,使用 Kruss 张力计(K11 2.501 型),根据仪器的说明书测量表面张力。较低的表面张力值表明优异的性能。

[0078] 测试方法 2-流平性和润湿性测试

[0079] 为测试样品润湿性和流平性的性能,将以下样品加入地板上光剂(RHOPLEX[®] 3829, 制剂 N-29-1, 得自 Rohm & Haas, Philadelphia, PA) 中并施加到一半完全清洁的 12 英寸 × 12 英寸(30.36cm × 30.36cm) 的聚乙烯树脂地板砖(购自 Estrie, Sherbrooke, QC Canada 的混合聚乙烯树脂地板砖)上。通过将所述地板砖润湿,加入粉末化的氧漂白清洁剂,并且用绿色 SCOTCH-BRITE 擦洗垫(得自 3M Company, St. Paul MN) 擦洗,将所述地板砖彻底清洁。采用此擦洗步骤来去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去除。然后使地板砖风干过夜。通过用去离子水稀释,制备 1 重量%的待测试化合物的溶液。按照树脂制造商的规程,制备 100g 份量的 RHOPLEX[®] 3829 制剂 N-29-1, 然后加入 0.75g/l 重量%的化合物溶液,以提供测试用地板上光剂。

[0080] 通过如下方法将测试用地板上光剂施加到地板砖上:将 3mL 份量的测试用地板上光剂置于地板砖的中心,然后使用粗棉布涂敷器从顶部铺展至底部,最后使用所述涂敷器涂敷出一个大的“X”横跨过地板砖。随后在评定步骤中,所述“X”提供流平性的可视根据。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,来制备所述涂敷器。然后将所述布垫的一角用作涂敷器。使地板砖干燥 30 分钟,并且总共进行 5 次涂覆并且干燥,在每个涂层干燥后实施 X 测试。

[0081] 表 1:地板砖流平性的可视评定标度

[0082]

| 分数 | 描述 | 等级 |
|----|--------------------------------|------|
| 1 | 不均匀的薄膜表面覆盖、显著的纹路和表面缺陷。 | 太差 |
| 2 | 多处明显的表面缺陷和条痕,但总体上,薄膜覆盖整个地板砖表面。 | 平均以下 |
| 3 | 可见条痕和表面缺陷,膜沿地板砖的边缘缩退。 | 平均 |
| 4 | 较少的表面不规则或条痕 | 平均以上 |
| 5 | 无可见的表面缺陷或条痕 | 优异 |

[0083] 测试方法 3-共混机发泡

[0084] 用于评定发泡性的测试方法是共混机发泡测试 ASTM D3519-88 的改进形式。使用共混机、带刻度的量筒、玻璃样品瓶和秒表。首先,制得测试底液的原液。使用自来水和人造海水(10 重量%氯化钠水溶液)制备这些溶液。制备 100mL 所期望的测试底液中具有

0.1%活性成分的化合物样品,并且整夜搅拌以确保完全混合。用去离子水清洁共混机,然后用丙酮清洁,然后再用去离子水清洁。清洁后,组装共混机以供使用。将100mL测试流体样品倒入到搅拌杯中。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,测定初始液体和泡沫高度。在5、10和15分钟处再次测定液体和泡沫高度。在此期间,记录对泡沫的任何观察,如其密度或持久性。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。应用共混机发泡测试测定产生的泡沫量和泡沫的持久性。由于该方法的变动,产生至多10mL的泡沫高度差。

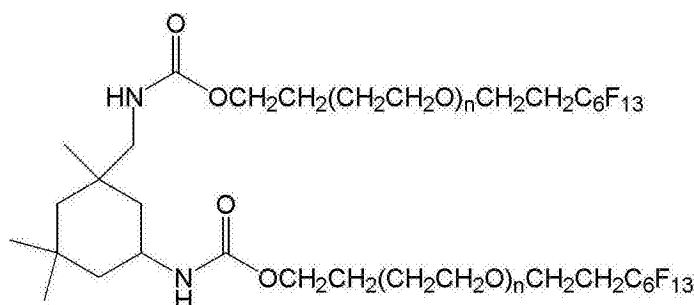
[0085] 测试方法 4-氮气鼓泡泡沫测试

[0086] 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。在15% HCl 中制备这些溶液。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的样品,并且整夜搅拌以确保完全混合。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秒内充满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10mL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。

