



(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 I595057 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：102109121

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 14 日

(51)Int. Cl. : C09D133/16 (2006.01)

C09D5/16 (2006.01)

C09K3/18 (2006.01)

(30)優先權：2012/04/24 美國

61/637,668

2012/06/07 美國

61/656,735

(71)申請人：3 M新設資產公司(美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)  
美國

(72)發明人：卡賓斯 迪克 默雷斯 COPPENS, DIRK MAURICE (BE)；丹姆斯 魯道夫 瓊瑟夫 DAMS, RUDOLF JOZEF (BE)；加瓜拉 全頓 帕柏曲 JARIWALA, CHETAN PRABODH (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 1426453A

CN 101213233A

審查人員：鄭詠文

申請專利範圍項數：23 項 圖式數：0 共 39 頁

(54)名稱

氟化物化合物，組成物，物件及方法

FLUORO-CHEMICAL COMPOUNDS, COMPOSITIONS, ARTICLES, AND METHODS

(57)摘要

本發明係關於一種氟化化合物，其包含：(i)氟化物寡聚部分，其包含含有聚合(甲基)丙烯酸酯單體單元且該等單元各自具有全氟化末端 C4-C6 脂族基團之脂族主鏈及藉由自官能化鏈轉移劑移除一氫原子所獲得之有機殘基，其中：該等聚合(甲基)丙烯酸酯單元係以相對於該官能化鏈轉移劑至少 6：1 之莫耳比存在；且該等(甲基)丙烯酸酯單元包含 0-30 莫耳%丙烯酸酯單元及 70-100 莫耳%甲基丙烯酸酯單元；(ii)無氟烴部分；(iii)二-、三-或聚合異氰酸酯衍生之鍵聯基團；及(iv)在將該化合物施加至纖維基材時賦予持久性之基團。

A fluorinated compound comprising: (i) a fluorochemical oligomeric portion comprising an aliphatic backbone comprising polymerized (meth)acrylate monomeric units, each having a perfluorinated terminal C4-C6 aliphatic group, and an organic residue obtained by removing a hydrogen atom from a functionalized chain transfer agent, wherein: the polymerized (meth)acrylate units are present in a molar ratio of at least 6:1 relative to the functionalized chain transfer agent; and the (meth)acrylate units comprise 0-30 mole-% acrylate units and 70-100 mole-% methacrylate units; (ii) a fluorine-free hydrocarbon moiety; (iii) a di-, tri-, or polymeric isocyanate-derived linking group; and (iv) a group that imparts a durable property when the compound is applied to a fibrous substrate.

## 發明摘要

※ 申請案號：102/09121

※ 申請日：102.7.14

※ IPC 分類：C09D 133/16 (2005.01)  
5/16 (2005.01)

C09K 3/78 (2005.01)

## 【發明名稱】

氟化物化合物，組成物，物件及方法

FLUOROCHEMICAL COMPOUNDS, COMPOSITIONS,  
ARTICLES, AND METHODS

## 【中文】

本發明係關於一種氟化化合物，其包含：(i)氟化物寡聚部分，其包含含有聚合(甲基)丙烯酸酯單體單元且該等單元各自具有全氟化末端C4-C6脂族基團之脂族主鏈及藉由自官能化鏈轉移劑移除一氫原子所獲得之有機殘基，其中：該等聚合(甲基)丙烯酸酯單元係以相對於該官能化鏈轉移劑至少6:1之莫耳比存在；且該等(甲基)丙烯酸酯單元包含0-30莫耳%丙烯酸酯單元及70-100莫耳%甲基丙烯酸酯單元；(ii)無氟烴部分；(iii)二-、三-或聚合異氰酸酯衍生之鍵聯基團；及(iv)在將該化合物施加至纖維基材時賦予持久性之基團。

## 【英文】

A fluorinated compound comprising: (i) a fluorochemical oligomeric portion comprising an aliphatic backbone comprising polymerized (meth)acrylate monomeric units, each having a perfluorinated terminal C4-C6 aliphatic group, and an organic residue obtained by removing a hydrogen atom from a functionalized chain transfer agent, wherein: the polymerized (meth)acrylate units are present in a molar ratio of at least 6:1 relative to the functionalized chain transfer agent; and the (meth)acrylate units comprise 0-30 mole-% acrylate units and 70-100 mole-% methacrylate units; (ii) a fluorine-free hydrocarbon moiety; (iii) a di-, tri-, or polymeric isocyanate-derived linking group; and (iv) a group that imparts a durable property when the compound is applied to a fibrous substrate.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**(無)

