



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I629287 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 11 日

(21) 申請案號：102135295 (22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 30 日

(51) Int. Cl. : *C08F220/18 (2006.01)* *C08F220/28 (2006.01)*
C08F220/38 (2006.01) *C08F220/58 (2006.01)*
C09D5/16 (2006.01) *C09D133/00 (2006.01)*
D06M15/263 (2006.01) *D06M13/224 (2006.01)*

(30) 優先權：2012/10/18 美國 61/715,468
 2013/09/23 美國 14/033,542

(71) 申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
 美國

(72) 發明人：布朗 傑洛德 歐朗 BROWN, GERALD ORONDE (CA)；史沃倫 約翰 克里斯
 多夫 SWOREN, JOHN CHRISTOPHER (US)

(74) 代理人：陳傳岳；郭雨嵐

(56) 參考文獻：
 TW 201122049A CN 1509361A

審查人員：梁雅閔

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 37 頁

(54) 名稱

含脂肪酸及酯類的部分氟化共聚物乳化液

PARTIALLY FLUORINATED COPOLYMER EMULSIONS CONTAINING FATTY ACIDS AND ESTERS

(57) 摘要

一種水性乳化液組合物，其包含：i) 部分氟化共聚物；ii) 一或多個共溶劑；iii) 一或多個界面活性劑；以及選擇性的 iv) 一或多個消泡劑；其中該共溶劑包含脂肪酸、脂肪酸酯、甘油酯、二醇或其混合物；該水性乳化液組合物能有效賦予纖維基材撥水性、撥油性，且在施用時不會有過度的墊輓聚積。

An aqueous emulsion composition comprising: i) partially fluorinated copolymer; ii) one or more co-solvents; iii) one or more surfactants; and optionally iv) one or more defoamers; wherein the co-solvent comprises fatty acids, esters of fatty acids, glycerides, glycols, or mixture thereof, and is useful for providing water and oil repellency to fibrous substrates without excessive pad roller build-up during application.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 含脂肪酸及酯類的部分氟化共聚物乳化液
PARTIALLY FLUORINATED COPOLYMER
EMULSIONS CONTAINING FATTY ACIDS AND
ESTERS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於部分氟化共聚物及脂肪酸以及酯類的水性乳化液、其製造以及將其使用於纖維基材上之方法，以提供撥油性、撥水性以及防沾污性，且在施用時輥上不會有過多聚積。

【先前技術】

【0002】 部分氟化共聚物已被用於賦予纖維基材織物撥油性、撥水性以及污斑脫除。針對這些共聚物，目前的趨勢為使用較短的氟化單體以降低成本。通過氟化成分的縮短，該產業經歷了額外且未預料到的困難。部分的困難包括輥上的聚積以及發泡條件。目前已作出一些嘗試以消除這些問題，同時要避免造成其他的問題，例如撥油性、撥水性的降低，及/或污斑脫除效能的降低。

【0003】 本發明令人驚訝地被發現可滿足這種需求。

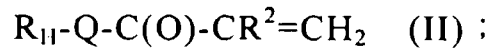
【發明內容】

【0004】 一種水性乳化液組合物，其包含：

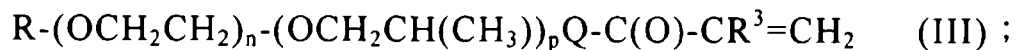
- i) 一部分氟化共聚物，其包含以下單體之反應產物：
 - a) 一或多個如式(I)之單體：



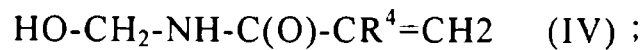
b) 一或多個如式(II)之單體：



c) 一或多個如式(III)之單體：



d) 一或多個如式(IV)之單體：



以及

ii) 一或多個共溶劑；

iii) 一或多個界面活性劑；以及選擇性的

iv) 一或多個消泡劑；

其中

其中 R_f 為一碳數 2 至 10 的直鏈狀或支鏈狀氟烷基，且選擇性地被 1 至 4 個中斷基團-O-、-CH₂-及/或-CHF-基團所中斷；

R_H 為一碳數 7 至 22 的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基鏈；

各 Q 皆獨立地為-O-或-S-；

L 為 $-R^5-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{N}(\text{R}^6)-\text{R}^7-$ 、 $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}^8)-\text{R}^7-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^9)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{R}^7-\text{SO}_2-\text{N}(\text{R}^8)-$ 或 $-\text{R}^7-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^8)-\text{R}^7-$ ；

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各皆獨立地為 $-H$ 或 $-CH_3$ ；

R 為 $-H$ 或一碳數 1 至 20 的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基鏈；

R^5 及 R^7 各皆獨立地為一碳數 2 至 10 的直鏈狀或支鏈狀二價烷基鏈；

R^6 、 R^8 及 R^9 各皆獨立地為 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 C_2 至 C_{10} 的亞烷基或 C_1 至 C_4 的醯基；以及

n 為 0 至 10 以及 p 為 0 至 10，但 $p + n$ 須大於 0；

其中 a)、b)、c) 以及 d) 單體之濃度等於該共聚物重量的 100%。

在一實施例中，該部份氟化共聚物進一步包含：e) 一或多個二氯亞乙烯、氯乙烯或其混合物之單體。

【0005】 本發明同時係關於一種處理纖維基材之方法，其包含使該纖維基材表面與一如上所定義之乳化液組合物接觸。

【圖式簡單說明】

【實施方式】

【0006】 本文中的商標皆以大寫表示。

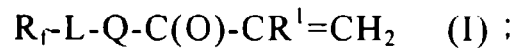
【0007】 本文中所使用的術語「(甲基)丙烯酸酯」係指丙烯酸酯以及甲基丙烯酸酯。

【0008】 在本發明中，單體 a)、b)、c)、d) 以及選擇性的 e) 之濃度可為任何有效的濃度。選擇各單體之總濃度以讓總合等於 100%。

【0009】 本發明為一水性乳化液組合物，其包含：

i) 一部分氟化共聚物，其包含以下單體之反應產物：

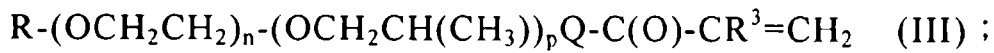
a) 一或多個如式(I)之單體：



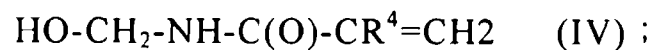
b) 一或多個如式(II)之單體：



c) 一或多個如式(III)之單體：



d) 一或多個如式(IV)之單體：



以及

ii) 一或多個共溶劑；

iii) 一或多個界面活性劑；以及選擇性的

iv) 一或多個消泡劑；

其中

R_f 為一碳數 2 至 10 的直鏈狀或支鏈狀氟烷基，且選擇性地被 1 至 4 個中斷基團-O-、-CH₂-及/或-CHF-基團所中斷；

R_H 為一碳數 7 至 22 的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基鏈；

各 Q 皆為獨立地-O-或-S-；

L 為 $-R^5-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{N}(\text{R}^6)-\text{R}^7-$ 、 $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}^8)-\text{R}^7-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^9)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{R}^7-\text{SO}_2-\text{N}(\text{R}^8)-$ 或 $-\text{R}^7-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^8)-\text{R}^7-$ ；

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各皆獨立地為 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$ ；

R 為 $-\text{H}$ 或一碳數 1 至 20 的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基鏈；

R^5 及 R^7 各皆獨立地為一碳數 2 至 10 的直鏈狀或支鏈狀二價烷基鏈；

R^6 、 R^8 及 R^9 各皆獨立地為 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 C_2 至 C_{10} 的亞烷基或 C_1 至 C_4 的醯基；以及

n 為 0 至 10 以及 p 為 0 至 10，但 $p + n$ 須大於 0；

其中 a)、b)、c) 以及 d) 單體之濃度等於該共聚物重量的 100%。在一實施例中，該部份氟化共聚物進一步包含：e) 一或多個二氯亞乙烯、氯乙烯或其混合物之單體。