[0087] 实例

[0088] 实例 1

[0089] 实例 1 通过在配备有回流冷凝器、附加的漏斗和置顶式搅拌器的4颈反应烧瓶中加入氟乙氧基化醇, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 n 为 2.7 至 3.7 (50.0g, 可从 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 商购获得) 而制备。加入氯化铁 (0.39g) 甲基异丁基酮 (MIBK, 5g) 溶液, 然后将反应烧瓶加热至 85°C 。将异佛尔酮二异氰酸酯 (5.05g, 可作为 DESMODUR I 从 Bayer Corporation, Pittsburgh, PA 商购获得) 溶于 MIBK (30g) 中并经过 4 小时滴加入反应烧瓶中。测试混合物的活性异氰酸酯。如果存在活性异氰酸酯, 则加入额外的氟乙氧基化醇。然后在 85°C 下使混合物反应过夜。然后冷却反应混合物, 并在 70°C 和 100mmHg (13.3kPa) 的真空下将溶剂 (MIBK) 蒸馏。分析最终产物为

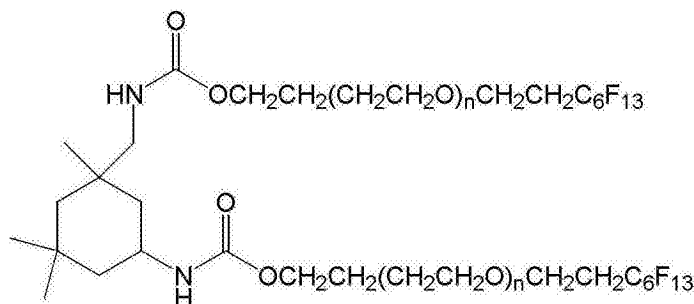


[0091] 其中 n 为 2.7 至 3.7。然后根据上述测试方法 1 和 2 测试实例 1。结果列于表 2a 和 3 中。

[0092] 实例 2

[0093] 实例 2 通过在配备有回流冷凝器、附加的漏斗和置顶式搅拌器的4颈反应烧瓶中加入氟乙氧基化醇, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 n 为 4.6 至 6.1 (58.0g, 可从

E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 商购获得) 而制备。加入氯化铁 (0.39g) 甲基异丁基酮 (MIBK, 5g) 溶液, 然后将反应烧瓶加热至 85°C。将异佛尔酮二异氰酸酯 (5.05g, 可作为 DESMODUR I 从 Bayer Corporation, Pittsburgh, PA 商购获得) 溶于 MIBK (30g) 中并经过 4 小时滴加入反应烧瓶中。测试混合物的活性异氰酸酯。如果存在活性异氰酸酯, 则加入额外的氟乙氧基化醇。然后在 85°C 下使混合物反应过夜。然后冷却反应混合物, 并在 70°C 和 100mmHg (13.3kPa) 的真空下将溶剂 (MIBK) 蒸馏。分析最终产物为 [0094]



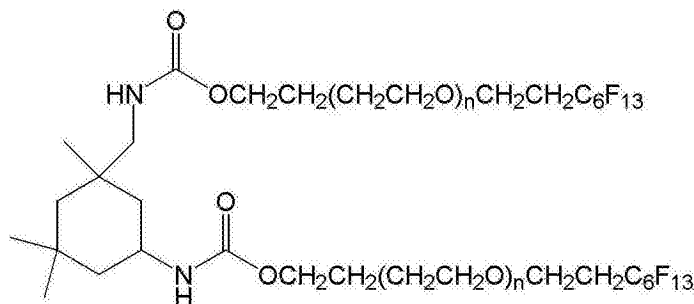
[0095] 其中 n 为 4.7 至 5.7。然后根据上述测试方法 1 和 2 测试实例 2。结果列于表 2a 和 3 中。

[0096] 实例 3

[0097] 实例 3 通过在配备有回流冷凝器、附加的漏斗和置顶式搅拌器的 4 颈反应烧瓶中加入氟乙氧基化醇, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 n 为 4.6 至 6.1 (1000.0g, 可从 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 商购获得) 而制备。加入氯化铁 (0.040g) 的甲基异丁基酮 (MIBK, 5g) 溶液, 然后将反应烧瓶加热至 85°C。将六亚甲基二异氰酸酯 (20.0g, 可作为 DESMODUR H 从 Bayer Corporation, Pittsburgh, PA 商购获得) 溶于 MIBK (30g) 中并经过 4 小时滴加入反应烧瓶中。测试混合物的活性异氰酸酯。如果存在活性异氰酸酯, 则加入额外的氟乙氧基化醇。然后在 85°C 下使混合物反应过夜。然后冷却反应混合物, 并在 70°C 和 100mmHg (13.3kPa) 的真空下将溶剂 (MIBK) 蒸馏。分析最终产物为 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}]_2-(\text{CH}_2)_6$, 其中 n 为 4.6 至 6.1。然后根据上述测试方法 1、2 和 3 测试实例 3。结果列于表 2a、2b、3、4 和 5 中。