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

(無)

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

(無)

# 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】

氟化物化合物，組成物，物件及方法

FLUOROCHEMICAL COMPOUNDS, COMPOSITIONS,  
ARTICLES, AND METHODS

## 【先前技術】

過去數年裏一直在使用基於C4-氟化學物之抗拒性氟化物處理組成物。許多市售產品需要複雜的化學處理，導致加工與生產問題及高製造成本。需要可由與用於製造市售產品之方法相比更易於實施且擴大規模之製造方法來製得的具有高持久性及動態拒水性、良好「手感」及流動性之其他氟化物抗拒性處理組成物。

## 【發明內容】

本發明提供氟化化合物及可包括一或多種該等氟化化合物之氟化物組成物。該等氟化化合物可與一或多種界面活性劑一起用於氟化物處理組成物中。該等氟化物處理組成物可用於處理纖維基材，尤其為合成紡織物，諸如聚酯及耐綸( nylon )，以賦予該基材一或多種抗拒性特徵(例如，拒水性)。

在一個實施例中，本發明提供一種氟化化合物，其包含：

(i) 氟化物寡聚部分，其包含含有聚合(甲基)丙烯酸酯單體單元且該等單元各自具有全氟化末端C4-C6脂族基團之脂族主鏈及藉由自官能化鏈轉移劑移除一氫原子所獲得之有機殘基，其中：

該等聚合(甲基)丙烯酸酯單元以相對於該官能化鏈轉移劑至少6:1之莫耳比存在；且

該等(甲基)丙烯酸酯單元包含0-30莫耳%丙烯酸酯單元及70-100

莫耳%甲基丙烯酸酯單元；

(ii)無氟烴部分；

(iii)二-、三-或聚合異氰酸酯衍生之鍵聯基團；及

(iv)在將該化合物施加至纖維基材時賦予持久性之基團。

在一個實施例中，本發明提供一種包含至少一種氟化化合物之氟化物組成物，該氟化化合物包含：(i)氟化物寡聚部分，其包含含有聚合(甲基)丙烯酸酯單體單元且該等單元各自具有全氟化末端C4-C6脂族基團之脂族主鏈及藉由自官能化鏈轉移劑移除一氫原子所獲得之有機殘基，其中：該等聚合(甲基)丙烯酸酯單元以相對於該官能化鏈轉移劑至少6:1之莫耳比存在；且該等(甲基)丙烯酸酯單元包含0-30莫耳%丙烯酸酯單元及70-100莫耳%甲基丙烯酸酯單元；(ii)無氟烴部分；(iii)二-、三-或聚合異氰酸酯衍生之鍵聯基團；及(iv)在將該化合物施加至纖維基材時賦予持久性之基團。本文中，氟化物組成物可包括一種如本文所述之氟化化合物或如本文所述之不同氟化化合物的混合物。

在一個實施例中，本發明提供一種藉由使以下各物反應而製備之氟化化合物：

(i)具有下式(式I)之官能性氟化物寡聚物：

$H-[(R^f-Q)C(R^1)-CH_2]_m-S-R^2-(T^1)_p$ ，其中：每一 $R^f$ 獨立地為全氟化末端C4-C6脂族基團；每一Q獨立地為有機鍵聯基團；每一 $R^1$ 獨立地為H或甲基；m至少為6； $R^2$ 為二價或三價有機鍵聯基團； $T^1$ 為-OH或-NH<sub>2</sub>；且p為1或2；(ii)無氟單醇、二醇或多元醇；(iii)二-、三-或聚異氰酸酯；及(iv)封端劑。

在一個實施例中，本發明提供一種氟化物處理組成物，其包含至少一種如本文所述之氟化化合物、水及一或多種界面活性劑。本文所述之氟化化合物與界面活性劑之任何組合均可用於該等處理組成物中。

在一個實施例中，本發明提供一種向具有一或多個表面之纖維基材賦予抗拒性之方法，該方法包含：向該纖維基材之一或多個表面上施加如本文所述之氟化物處理組成物；且使該氟化物處理組成物固化。