【0010】 本發明之該水性乳化液組合物包含：i) 一部分氟化共聚物；ii) 一或多個共溶劑；iii) 一或多個界面活性劑；以及選擇性的 iv) 一或多個消泡劑。

【0011】 該部分氟化共聚物包含以下單體之反應產物：

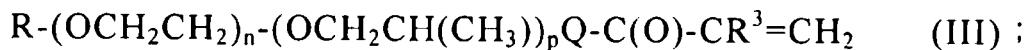
a) 一或多個如式(I)之單體：



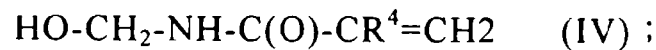
b) 一或多個如式(II)之單體：



c) 一或多個如式(III)之單體：

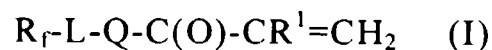


d) 一或多個如式(IV)之單體：



以及選擇性的 e) 一或多個二氯亞乙烯、氯乙烯或其混合物之單體。

【0012】 該部份氟化共聚物包括重複單元，其來自一或多個式 (I) 之單體：



其中 R_f 為一碳數 2 至 10 的直鏈狀或支鏈狀氟烷基，且選擇性地被 1 至 4 個中斷基團 -O-、-CH₂- 及 / 或 -CHF- 基團所中斷； R_H 為一碳數 7 至 22 的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基鏈；各 Q 皆為獨立地 -O- 或 -S-；L 為 -R⁵-、-SO₂-N(R⁶)-R⁷-、-CO-N(R⁸)-R⁷-、-CH₂CH(OR⁹)CH₂-、-R⁷-SO₂-N(R⁸)-或 -R⁷-O-C(O)-N(R⁸)-R⁷-； R^1 為 -H 或 -CH₃； R^5 及 R^7 各皆為獨立地一碳數 2 至 10 的直鏈狀或支鏈狀二價烷基鏈；以及 R^6 、 R^8 及 R^9 各皆為獨立地 -H、-CH₃、C₂ 至 C₁₀ 的亞烷基，或 C₁ 至 C₄ 的醯基。

【0013】 R_f 之實例包括但不限於：

CF₃(CF₂)_x-、CF₃(CF₂)_x(CH₂CF₂)_y-、CF₃(CF₂)_yO(CF₂)_y- 以及 CF₃(CF₂)_yOCFH(CF₂)_z- 其中各 x 皆獨立地為 1 至 9，各 y 皆獨立地為

1 至 3，以及各 z 皆獨立地為 1 至 4。較佳地， R_f 為 C_4 至 C_8 氟烷基；更佳地， R_f 為 C_6 的氟烷基。

【0014】 氟化的式(I)之(甲基)丙烯酸酯係合成自相對應的醇類。這些氟化(甲基)丙烯酸酯化合物係藉由將該相對應的醇類與丙烯酸或甲基丙烯酸進行酯化反應，或是藉由與甲基(甲基)丙烯酸酯或甲基(甲基)丙烯酸酯進行轉酯化反應來製備。這些製備方式廣為人知，且已於美國專利號 3,282,905 中描述，於此將其引入本文以作為參考。

【0015】 適用於本發明之氟化(甲基)丙烯酸酯係由具有式 $CF_3(CF_2)_x-L-Q-H$ 之醇類來製備，其中各 x 皆獨立地為 1 至 9； L 為 R^{12} 且 R^{12} 為一碳數 2 至 10 的直鏈狀或支鏈狀二價烷基鏈，以及 Q 為 O ，其可購自美國德拉瓦州威爾明頓的 E. I. du Pont de Nemours and Company。該些醇類也可藉由相對應的全氟烷基碘與發煙硫酸之反應來製備，再依據世界專利號 95/11877 所描述的流程來將其水解，於此將其引入本文以作為參考。該些醇類可為同系物分佈混合物或已依據各別鏈長來分餾過。

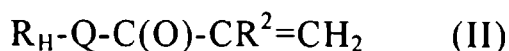
【0016】 適用於本發明之氟化(甲基)丙烯酸酯係由具有式 $CF_3(CF_2)_x(CH_2CF_2)_y-L-Q-H$ 之醇類來製備，其中各 x 皆獨立地為 1 至 4，各 p 皆獨立地為 1 至 2， Q 為 O ，且 n 為一 1 至 10 的整數。該些醇類可藉由全氟烷基碘與偏二氟乙烯的短鏈聚合反應，接著乙烯插入反應來製備。Balague, et al.,「Synthesis of Fluorinated telomers, Part 1, Telomerization of vinylidene fluoride with perfluoroalkyl

iodides」, J. Fluor. Chem. (1995), 70(2), 215-23 中有對於偏二氟乙烯反應的詳細描述。美國專利號 3,979,469 中有對於乙烯插入反應的詳細描述。該些醇類係以前述之發煙硫酸以及水解反應來製備。

【0017】 適用於本發明之氟化(甲基)丙烯酸酯係由具有式 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_y\text{O}(\text{CF}_2)_y\text{-L-Q-H}$ 之醇類來製備，其中各 w 皆獨立地為 1 至 3， Q 為 O ，且 n 為 1 至 10 的整數。該些醇類係由相對應、具有式 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_y\text{O}(\text{CF}_2)_y\text{I}$ 之全氟烷基醚碘化物來製備，其中各 y 皆獨立地為 1 至 3。該些碘化物係依據美國專利號 5,481,028 中所描述之流程來製備，其將一全氟乙烯基醚與 ICl/HF 以及 BF_3 反應；於此將其引入本文以作為參考。乙烯插入反應以及醇類轉化反應皆如上所述。

【0018】 上述的氟化(甲基)丙烯酸酯單體可購自美國密蘇里州聖路易斯的 Sigma-Aldrich 或美國德拉瓦州威爾明頓的 E. I. du Pont de Nemours and Company。

【0019】 本發明之該部份氟化共聚物包含來自 b) 一或多個式 (II) 之單體的重複單元，其中式 (II) 為：



其中 R_H 為一碳數 7 至 22 的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基鏈；各 Q 皆為獨立地 $-\text{O}-$ 或 $-\text{S}-$ ；以及 R^2 為 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$ 。

【0020】 較佳地， R_H 為碳數 8 至 20。 R_H 較佳地為辛基、2-乙基己基、癸基、異癸基、月桂基、鯨蠟基、環己基、諾博基(norboryl)、或硬脂基。共單體 b) 之較佳的實例為甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基

丙烯酸月桂酯以及甲基丙烯酸硬脂酯。式(II)之單體可購自例如美國密蘇里州聖路易斯的 Sigma-Aldrich 等供應商。

【0021】 本發明之該部份氟化共聚物包含來自 c)- 或多個式(III)之單體的重複單元，其中式(III)為：



其中 R^3 為 H 或 $-CH_3$ ；R 為 $-H$ 或一碳數 1 至 20 的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基鏈；n 為 0 至 10 以及 p 為 0 至 10，但 $p + n$ 須大於 0。n 以及 p 兩者皆獨立地為 0 至 10 的整數，且包括 0、0.1、0.2、0.3...9.8、9.9 到 10 中的任何數目。式(III)之化合物包含具有下列結構之化合物： $R-(OCH_2CH_2)_n-(OCH_2CH(CH_3))_pQ-C(O)-CR^3=CH_2$ 以及 $R-(OCH_2CH_2)_n-(OCH_2CH(CH_3))_pQ-C(O)-CR^3=CH_2$ 以及具有式(III)之化合物，其中 (OCH_2CH_2) 以及 $(OCH_2CH(CH_3))$ 為隨機分佈在整個聚合物之中。式(III)之化合物可為 2 個或 2 個以上化合物之混合物，且其 n 及 p 被定義為環氧乙烷和環氧丙烷之個別重複單元的數量平均。本文中所使用的術語「數量平均」係指該列出的平均數量(例如 3.5-EO/2.5 PO 甲基丙烯酸酯)代表包含具有聚環氧乙烷(EO)及/或聚環氧丙烷(PO)重複單元之化合物的一混合物，其中 EO 重複單元之平均數量等於 3.5，且 PO 重複單元之平均數量等於 2.5。