[0098] 实例 4

[0099] 实例 4 通过在配备有回流冷凝器、附加的漏斗和置顶式搅拌器的 4 颈反应烧瓶中加入氟乙氧基化醇, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 n 为 6.5 至 7.5 (65.2g, 可从 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 商购获得) 而制备。加入氯化铁 (0.39g) 甲基异丁基酮 (MIBK, 5g) 溶液, 然后将反应烧瓶加热至 85°C。将异佛尔酮二异氰酸酯 (5.05g, 可作为 DESMODUR I 从 Bayer Corporation, Pittsburgh, PA 商购获得) 溶于 MIBK (30g) 中并经过 4 小时滴加入反应烧瓶中。测试混合物的活性异氰酸酯。如果存在活性异氰酸酯, 则加入额外的氟乙氧基化醇。然后在 85°C 下使混合物反应过夜。然后冷却反应混合物, 并在 70°C 和 100mmHg (13.3kPa) 的真空下将溶剂 (MIBK) 蒸馏。分析最终产物为 [0100]

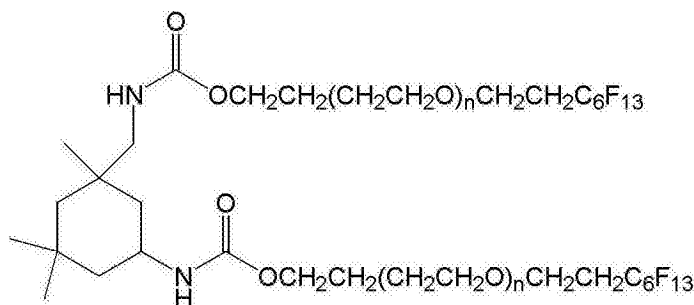


[0101] 其中 n 为 6.5 至 7.5。然后根据上述测试方法 1 和 2 测试实例 4。结果列于表 2a 和 3 中。

[0102] 实例 5

[0103] 实例 5 通过在配备有回流冷凝器、附加的漏斗和置顶式搅拌器的 4 颈反应烧瓶中加入氟乙氧基化醇, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 n 为 9 至 11 (200.0g, 可从 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 商购获得) 而制备。加入氯化铁 (0.008g) 甲基异丁基酮 (MIBK, 5g) 溶液, 然后将反应烧瓶加热至 85°C 。将异佛尔酮二异氰酸酯 (4.0g, 可作为 DESMODUR I 从 Bayer Corporation, Pittsburgh, PA 商购获得) 溶于 MIBK (30g) 中并经过 4 小时滴加入反应烧瓶中。测试混合物的活性异氰酸酯。如果存在活性异氰酸酯, 则加入额外的氟乙氧基化醇。然后在 85°C 下使混合物反应过夜。然后冷却反应混合物, 并在 70°C 和 100mmHg (13.3kPa) 的真空下将溶剂 (MIBK) 蒸馏。分析最终产物为

[0104]



[0105] 其中 n 为 9 至 11。然后根据上述测试方法 1、2 和 3 测试实例 6。结果列于表 2a、2b、3、4 和 5 中。

[0106] 实例 6

[0107] 实例 6 通过在配备有回流冷凝器、附加的漏斗和置顶式搅拌器的 4 颈反应烧瓶中加入氟乙氧基化醇, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 n 为 9 至 11 (20.0g, 可从 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 商购获得) 而制备。加入氯化铁 (0.195g) 甲基异丁基酮 (MIBK, 30g) 溶液, 然后将反应烧瓶加热至 85°C 。将基于六亚甲基二异氰酸酯的脂族多异氰酸酯树脂 (0.4g, 可作为 DESMODUR N100 从 Bayer Corporation, Pittsburgh, PA 商购获得) 溶于 MIBK (30g) 中并且经过 4 小时滴加入反应烧瓶中。测试混合物的活性异氰酸酯。如果存在活性异氰酸酯, 则加入额外的氟乙氧基化醇。然后在 85°C 下使混合物反应过夜。然后冷却反应混合物, 并在 70°C 和 100mmHg (13.3kPa) 的真空下将溶剂 (MIBK) 蒸馏。分析最终产物为 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}]_p-\text{A}$, 其中 A 为基于六亚甲基二异氰酸酯的脂族多异氰酸酯树脂的残基, n 为 9 至 11, 并且 p 高于 3。然后根据上述测试方法 1 和 2 测试实例 6。结果列于表 2a 和 3 中。

[0108] 实例 7

[0109] 实例 7 通过在配备有回流冷凝器、附加漏斗和置顶式搅拌器的 4 颈反应烧瓶中加入氟乙氧基化醇, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 n 为 9 至 11 (20.0g, 可从 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 商购获得) 制备。加入氯化铁 (0.195g) 甲基异丁基酮 (MIBK, 30g) 溶液, 然后将反应烧瓶加热至 85°C 。将基于六亚甲基二异氰酸酯三聚体的脂族多异氰酸酯树脂 (0.4g, 可作为 DESMODUR N3300 从 Bayer Corporation, Pittsburgh, PA 商购获得) 溶于 MIBK (30g) 中并经过 4 小时滴加入反应烧瓶中。测试混合物的活性异氰酸酯。如果存在活性异氰酸酯, 则加入额外的氟乙氧基化醇。然后在 85°C 下使混合物反应过夜。然后冷却反应混合物, 并在 70°C 和 100mmHg (13.3kPa) 的真空下将溶剂 (MIBK) 蒸馏。分析最终产物为 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-C(O)-NH}]_p\text{-A}$, 其中 A 为基于六亚甲基二异氰酸酯三聚体的脂族多异氰酸酯树脂的残基, n 为 9 至 11 并且 p 高于 3。然后根据上述测试方法 1 和 2 测试实例 7。结果列于表 2a 和 3 中。

[0110] 比较实例 A

[0111] 比较实例 A 为通式为 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的氟乙氧基化醇 (可从 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 商购获得), 其具有约 725 的平均分子量。根据上述测试方法 1、2 和 3 测试比较实例 A。结果列于表 2a、2b、3、4 和 5 中。

[0112] 比较实例 B

[0113] 比较实例 B 为通式为 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的氟乙氧基化醇 (可从 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 商购获得), 其具有大于 725 的平均分子量和由下标 y 表示的高于比较实例 A 水平的乙氧基化度。然后根据上述测试方法 1 和 3 测试比较实例 B。结果列于表 2a、2b、4 和 5 中。

[0114] 比较实例 C

[0115] 比较实例 C 通过向反应器中搅拌加入具有式 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的氟化醇 (300g, 可从 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 商购获得)、硼氢化钠 (1.80g)、碘化钠 (0.83g) 制备。将反应器密封、用氮气吹扫并排气三次。然后将反应器加热至介于 60°C 和 80°C 之间直到反应器中的压力达到 44.7psi。然后将反应器冷却至介于 60°C 至 70°C 之间并排气。然后将反应器加热至 130°C 并保持 30 分钟。在反应器中缓慢喂入环氧乙烷 (135g)。然后将反应器在 120°C 下保持 1 小时。将比较实例 C 排气并用氮气吹扫三次。比较实例 C 的最终产物为氟乙氧基化醇, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 n 为 2.7 至 3.7, 将其用于制备实例 1。然后根据上述测试方法 2 测试比较实例 C。结果在表 3 中。

[0116] 比较实例 D

[0117] 比较实例 D 通过向反应器中搅拌加入具有式 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的氟化醇 (1768.8g, 可从 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 商购获得)、硼酸酯 (391.2g)、碘化四丁基铵 (7.89g)、碘化钠 (3.2g) 而制备。将反应器密封、用氮气吹扫并排气三次。然后将反应器加热至介于 60°C 和 80°C 之间直到反应器中的压力达到 44.7psi。然后将反应器冷却至 60°C 至 70°C 之间并排气。然后将反应器加热至 130°C 并保持 30 分钟。在反应器中缓慢喂入环氧乙烷 (2094g)。然后将反应器在 120°C 下保持 1 小时。将反应器排气并用氮气吹扫三次。比较实例 D 的最终产物为氟乙氧基化醇, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 n 为 4.6 至 6.1, 将其用于制备实例 2 和 3。然后根据上述测试方法 2 测试