【0022】 式(III)之單體的實例包括但不限於 7-EO 甲基丙烯酸酯、9-PO 甲基丙烯酸酯以及 3.5-EO/2.5-PO 甲基丙烯酸酯。式(III)之單體可購自於日本東京都澀谷區的 NOF Corporation。市面上可購

買的實例包括但不限於 BLEMME E、BLEMME P、BLEMME PP-1000、BLEMME 50PEP-300、BLEMME 70PEP-350B、BLEMME PAE-50、BLEMME PAE-100 以及 BLEMME 43APE-600B。

【0023】 本發明之該部份氟化共聚物包含來自 d)一或多個式 (IV)之單體的重複單元，其中式(IV)為：



其中 R^4 為 -H 或 -CH₃。

【0024】 式(IV)之化合物的實例為 N-羥甲基甲基丙烯酸酯和 N-羥甲基丙烯醯胺。

【0025】 在一實施例中，本發明之該部份氟化共聚物可進一步包含來自 e)一或多個二氯亞乙烯、氯乙烯或其混合物之單體的重複單元。當一或多個二氯亞乙烯、氯乙烯或其混合物之單體存在時，a)、b)、c)、d)以及 e)的單體之濃度等於該共聚物重量的 100%。藉由在聚合反應時加入鏈轉移劑來控制聚合物之分子量為眾所周知的技術。鏈轉移劑之實例包括但不限於 1-十二烷硫醇。所有該部份氟化共聚物之實施例皆可進一步包含鏈轉移劑。

【0026】 本發明之該水性乳化液組合物包含一或多個共溶劑。該些共溶劑係為在該些單體之聚合反應(如上所定義)進行時或結束後存在的化合物。該些共溶劑有助於提升該乳化液組合物的性能，以提供例如但不限於撥水性、撥油性及/或污斑脫除之表面效

應。包含脂肪酸之混合物、脂肪酸甲酯、甘油酯或其混合物之共溶劑的實例包括但不限於：STEPOSOL SB-D 以及 STEPOSOL SB-W，兩者皆可購自伊利諾州諾斯菲爾德的 Stepan Company；SG 1000、SG 1100、SG 1500、SG 2000、SG 2500 及 SG 5000，以上皆可購自內布拉斯加州奧馬哈的 SoyGold；以及生質柴油，其可購自明尼蘇達州明尼阿波利斯的 Cargill。

【0027】 合適的共溶劑包括但不限於：脂肪酸、脂肪酸酯、甘油酯、二醇、甘油或以上之混合物。可使用一或多個共溶劑。在一實施例中，該共溶劑為黃豆甲酯。在一實施例中，該共溶劑為大豆脂肪酸。在一實施例中，該共溶劑為硬脂酸。在一實施例中，該共溶劑為油酸。在一實施例中，該共溶劑為黃豆甲酯及大豆脂肪酸之混合物。在一實施例中，該共溶劑為黃豆甲酯及硬脂酸之混合物。在一實施例中，該共溶劑為一或多種脂肪酸。在一實施例中，該共溶劑為一或多種脂肪酸酯。在一實施例中，該共溶劑為一或多種甘油酯。在一實施例中，該共溶劑為一或多種二醇。在一實施例中，該共溶劑為一或多種甘油。在一實施例中，該共溶劑為一或多種脂肪酸及一或多種脂肪酸酯之混合物。在一實施例中，該共溶劑為一或多種脂肪酸、一或多種脂肪酸酯及一或多種甘油酯之混合物。在一實施例中，該共溶劑為一或多種脂肪酸、一或多種脂肪酸酯、一或多種甘油酯及一或多種二醇之混合物。在一實施例中，該共溶劑為一或多種脂肪酸、一或多種脂肪酸酯、一或多種甘油酯、一或多種二醇及一或多種甘油之混合物。在一實施例中，該共溶劑為一或

多種脂肪酸及一或多種甘油酯之混合物。在一實施例中，該共溶劑為一或多種脂肪酸及一或多種二醇之混合物。在一實施例中，該共溶劑為一或多種脂肪酸、一或多種二醇及一或多種甘油之混合物。在一實施例中，該共溶劑為一或多種脂肪酸、一或多種甘油酯及一或多種二醇之混合物。在一實施例中，該共溶劑為一或多種脂肪酸、一或多種甘油酯、一或多種二醇及一或多種甘油之混合物。在一實施例中，該共溶劑為一或多種脂肪酸酯及一或多種甘油酯之混合物。在一實施例中，該共溶劑為一或多種脂肪酸酯、一或多種甘油酯及一或多種甘油之混合物。在一實施例中，該共溶劑為一或多種脂肪酸酯及一或多種二醇之混合物。在一實施例中，該共溶劑為一或多種脂肪酸酯、一或多種二醇及一或多種甘油之混合物。在一實施例中，該共溶劑為一或多種脂肪酸酯、一或多種甘油酯及一或多種二醇之混合物。在一實施例中，該共溶劑為一或多種脂肪酸酯、一或多種甘油酯、一或多種二醇及一或多種甘油之混合物。在一實施例中，該共溶劑為一或多種甘油酯及一或多種二醇之混合物。在一實施例中，該共溶劑為一或多種甘油酯、一或多種二醇及一或多種甘油之混合物。

【0028】 適合用作為共溶劑之脂肪酸包括飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、共軛脂肪酸或以上之混合物。適合用作為本發明中的共溶劑之實例包括：大豆脂肪酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一酸、十二酸、十三酸、十四酸、十五酸、十六酸、肉荳蔻油酸、棕櫚油酸、棕櫚酸、十六碳烯酸(sapienic

acid)、油酸、反油酸、反 11-十八烯酸(vaccenic acid)、亞麻油酸、反亞油酸(linoelaidic acid)、 α -次亞麻油酸(α -linolenic acid)、花生油酸、二十碳五烯酸、芥子酸、二十二碳六烯酸、十六碳三烯酸、次亞麻油酸、十八碳四烯酸、二十碳三烯酸、二十碳四烯酸、二十碳五烯酸、二十一碳五烯酸、二十二碳五烯酸、二十四碳五烯酸、二十四碳六烯酸、亞麻油酸、 γ -次亞麻油酸、二十碳二烯酸、二高- γ -次亞麻油酸、花生油酸、二十二碳二烯酸、腎上腺酸(二十二碳四烯酸, adrenic acid)、二十二碳五烯酸(docosapentaenoic acid or osbond acid)、二十四碳四烯酸、二十四碳五烯酸、油酸、二十烯酸、米德酸(二十碳三烯酸, mead acid)、芥子酸、神經酸(二十四烯酸, nervonic acid)、瘤胃酸(十八碳二烯酸, rumenic acid)、 α -十八碳三烯酸、 β -十八碳三烯酸、蘭花酸(十八碳三烯酸, jacaric acid)、硬脂酸、 α -油硬脂酸、 β -油硬脂酸、梓樹酸(catalpic acid)、天竺葵酸、茹米烯酸(rumelenic acid)、 α -十八碳四烯酸、 β -十八碳四烯酸、伯色五烯酸(bosseopentaenoic acid)、松油酸、羅漢松酸或以上之混合物。大豆脂肪酸為亞麻油酸、油酸、棕櫚酸、硬脂酸以及次亞麻油酸之混合物。

【0029】 適合用作為共溶劑之脂肪酸酯包括飽和脂肪酸酯、不飽和脂肪酸酯、共軛脂肪酸酯或以上之混合物。適合用作為共溶劑之脂肪酸酯包括：大豆脂肪酸酯、乙酸酯、丙酸酯、丁酸酯、戊酸酯、己酸酯、庚酸酯、辛酸酯、壬酸酯、癸酸酯、十一酸酯、十二酸酯、十三酸酯、十四酸酯、十五酸酯、十六酸酯、肉荳蔻油酸酯、

棕櫚油酸酯、棕櫚酸酯、十六碳烯酸酯、油酸酯、反油酸酯、反 11-十八烯酸酯、亞麻油酸酯、反亞油酸酯、 α -次亞麻油酸酯、花生油酸酯、二十碳五烯酸酯、芥子酸酯、二十二碳六烯酸酯、十六碳三烯酸酯、次亞麻油酸酯、十八碳四烯酸酯、二十碳三烯酸酯、二十碳四烯酸酯、二十碳五烯酸酯、二十一碳五烯酸酯、二十二碳五烯酸酯、二十四碳五烯酸酯、二十四碳六烯酸酯、亞麻油酸酯、 γ -次亞麻油酸酯、二十碳二烯酸酯、二高- γ -次亞麻油酸酯、花生油酸酯、二十二碳二烯酸酯、腎上腺酸酯、二十二碳五烯酸酯、二十四碳四烯酸酯、二十四碳五烯酸酯、油酸酯、二十烯酸酯、米德酸酯、芥子酸酯、神經酸酯、瘤胃酸酯、 α -十八碳三烯酸酯、 β -十八碳三烯酸酯、蘭花酸酯、硬脂酸酯、 α -油硬脂酸酯、 β -油硬脂酸酯、梓樹酸酯、天竺葵酸酯、茹米烯酸酯、 α -十八碳四烯酸酯、 β -十八碳四烯酸酯、伯色五烯酸酯、松油酸酯、羅漢松酸酯或以上之混合物。

【0030】 適合用作為共溶劑之甘油酯包括單酸甘油酯、雙酸甘油酯、三酸甘油酯或以上之混合物。甘油酯之實例包括但不限於以下酸的單酸甘油酯、雙酸甘油酯及三酸甘油酯：乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一酸、十二酸、十三酸、十四酸、十五酸、十六酸、肉荳蔻油酸、棕櫚油酸、棕櫚酸、十六碳烯酸、油酸、反油酸、反 11-十八烯酸、亞麻油酸、反亞油酸、 α -次亞麻油酸、花生油酸、二十碳五烯酸、芥子酸、二十二碳六烯酸、十六碳三烯酸、次亞麻油酸、十八碳四烯酸、二十碳三烯酸、二十碳四烯酸、二十碳五烯酸、二十一碳五烯酸、二十二碳五烯酸、二

十四碳五烯酸、二十四碳六烯酸、亞麻油酸、 γ -次亞麻油酸、二十碳二烯酸、二高- γ -次亞麻油酸、花生油酸、二十二碳二烯酸、腎上腺酸、二十二碳五烯酸、二十四碳四烯酸、二十四碳五烯酸、油酸、二十烯酸、米德酸、芥子酸、神經酸、瘤胃酸、 α -十八碳三烯酸、 β -十八碳三烯酸、蘭花酸、硬脂酸、 α -油硬脂酸、 β -油硬脂酸、梓樹酸、天竺葵酸、茹米烯酸 (rumelenic acid)、 α -十八碳四烯酸、 β -十八碳四烯酸、伯色五烯酸、松油酸、羅漢松酸或以上之混合物。

【0031】 適合用作為共溶劑之甘油包括以下酸的多元醇：乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一酸、十二酸、十三酸、十四酸、十五酸、十六酸、肉荳蔻油酸、棕櫚油酸、棕櫚酸、十六碳烯酸、油酸、反油酸、反 11-十八烯酸、亞麻油酸、反亞油酸、 α -次亞麻油酸、花生油酸、二十碳五烯酸、芥子酸、二十二碳六烯酸、十六碳三烯酸、次亞麻油酸、十八碳四烯酸、二十碳三烯酸、二十碳四烯酸、二十碳五烯酸、二十一碳五烯酸、二十二碳五烯酸、二十四碳五烯酸、二十四碳六烯酸、亞麻油酸、 γ -次亞麻油酸、二十碳二烯酸、二高- γ -次亞麻油酸、花生油酸、二十二碳二烯酸、腎上腺酸、二十二碳五烯酸、二十四碳四烯酸、二十四碳五烯酸、油酸、二十烯酸、米德酸、芥子酸、神經酸、瘤胃酸、 α -十八碳三烯酸、 β -十八碳三烯酸、蘭花酸、硬脂酸、 α -油硬脂酸、 β -油硬脂酸、梓樹酸、天竺葵酸、茹米烯酸(rumelenic acid)、 α -十八碳四烯酸、 β -十八碳四烯酸、伯色五烯酸、松油酸、羅漢松酸或以上之混合物。

【0032】 適合用作為共溶劑之二醇包括直鏈狀或支鏈狀二元醇、乙二醇及以上之混合物。二醇之實例包括但不限於：1,2-丙二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇、1,3-丁二醇、1,2-戊二醇、驅蚊醇(etohehexadiol)、對-薄荷烷-3,8-二醇、2-甲-2,4-戊二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,8-辛二醇、丙二醇、二丙二醇、乙二醇、二甘醇等。

【0033】 本發明之該水性乳化液組合物包含一或多個界面活性劑。該界面活性劑可為陽離子、陰離子、非離子型界面活性劑或其混合物。適合用於本發明之界面活性劑為任何常用於製備水性乳化液之界面活性劑。適合用於本發明之該組合物中的界面活性劑包括選自由以下所組成群組之界面活性劑： α -磺化羧酸或酯的鹼金屬鹽；1-辛烷磺酸的鹼金屬鹽；烷基芳基硫酸鹽；鹼金屬烷基二苯醚二磺酸；二甲基-5-磺基間苯二甲酸的鹼金屬鹽；丁基萘磺酸鹽； C_{16} - C_{18} 的磷酸鹽(例如鉀)；縮合萘甲醛磺酸鹽(例如鈉)；十二烷基苯磺酸鹽(支鏈狀)(例如鈉)；烷基硫酸鹽(例如鈉)； α -烯烴磺酸；十二烷基二苯醚二磺酸鹽；聚氧乙烯(20)十六烷基醚；乙氧基化醇；烷基二甲基胺；聚氧乙烯十三烷基醚；十二烷基二甲基醋酸銨；磺化 1,1-氧雙四丙烯苯的鹼金屬鹽以及陰離子界面活性劑。較佳的界面活性劑為陽離子界面活性劑、非離子型界面活性劑或其混合物。

【0034】 合適且可於市面上購得之非氟化界面活性劑包括：ALPHA-STEP MC-48 (伊利諾州諾斯菲爾德的 Stepan Company)、ARMEEN DM12D 以及 ARMEEN DM18D (伊利諾州芝加哥的

AkzoNobel)、BIO-TERGE PAS-8S (伊利諾州諾斯菲爾德的 Stepan Company)、BRIJ 58 (德拉瓦州紐卡斯爾的 Uniqema)、CENEGEN 7(北卡羅萊納州夏洛特的 Yorkshire America)、DEXTROL Foamer 916 (紐約州布朗克斯的 Dexter Chemical L.L.C.)、DOWFAX 2A1 以及 TERGITOL TMN 10 (密西根州米德蘭市的 Dow Chemical Co.)、ETHAL TDA-5 (南卡羅來納州格林維爾的 Ethox Chemicals, LLC.)、NOPCOSPRSE 9268A (俄亥俄州辛辛那提的 Henkel/Cognis)、RHODAPON SB-8208S (俄亥俄州哥倫布市的 Ashland Chemical Company)、SUL-FON-ATE AA-10 (喬治亞州亞特蘭大的 Tennessee Chemical Co.)、ULTRAFOAM FFA-3 (喬治亞州卡爾霍恩的 Phoenix Chemical Company, Inc.)、UNIFROTH 0448 (北卡羅來納山楂河的 Unichem, Inc.)、WITCO C-6094 (德克薩斯州休斯頓的 Witco)以及 WITCOLATE WAQE (德克薩斯州休斯頓的 Witco)。