比较实例 D。结果示于表 3、4 和 5 中。

[0118] 比较实例 E

[0119] 比较实例 E 通过向反应器搅拌加入具有式 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的氟化醇 (1650g, 可从 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 商购获得)、硼氢化钠 (9.88g)、碘化钠 (3.2g) 而制备。将反应器密封、用氮气吹扫并排气三次。然后将反应器加热至介于 60°C 和 80°C 之间直到反应器中的压力达到 44.7psi。然后将反应器冷却至介于 60°C 至 70°C 之间并排气。然后将反应器加热至 130°C 并保持 30 分钟。在反应器中缓慢喂入环氧乙烷 (1564g)。然后将反应器在 120°C 下保持 1 小时。将比较实例 E 放气并用氮气吹扫三次。比较实例 E 的最终产物为氟乙氧基化醇, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 n 为 9.0 至 11.0, 将其用于制备实例 5 至 7。然后根据上述测试方法 2 测试比较实例 E。结果列于表 3、4 和 5 中。

[0120] 表面张力测量结果列于表 2a 和 2b 中。较低的表面张力表明较好的表面活性剂特性。

[0121] 表 2a: 去离子水中的表面张力测量结果

[0122]

| 样品 | 表面张力(达因/厘米) | | | | 温度 ($^\circ\text{C}$) |
|--------|-------------|-------|-------|-------|----------------------------|
| | 0.001% | 0.01% | 0.10% | 0.50% | |
| 空白 | 72.2 | | | | 23.5 |
| 1 | 40.3 | 20.4 | 19.5 | 17.9 | 23.5 |
| 2 | 37.4 | 21 | 20.7 | 20.5 | 23.5 |
| 3 | 34.9 | 19.2 | 19.1 | 18.3 | 22.0 |
| 4 | 44.7 | 27 | 22.7 | 20.3 | 23.4 |
| 5 | 41 | 25.9 | 21.8 | 21.6 | 22.7 |
| 6 | 47.6 | 25.6 | 20.8 | 20.8 | 23.8 |
| 7 | 46.2 | 25 | 21.7 | 21.6 | 23.6 |
| 比较实例 A | 38.6 | 21.5 | 19.3 | 18.2 | 22.8 |
| 比较实例 B | 38.5 | 24.8 | 22.9 | 22.6 | 22.3 |

[0123] 表 2a 中的数据表明对于每个实例 1 至 7, 与空白 (不添加表面活性剂的去离子水) 相比, 表面张力降低。在 0.01% 或更高浓度下, 各自包含 6 个碳原子的全氟烷基和较低水平乙氧基化度的实例 1 至 3 的表现等同于或优于包含 8 个碳原子的全氟烷基和较低水平乙氧基化度的比较实例 A。在 0.01% 浓度下, 各自包含 6 个碳原子的全氟烷基和较高水平乙氧基化度的实例 4 至 7 表现等同于包含 8 个碳原子的全氟烷基和较高水平乙氧基化度的比较实例 B。在 0.1 和 0.5% 浓度下, 与比较例 B 相比, 实例 4 至 7 展示优异的性能。

[0124] 表 2b: 2% KCl 中的表面张力

[0125]

| 样品 | 表面张力(达因/厘米) | | | | 温度 |
|--------|-------------|-------|-------|-------|------|
| | 0.001% | 0.01% | 0.10% | 0.50% | (°C) |
| 空白 | 74.2 | | | | 22.1 |
| 3 | 34.9 | 19.2 | 19.1 | 18.3 | 22.0 |
| 5 | 41.0 | 25.9 | 21.8 | 21.6 | 22.7 |
| 比较实例 A | 26.0 | 22.9 | 19.9 | 19.5 | 22.1 |
| 比较实例 B | 37.6 | 24.6 | 22.5 | 22.2 | 22.0 |

[0126] 表 2b 中的数据表明对于每个实例,与空白(不添加表面活性剂的 2% KCl)相比,表面张力降低。在 0.01 重量%、0.10 重量%和 0.50 重量%浓度下,包含 6 个碳原子的全氟烷基和较低水平乙氧基化度的实例 3 在与包含 8 个碳原子的全氟烷基和较低水平乙氧基化度的比较实例 A 相比时,具有稍优异的表面张力数据。在 0.10 重量%和 0.50 重量%浓度下,包含 6 个碳原子的全氟烷基和较高水平乙氧基化度的实例 5 在与包含 8 个碳原子的全氟烷基和较高水平乙氧基化度的比较实例 B 相比时,具有稍优异的表面张力数据。