【0035】 本發明之該水性乳化液組合物可進一步包含一或多個消泡劑。可使用任何已知能讓乳化劑消泡的化合物。該些消泡劑可由(但不一定)含聚矽氧之組合物製造。為了本發明之目的，術語「消泡劑」也包含被定義為「抗起泡劑」之化合物。

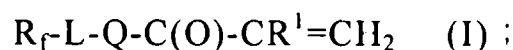
【0036】 本發明之該乳化液組合物係製備於水中，其在一或多個共溶劑、一或多個界面活性劑以及選擇性的一或多個消泡劑之存在下，藉由自由基來引發該些單體(如上所述之單體)的聚合反應。其最終產物為一具有隨機分佈之上述該些單體的共聚物。

【0037】 在進行聚合反應前，將 a)、b)、c)以及 d)的單體與一或多個共溶劑、一或多個界面活性劑，以及選擇性的一或多個消泡劑在水中均質化，以形成一乳化液。可採用本發明所屬領域具一般知識者已知的方式來將其均質化。接著可選擇性地將單體 e)加入該乳化液中。再加入一自由基起始劑(例如 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脒)二鹽酸，商品名為「VAZO 56」，由德拉瓦州威爾明頓的 E. I. du Pont de Nemours and Company 販售)來起始該聚合反應。讓該反應進行約 2 至 8 小時，或進行至該聚合反應完成為止。再將最終的乳化液組合物從約 20%至從約 35.0%的固體與水標準化。接著即可將該乳化液組合物施用至基材上，以改善該基材之表面特性(如提高耐污性)。

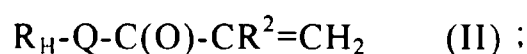
【0038】 本發明進一步提供一種處理纖維基材、以賦與該纖維基材撥油性、撥水性以及動態撥水性之方法，該方法包含使該纖維基材表面與一水性乳化液組合物接觸，其中該水性乳化液組合物包含：

i) 一部分氟化共聚物，其包含以下單體之反應產物：

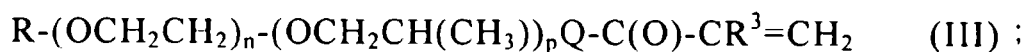
a) 一或多個如式(I)之單體：



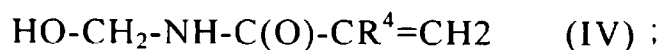
b) 一或多個如式(II)之單體：



c) 一或多個如式(III)之單體：



d) 一或多個如式(IV)之單體：



以及

ii) 一或多個共溶劑；

iii) 一或多個界面活性劑；以及選擇性的

iv) 一或多個消泡劑；

其中

其中 R_f 為一碳數 2 至 10 的直鏈狀或支鏈狀氟烷基，且選擇性地被 1 至 4 個中斷基團-O-、-CH₂-及/或-CHF-基團所中斷；

R_H 為一碳數 7 至 22 的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基鏈；

各 Q 皆為獨立地-O-或-S-；

L 為 $-R^5-$ 、 $-SO_2-N(R^6)-R^7-$ 、 $-CO-N(R^8)-R^7-$ 、 $-CH_2CH(OR^9)CH_2-$ 、 $-R^7-SO_2-N(R^8)-$ 或 $-R^7-O-C(O)-N(R^8)-R^7-$ ；

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各皆獨立地為-H 或-CH₃；

R 為-H 或一碳數 1 至 20 的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基鏈；

R^5 及 R^7 各皆獨立地為一碳數 2 至 10 的直鏈狀或支鏈狀二價烷基鏈；

R^6 、 R^8 及 R^9 各皆獨立地為-H、-CH₃、C₂ 至 C₁₀ 的亞烷基或 C₁ 至 C₄ 的醯基；以及

n 為 0 至 10 以及 p 為 0 至 10，但 $p + n$ 須大於 0；

其中 a)、b)、c) 以及 d) 的單體之濃度等於該共聚物重量的 100%。

【0039】 呈一水性乳化液組合物形式的本發明之乳化液組合物係為直接與將被賦予撥油性、撥水性的基材接觸。本發明之乳化液組合物係為單獨施用，或與稀釋的非氟化聚合物混合施用，或與其他紡織處理劑或整理劑混合施用。該組合物可在一製造工廠、零售商處施用，或在安裝與使用前施用，或在顧客端施用。

【0040】 適於施以本發明之方法的纖維狀基材包括如下列所述。通常係以噴塗、浸漬、壓染或其他眾所周知的方法來施用本發明之該乳化液組合物聚合物。一般係依據完全配製之乳化液的重量，以水來將本發明之該乳化液稀釋至約 5 克/公升到約 100 克/公升的濃度，較佳地為稀釋至約 10 克/公升到約 50 克/公升的濃度。例如藉由擠壓輥來移除多餘的液體後，使經過處理的纖維乾燥，接著以加熱來硬化，例如加熱達 110°C 到 190°C 至少 30 秒，通常為 60-180 秒。這樣的硬化可以提高撥油性、撥水性以及耐用性。雖然這些為典型的硬化條件，但是一些商用的設備可因其特殊的設計而超出這些範圍來操作。

【0041】 本發明進一步包含一纖維基材，其表面敷有如前述本發明之一聚合物。較佳地，該經處理的基材之氟含量為約 0.05 重量%至約 0.5 重量%，更佳的為約 0.1%至約 0.4%。

【0042】 合適的基材包括纖維基材。該纖維基材包括織物以及非織物纖維、紗線、織品、混紡織物、紡織品、非織物、紙張、地

毯和地氈。這些是從包括棉、纖維素、羊毛、絲、聚醯胺、聚酯、聚烯烴、聚丙烯腈、聚丙烯、螺縲(人造絲)、尼龍、聚芳醯胺以及醋酸之天然或合成纖維來製作的。本文中的「混紡織物」係指由兩種或兩種以上的纖維所製作的織品。通常這些混紡織物為至少一天然纖維以及至少一合成纖維的組合物，但是也可包括兩種或兩種以上的天然纖維或兩種或兩種以上的合成纖維之混合物。地氈基材可染色、著色、印刷或未經染色。地氈基材中的纖維以及紗線可染色、著色、印刷或未經染色。地氈基材可水洗或不可水洗。施用本發明之該聚合物後可獲得極佳的撥油性、撥水性等之基材包括聚醯胺(例如尼龍)、聚酯、棉以及聚酯和棉的混合物。該些非織物基材包括例如水針非織物，如美國德拉瓦州威爾明頓的 E. I. du Pont de Nemours and Company 所販售的 SONTARA；以及紡黏-熔噴-紡黏(SPS)非織物。

【0043】 本發明之乳化液適用於使該基材表面具有撥油性、撥水性以及污斑脫除。該基材表面之該撥油性、撥水性可耐多次洗滌。本發明之聚合物乳化液也具有不會在輥或織物上製造明顯的聚積之優點。在使用墊輥來將整理劑施予至纖維基材的紡織工廠中，墊輥聚積為常見的現象。墊輥聚積是不需要的因為這會在整理過程中造成一聚合物膜累積在紡織輥上。在輥上聚積的該聚合物膜最後會沉積至整理完成的紡織物上，造成外觀可見的瑕疵(例如汗點、變色或蠟質外觀等)。另外，輥上沾附的聚合物不易清理也會耗費紡織工廠極多的操作中斷。本發明之乳化液的優點之一為其穩定性，使其可

適用於各種不同的使用條件下(例如炎熱或寒冷的氣候下)。本發明中經過處理的基材適用於各種不同的應用以及產品，例如衣物、防護衣、地毯、裝飾織物、家具及其他用途。上述之優良的表面特性可幫助維持表面潔淨，因此可延長應用本發明之乳化液之產品之使用期限。

實例

測試方法 1 輥聚積測試

【0044】 將本發明之該乳化液用於測試輥墊聚積。依據下列的組合來配置溶液(5 克/公升的 Invadine PBN、60 克/公升的 Knittex 7636 以及 60 克/公升、於 5.7% F 的各實例)。Invadine PBN 以及 Knittex 7636 為纖維基材壓染常用的界面活性劑以及樹脂。於 37°C 下將該纖維基材(棉)連續地壓染 1 個小時。一小時後，讓輥乾燥。在壓染前和壓染後量測輥的質量，前後質量之差異記錄於表 1 中的「輥上的聚合物之重量(克)」。也以目視檢查該輥，觀察結果記錄於表 1 中。若有發生聚積，則會嘗試移除該些聚積，並同時觀察聚積移除的成效。

實例

材料

【0045】 2-EHMA 為 2-甲-2-丙烯酸、2-乙基己基酯或(甲基)丙烯酸 2-乙基己基酯。

發明摘要

※ 申請案號：102135295

※ 申請日：102/09/30

※IPC 分類：

C08F 220/18 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01)
C08F 220/38 (2006.01)
C08F 220/58 (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01)
C09D 133/00 (2006.01)
D06M 15/263 (2006.01)
D06M 13/224 (2006.01)

【發明名稱】 含脂肪酸及酯類的部分氟化共聚物乳化液

PARTIALLY FLUORINATED COPOLYMER

EMULSIONS CONTAINING FATTY ACIDS AND

ESTERS

【中文】

一種水性乳化液組合物，其包含：i)部分氟化共聚物；ii)一或多個共溶劑；iii)一或多個界面活性劑；以及選擇性的 iv)一或多個消泡劑；其中該共溶劑包含脂肪酸、脂肪酸酯、甘油酯、二醇或其混合物；該水性乳化液組合物能有效賦予纖維基材撥水性、撥油性，且在施用時不會有過度的墊輥聚積。

【英文】

An aqueous emulsion composition comprising: i) partially fluorinated copolymer; ii) one or more co-solvents; iii) one or more surfactants; and optionally iv) one or more defoamers; wherein the co-solvent comprises fatty acids, esters of fatty acids, glycerides, glycols, or mixture thereof, and is useful for providing water and oil repellency to fibrous substrates without excessive pad roller build-up during application.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

【0046】 SMA 為 2-丙烯酸、2-甲基十八烷基酯或(甲基)丙烯酸硬脂基酯。

【0047】 7-EO MA 為聚(氧基-1,2-乙二基)、 α -(2-甲-1-側氧-2-丙烯基)- ω -羥-)或 7-EO-(甲基)丙烯酸酯。

【0048】 MAM 為 2-丙烯醯胺、N-(羥甲基)-或 N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺。

【0049】 VDC 為二氯亞乙烯。

【0050】 HEMA 為 2-丙烯酸、2-甲基-、2-羥乙基酯或(甲基)丙烯酸 2-羥基乙基酯。

【0051】 DDM 為 1 十二烷基硫醇。

【0052】 DPG 為二丙烯甘醇。

【0053】 PPG 為丙二醇。

實例 1

【0054】 以 50°C 水浴將去離子水以及一界面活性劑(Armeen DM18D，乳化液重量的 1.14%)預熱及融化。將該預熱/融化的配料與單體 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (聚合物重量的 66.61% 以及乳化液重量的 19.74%)、7-EOMA (聚合物重量的 1.84%以及乳化液重量的 0.35%)、SMA (聚合物重量的 18.86%以及乳化液重量的 5.59%)、MAM (聚合物重量的 0.90%以及乳化液重量的 0.56%)、HEMA (聚合物重量的 1.22%以及乳化液重量的 0.36%)、DDM (聚合物重量的 0.46%以及乳化液重量的 0.14%)、一第二界面活性劑(乳化

液重量的 0.57%，TERGITOL TMN-10)、一消泡劑(乳化液重量的 1.81%)、DPG (乳化液重量的 5.42%)以及大豆甲酯(乳化液重量的 0.49%，STEPOSOL SB-D，可購自伊利諾州諾斯菲爾德的 Stepan Company)一起加入一塑膠容器中，以低速讓生成的混合物在一混合器中緩慢地混合 1 分鐘，接著在 4350 磅每平方吋表壓(單級)下均質化四次。再將該乳化液組合物裝入一 500 毫升的 4 頸圓底燒瓶(其裝設有一凝結器以及頂部攪拌器)，並噴入氮氣以將其冷卻至低於 32 °C，達 32°C 以下後將噴氣暫停，以氮氣密封。當溫度低於 30°C 時，將 VDC(聚合物重量的 9.50%以及乳化液重量的 2.81%)加入，再讓該乳化液組合物攪拌 15 分鐘。15 分鐘後，將在水中的 Vazo-56 加入。接著將該乳化液組合物加熱超過 30 分鐘至 65°C，再維持此溫度 8 小時。在室溫下冷卻後，以 25 微米的濾袋將最終的該乳化液組合物過濾，再量測所得的粗製物之固體百分比。將最終產物標準化至 35.0%固體百分比並加入水，再使用輥墊將其施用至纖維基材上。

實例 2

【0055】 以 50°C 水浴將去離子水以及一界面活性劑(Armeen DM18D, 乳化液重量的 1.16%)以及大豆脂肪酸(乳化液重量的 0.01%)預熱及融化。將該預熱 / 融化的配料與單體 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (聚合物重量的 66.61%以及乳化液重量的 20.03%)、7-EOMA (聚合物重量的 1.18%以及乳化液重量的 0.35%)、SMA (聚合物重量的 18.86%以及乳化液重量的

5.67%)、MAM (聚合物重量的 0.90%以及乳化液重量的 0.56%)、HEMA (聚合物重量的 1.22%以及乳化液重量的 0.37%)、DDM (聚合物重量的 0.46%以及乳化液重量的 0.14%)、一第二界面活性劑(乳化液重量的 0.58%，TERGITOL TMN-10)、一消泡劑(乳化液重量的 1.83%)、DPG (乳化液重量的 5.50%)一起加入一塑膠容器中，以低速讓生成的混合物在一混合器中緩慢地混合 1 分鐘，接著在 4350 磅每平方吋表壓(單級)下均質化 4 次。再將該乳化液組合物裝入一 500 毫升的 4 頸圓底燒瓶(其裝設有一凝結器以及頂部攪拌器)，並噴入氮氣以將其冷卻至低於 32°C，達 32°C 以下後將噴氣暫停，以氮氣密封。當溫度低於 30°C 時，將 VDC(聚合物重量的 9.50%以及乳化液重量的 2.85%)加入，再讓該乳化液組合物攪拌 15 分鐘。15 分鐘後，將在水中的 Vazo-56 加入。接著將該乳化液組合物加熱超過 30 分鐘至 65°C，再維持此溫度 8 小時。在室溫下冷卻後，以 25 微米的濾袋將最終的該乳化液組合物過濾，再量測所得的粗製物之固體百分比。將最終產物標準化至 35.0%固體百分比並加入水，再使用輥墊將其施用至纖維基材上。

實例 3

【0056】 以 50°C 水浴將去離子水以及一界面活性劑(Armeen DM18D, 乳化液重量的 1.14%)以及大豆脂肪酸(乳化液重量的 0.01%)預熱及融化。將該預熱 / 融化的配料與單體 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (聚合物重量的 66.61%以及乳