[0127] 流平性和润湿性测试结果列于表 3 中。对于流平性和润湿性数据,优选较高的等级。

[0128] 表 3:流平性和润湿性

[0129]

| 样品 | 平均等级 |
|--------|------|
| 1 | 2.50 |
| 2 | 2.20 |
| 3 | 3.00 |
| 4 | 2.80 |
| 5 | 2.90 |
| 6 | 2.90 |
| 7 | 2.70 |
| 比较实例 A | 2.80 |
| 比较实例 C | 1.90 |
| 比较实例 D | 2.10 |
| 比较实例 E | 2.10 |
| 空白 | 1.00 |

[0130] 表 3 中的数据表明实例 1 至 7 表现优于空白样品(不添加表面活性剂的相同地板上光剂)。各自包含 6 个碳原子的全氟烷基的实例 3 至 7 表现等同于或优于包含 8 个碳原子的长链全氟烷基的比较实例 A。各自包含 6 个碳原子的全氟烷基的实例 1 至 7,展示优于实例 C、D 和 E 的性能,所述实例 C、D 和 E 为各自也包含 6 个碳原子的全氟烷基的非聚氨酯乙氧基化醇化合物。这表明式 1 的本发明化合物具有优于包含相同链长全氟烷基的其它化合物的性能。比较实例 C、D 和 E,各自包含 6 个碳原子的全氟烷基的非聚氨酯乙氧基化醇化合物,证实从比较实例 A 的 8 个碳原子全氟烷基到比较实例 C、D 和 E 中的 6 个碳原子全氟烷基性能下降。

[0131] 发泡测试列于表 4 中,其使用自来水作为实例 3 和 5,以及比较实例 A 和 B 用液体。优选较小体积和经过 15 分钟崩解。

[0132] 表 4:共混机测试自来水中的发泡

[0133]

| 样品 | 体积(mL) | | | |
|--------|--------|------|-------|-------|
| | 初始 | 5 分钟 | 10 分钟 | 15 分钟 |
| 3 | 145 | 41 | 41 | 35 |
| 比较实例 A | 165 | 65 | 64 | 64 |
| 比较实例 D | 175 | 76 | 75 | 75 |
| | | | | |
| 5 | 215 | 120 | 116 | 115 |

[0134]

| | | | | |
|--------|-----|-----|-----|-----|
| 比较实例 B | 220 | 128 | 117 | 115 |
| 比较实例 E | 230 | 138 | 131 | 130 |

[0135] 表 4 中的数据表明在自来水中, 包含 6 个碳原子全氟烷基的实例 3 和 5 表现等同于或优于各自包含 8 个碳原子全氟烷基的比较实例 A 和 B。与包含 6 个碳原子全氟烷基的非聚氨酯乙氧基化醇化合物的比较实例 D 和 E 相比, 实例 3 和 5 显示出优异的性能。

[0136] 发泡测试列于表 5 中, 其使用 15% HCl 作为实例 3 和 5, 以及比较实例 A 和 B 用液体。该测试举例说明在腐蚀性溶液中的用途, 例如用于清洁、电子清洁和蚀刻应用中的那些。优选较小体积和经过 15 分钟崩解。

[0137] 表 5: N_2 鼓泡测试 15% HCl 中发泡

[0138]

| 样品 | 体积(mL) | | | |
|--------|--------|------|-------|-------|
| | 初始 | 5 分钟 | 10 分钟 | 15 分钟 |
| 3 | 111 | 80 | 40 | 20 |
| 比较实例 A | 110 | 80 | 80 | 40 |
| 比较实例 D | 110 | 110 | 80 | 40 |
| | | | | |
| 5 | 113 | 110 | 110 | 80 |
| 比较实例 B | 114 | 111 | 110 | 110 |
| 比较实例 E | 111 | 100 | 90 | 90 |

[0139] 表 5 中的数据表明本发明的化合物在 15% HCl 中表现低水平发泡和酸性应用所期望的泡沫崩解。各自包含 6 个碳原子全氟烷基的实例 3 和 5 表现优于各自包含 8 个碳原子全氟烷基的比较实例 A 和 B。与包含 6 个碳原子全氟烷基的非聚氨酯乙氧基化醇化合物的比较实例 D 和 E 相比, 实例 3 和 5 显示出优异的性能。