化液重量的 19.74%)、7-EOMA (聚合物重量的 1.18%以及乳化液重量的 0.35%)、SMA (聚合物重量的 18.86%以及乳化液重量的 5.59%)、MAM (聚合物重量的 0.90%以及乳化液重量的 0.56%)、HEMA (聚合物重量的 1.22%以及乳化液重量的 0.36%)、DDM (聚合物重量的 0.46%以及乳化液重量的 0.14%)、一第二界面活性劑(乳化液重量的 0.57%，TERGITOL TMN-10)、一消泡劑(乳化液重量的 1.81%)、DPG (乳化液重量的 5.52%)以及大豆甲酯(乳化液重量的 0.49%，STEPOSOL SB-D)一起加入一塑膠容器中，以低速讓生成的混合物在一混合器中緩慢地混合 1 分鐘，接著在 4350 磅每平方吋表壓(單級)下均質化 4 次。再將該乳化液組合物裝入一 500 毫升的 4 頸圓底燒瓶(其裝設有一凝結器以及頂部攪拌器)，並噴入氮氣以將其冷卻至低於 32°C，達 32°C 以下後將噴氣暫停，以氮氣密封。當溫度低於 30°C 時，將 VDC(聚合物重量的 9.50%以及乳化液重量的 2.81%)加入，再讓該乳化液組合物攪拌 15 分鐘。15 分鐘後，將在水中的 Vazo-56 加入。接著將該乳化液組合物加熱超過 30 分鐘至 65°C，再維持此溫度 8 小時。在室溫下冷卻後，以 25 微米的濾袋將最終的該乳化液組合物過濾，再量測所得的粗製物之固體百分比。將最終產物標準化至 35.0%固體百分比並加入水，再使用輥墊將其施用至纖維基材上。

實例 4

【0057】 以 50°C 水浴將去離子水以及一界面活性劑(Armeen DM18D，乳化液重量的 1.14%)以及硬脂酸(乳化液重量的 0.01%)預熱及融化。將該預熱 / 融化的配料與單體 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (聚合物重量的 66.61%以及乳化液重量的 19.74%)、7-EOMA (聚合物重量的 1.18%以及乳化液重量的 0.35%)、SMA (聚合物重量的 18.86%以及乳化液重量的 5.59%)、MAM (聚合物重量的 0.90%以及乳化液重量的 0.56%)、HEMA (聚合物重量的 1.22%以及乳化液重量的 0.36%)、DDM (聚合物重量的 0.46%以及乳化液重量的 0.14%)、一第二界面活性劑(乳化液重量的 0.57%，TERGITOL TMN-10)、一消泡劑(乳化液重量的 1.81%)、DPG (乳化液重量的 5.52%)以及大豆甲酯(乳化液重量的 0.49%，STEPOSOL SB-D)一起加入一塑膠容器中，以低速讓生成的混合物在一混合器中緩慢地混合 1 分鐘，接著在 4350 磅每平方吋表壓(單級)下均質化 4 次。再將該乳化液組合物裝入一 500 毫升的 4 頸圓底燒瓶(其裝設有一凝結器以及頂部攪拌器)，並噴入氮氣以將其冷卻至低於 32°C，達 32°C 以下後將噴氣暫停，以氮氣密封。當溫度低於 30°C 時，將 VDC(聚合物重量的 9.50%以及乳化液重量的 2.81%)加入，再讓該乳化液組合物攪拌 15 分鐘。15 分鐘後，將在水中的 Vazo-56 加入。接著將該乳化液組合物加熱超過 30 分鐘至 65°C，再維持此溫度 8 小時。在室溫下冷卻後，以 25 微米的濾袋將最終的該乳化液組合物過濾，再量測所得的粗製物之固體百分比。

將最終產物標準化至 35.0%固體百分比並加入水，再使用輥墊將其施用至纖維基材上。

比較例 A

【0058】 以 50°C 水浴將去離子水以及一界面活性劑(Armeen DM18D，乳化液重量的 2.07%)預熱及融化。將該預熱/融化的配料與單體 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (聚合物重量的 56.96%以及乳化液重量的 20.93%)、7-EOMA (聚合物重量的 1.18%以及乳化液重量的 0.43%)、SMA (聚合物重量的 28.52%以及乳化液重量的 10.48%)、MAM (聚合物重量的 1.87%以及乳化液重量的 0.69%)、HEMA (聚合物重量的 1.22%以及乳化液重量的 0.45%)、DDM (聚合物重量的 0.46%以及乳化液重量的 0.17%)、一第二界面活性劑(乳化液重量的 1.61%，TERGITOL TMN-10)、一消泡劑(乳化液重量的 2.24%)以及 DPG (乳化液重量的 6.72%)一起加入一塑膠容器中，以低速讓生成的混合物在一混合器中緩慢地混合 1 分鐘，接著在 4350 磅每平方吋表壓(單級)下均質化 4 次。再將該乳化液組合物裝入一 500 毫升的 4 頸圓底燒瓶(其裝設有一凝結器以及頂部攪拌器)，並噴入氮氣以將其冷卻至低於 32°C，達 32°C 以下後將噴氣暫停，以氮氣密封。當溫度低於 30°C 時，將 VDC(聚合物重量的 9.49%以及乳化液重量的 3.49%)加入，再讓該乳化液組合物攪拌 15 分鐘。15 分鐘後，將在水中的 Vazo-56 加入。接著將該乳化液組合物加熱超過 30 分鐘至 65°C，再維持此溫度 8 小時。在室溫下冷卻後，以 25 微米

的濾袋將最終的該乳化液組合物過濾，再量測所得的粗製物之固體百分比。將最終產物標準化至 35.0%固體百分比並加入水，再使用輥墊將其施用至纖維基材上。

表 1 輥墊聚積測試結果

實例	輥上之聚合物的重量(克)	輥上狀況的描述
1	0.44	具黏性且有光澤的整理劑，難以移除
2	0.3	乾燥、不具黏性的整理劑，難以移除
3	0.25	乾燥、不具黏性的整理劑，易移除
4	0.2	乾燥、不具黏性的整理劑，易移除
比較實例 A	0.4	具黏性且有光澤的整理劑，難以移除

【符號說明】

申請專利範圍

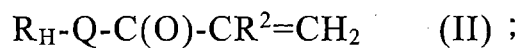
1. 一種水性乳化液組合物，其包含：

i) 一部分氟化共聚物，其包含以下單體之反應產物：

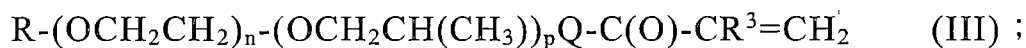
a) 一或多個如式(I)之單體：



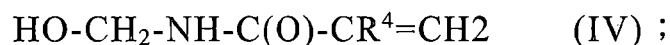
b) 一或多個如式(II)之單體：



c) 一或多個如式(III)之單體：



d) 一或多個如式(IV)之單體：



其中該些單體之濃度總合等於該共聚物重量的 100%；

以及

ii) 共溶劑，包含一或多個脂肪酸以及一或多個脂肪酸酯；

iii) 一或多個界面活性劑；以及選擇性的

iv) 一或多個消泡劑；

其中

R_f 為一碳數 2 至 10 的直鏈狀或支鏈狀氟烷基，且選擇性地被 1 至 4 個中斷基團 -O-、-CH₂-及/或 -CHF-基團所中斷；

R_H 為一碳數 7 至 22 的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基鏈；

各 Q 皆獨立地為 -O- 或 -S-；

L 為 $-R^5-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{N}(\text{R}^6)-\text{R}^7-$ 、 $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}^8)-\text{R}^7-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^9)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{R}^7-\text{SO}_2-\text{N}(\text{R}^8)-$ 或 $-\text{R}^7-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^8)-\text{R}^7-$ ；

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各皆獨立地為 -H 或 $-\text{CH}_3$ ；

R 為 -H 或一碳數 1 至 20 的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基鏈；

R^5 及 R^7 各皆獨立地為一碳數 2 至 10 的直鏈狀或支鏈狀二價烷基鏈；

R^6 、 R^8 及 R^9 各皆獨立地為 -H、 $-\text{CH}_3$ 、 C_2 至 C_{10} 的亞烷基或 C_1 至 C_4 的醯基；以及

n 為 0 至 10 以及 p 為 0 至 10，但 $p + n$ 須大於 0。

2. 如請求項 1 所述之水性乳化液組合物，其中該部份氟化共聚物進一步包含：e) 二氯亞乙烯、氯乙烯或其混合物之單體，其中該些單體之濃度總合等於該共聚物重量的 100%。
3. 如請求項 1 或 2 所述之水性乳化液組合物，其中該脂肪酸係由大豆脂肪酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一酸、十二酸、十三酸、十四酸、十五酸、十六酸、肉荳蔻油酸、棕櫚油酸、順 6-十六碳烯酸(sapienic acid)、油酸、反油酸、反 11-十八碳烯酸(vaccenic acid)、亞麻油酸、反亞麻油酸(linolelaidic acid)、 α -次亞麻油酸(α -linolenic acid)、二十碳五烯酸、芥子酸、二十二碳六烯酸、十六碳三烯酸、順 -6,9,12,15-十八碳四烯酸(stearidonic acid)、順 -11,14,17-二十碳三烯酸

(eicosatrienoic acid)、二十碳四烯酸、順-5,8,11,14,17-二十碳五烯酸(eicosapentaenoic acid)、二十一碳五烯酸、二十四碳五烯酸、二十四碳六烯酸、 γ -次亞麻油酸、二十碳二烯酸、二高- γ -次亞麻油酸、二十二碳二烯酸、腎上腺酸(adrenic acid)、二十二碳五烯酸(docosapentaenoic acid or osbond acid)、二十四碳四烯酸、二十烯酸、米德酸(mead acid)、神經酸(nervonic acid)、瘤胃酸(rumenic acid)、 α -十八碳三烯酸、 β -十八碳三烯酸、蘭花酸(jacaric acid)、硬脂酸、 α -油硬脂酸、 β -油硬脂酸、梓樹酸(catalpic acid)、天竺葵酸、茹米烯酸(rumelenic acid)、 α -十八碳四烯酸、 β -十八碳四烯酸、伯色五烯酸(bosseopentaenoic acid)、松油酸及羅漢松酸所組成的群中選擇的一或多個；且

該脂肪酸酯係由大豆脂肪酸酯、乙酸酯、丙酸酯、丁酸酯、戊酸酯、己酸酯、庚酸酯、辛酸酯、壬酸酯、癸酸酯、十一酸酯、十二酸酯、十三酸酯、十四酸酯、十五酸酯、十六酸酯、肉荳蔻油酸酯、棕櫚油酸酯、順 6-十六碳烯酸酯、油酸酯、反油酸酯、反 11-十八烯酸酯、亞麻油酸酯、反亞麻油酸酯、 α -次亞麻油酸酯、二十碳五烯酸酯、芥子酸酯、二十二碳六烯酸酯、十六碳三烯酸酯、順-6,9,12,15-十八碳四烯酸酯、順-11,14,17-二十碳三烯酸酯、二十碳四烯酸酯、順-5,8,11,14,17-二十碳五烯酸酯、二十一碳五烯酸酯、二十四碳五烯酸酯、二十四碳六烯酸酯、 γ -次亞麻油酸酯、二十碳二烯酸酯、二高- γ -次亞麻油酸酯、二十二碳二烯酸酯、腎上腺酸酯、二十二碳五烯酸酯、二十四碳四烯酸酯、二十烯酸

酯、米德酸酯、神經酸酯、瘤胃酸酯、 α -十八碳三烯酸酯、 β -十八碳三烯酸酯、蘭花酸酯、硬脂酸酯、 α -油硬脂酸酯、 β -油硬脂酸酯、梓樹酸酯、天竺葵酸酯、茹米烯酸酯、 α -十八碳四烯酸酯、 β -十八碳四烯酸酯、伯色五烯酸酯、松油酸酯及羅漢松酸酯組成的群中選擇的一或多個。

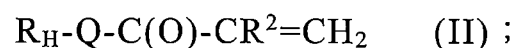
4. 一種處理纖維基材之方法，其包含使該纖維基材表面與一水性乳化液組合物接觸，其中該水性乳化液組合物包含：

i) 一部分氟化共聚物，其包含以下單體之反應產物：

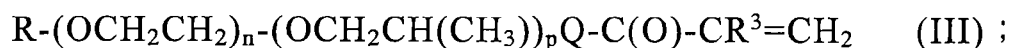
a) 一或多個如式(I)之單體：



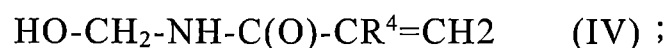
b) 一或多個如式(II)之單體：



c) 一或多個如式(III)之單體：



d) 一或多個如式(IV)之單體：



其中該些單體之濃度總合等於該共聚物重量的 100%；

以及

- ii) 共溶劑，包含一或多個脂肪酸以及一或多個脂肪酸酯；
- iii) 一或多個界面活性劑；以及選擇性的
- iv) 一或多個消泡劑；

其中

R_f 為一碳數 2 至 10 的直鏈狀或支鏈狀氟烷基，且選擇性地被 1 至 4 個中斷基團-O-、-CH₂-及/或-CHF-基團所中斷；

R_H 為一碳數 7 至 22 的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基鏈；

各 Q 皆為獨立地-O-或-S-；

L 為 -R⁵-、-SO₂-N(R⁶)-R⁷-、-CO-N(R⁸)-R⁷-、-CH₂CH(OR⁹)CH₂-、-R⁵-SO₂-N(R⁸)-或-R⁵-O-C(O)-N(R⁸)-R⁷-O-；

R¹、R²、R³ 以及 R⁴ 各皆獨立地為-H 或-CH₃；

R 為-H 或一碳數 1 至 20 的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基鏈；

R⁵ 及 R⁷ 各皆獨立地為一碳數 2 至 10 的直鏈狀或支鏈狀二價烷基鏈；

R⁶、R⁸ 及 R⁹ 各皆獨立地為-H、-CH₃、C₂ 至 C₁₀ 的亞烷基或 C₁ 至 C₄ 的醯基；以及

n 為 0 至 10 以及 p 為 0 至 10，但 p + n 須大於 0。

5. 如請求項 4 所述之方法，其中該部份氟化共聚物進一步包含：e) 二氯亞乙烯、氯乙烯或其混合物之單體，其中該些單體之濃度總合等於該共聚物重量的 100%。
6. 如請求項 4 或 5 所述之方法，其中該共溶劑包含甘油酯、二醇、甘油或以上之混合物。

7. 一種纖維基材，該纖維基材已依據如請求項 4 或 5 所述之方法來處理過。
8. 如請求項 7 所述之纖維基材，其係由紗線所組成。
9. 如請求項 7 所述之纖維基材，其係由織品所組成。
10. 如請求項 9 所述之纖維基材，其係由混紡織物、紡織物、紙及地氈所組成之群組中的至少一個材料所組成。
11. 如請求項 7 所述之纖維基材，其係由非織物所組成。
12. 如請求項 11 所述之纖維基材，其係由皮革所組成。
13. 如請求項 7 所述之纖維基材，其係由棉、羊毛、絲、人造絲(嫫縈)或尼龍所組成。
14. 如請求項 7 所述之纖維基材，其係由纖維素、聚醯胺、聚酯、聚烯烴、聚丙烯腈或醋酸所組成。
15. 如請求項 7 所述之纖維基材，其係由芳族聚醯胺所組成。
16. 如請求項 7 所述之纖維基材，其係由聚丙烯所組成。
17. 如請求項 7 所述之纖維基材，其係由水針非織物或紡黏-熔噴-紡黏非織物所組成。