在一個實施例中，本發明提供一種物件，其包含具有一或多個表面之纖維基材及塗佈於該纖維基材之一或多個表面上的如本文所述之氟化物處理組成物。

當術語「包含」及其變化形式出現在說明書及申請專利範圍中時，該等術語不具有限制性含義。

詞語「較佳(preferred)」及「較佳地(preferably)」係指在某些情況下可提供某些益處之本發明實施例。然而，在相同或其他情況下其他實施例亦可為較佳的。此外，敘述一或多個較佳實施例不意謂其他實施例不適用，而且不意欲將其他實施例排除在本發明範疇以外。

在本申請案中，諸如「一(a)」、「一(an)」及「該(the)」之術語不意欲僅指單一實體，而是包括可使用特定實例來進行說明之通用類別。術語「一」及「該」可與術語「至少一個(種)」互換使用。前面列出或中間包含一清單之短語「……中之至少一者」及「包含……中之至少一者」係指該清單之項目中之任何一者及該清單中兩個或兩個以上項目之任何組合。

如本文中所用，除非內容另外明確指示，否則術語「或」一般以其包括「及/或」之常見含義使用。

術語「及/或」意謂所列要素中之一者或全部或所列要素中任何兩者或兩者以上之組合。

此外，在本文中，假定所有數值均由術語「約」修飾，且較佳由術語「精確地為」修飾。如本文中與量測之量結合使用，術語「約」係指如將會由進行量測且採取與量測目標及所用量測設備精確度相當之謹慎程度的熟習技術者可預期之被測量的變化。

此外，在本文中，以端點列舉數值範圍包括彼範圍內涵蓋之所有數值以及端點(例如，1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。

無論是否特定地加以敘述，當某一基團在本文所述之式出現一次以上時，每一基團經「獨立地」選定。舉例而言，當式中出现一個以上Q基團時，每一Q基團經獨立地選定。此外，該等基團內所含之子基團亦經獨立地選定。舉例而言，當每一Q基團含有 $R^3$ 時，每一 $R^3$ 亦經獨立地選定。

如本文中所用，術語「室溫」係指約20°C至約25°C、或約22°C至約25°C之溫度。

不希望本發明之以上發明內容描述本發明之每一揭示實施例或每次實施。隨後之實施方式更特定地例示說明性實施例。在整個申請案之若干處，經由實例清單提供指導，該等實例可以不同組合使用。在每一情況下，所列清單僅用作代表性群組且不應解釋為排除性清單。

#### 【圖式簡單說明】

(無)

#### 【實施方式】

本發明提供氟化化合物及可包括一或多種氟化化合物之氟化物組成物。該等氟化化合物可與一或多種界面活性劑一起用於氟化物處理組成物中，用以處理纖維基材、向纖維基材賦予一或多種抗拒性特徵(例如，拒水性)。

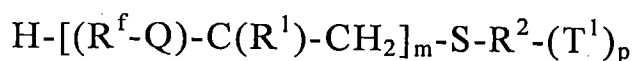
如由經處理基材之100沾水等級(根據實例部分中之沾水等級程序處理且測試)所證實，本發明之某些較佳氟化物處理組成物向纖維基材，尤其為聚酯及聚醯胺織物賦予良好拒水性。本發明之某些較佳氟化物處理組成物展示該等沾水等級且如由經處理基材之不大於50毫升

(ml)透水力及不大於40%吸水率(根據實例部分中之透水力程序處理且測試)所證實，亦向纖維基材，尤其為聚酯及聚醯胺織物賦予良好動態拒水性。本發明之某些較佳氟化物處理組成物展示該等特徵且在洗滌之後亦持久，以至於在5次洗燙(如實例部分中所述)之後，經處理基材展示至少70之沾水等級(根據實例部分中之沾水等級程序測試)。

該等有利抗拒性特徵因本發明氟化化合物之獨特特性而產生。該等氟化化合物包括：(i)氟化物寡聚部分；(ii)無氟烴部分；(iii)二-、三-或聚合異氰酸酯衍生之鍵聯基團；及(iv)在將該化合物施加至纖維基材時賦予持久性之基團。

氟化物寡聚部分包括含有聚合(甲基)丙烯酸酯單體單元且該等單元各自具有全氟化末端C4-C6脂族基團之脂族主鏈及藉由自官能化鏈轉移劑移除一氫原子所獲得之有機殘基。該等聚合(甲基)丙烯酸酯單元較佳以相對於官能化鏈轉移劑至少6:1(更佳至少8:1)之莫耳比存在。該等聚合(甲基)丙烯酸酯單元較佳以相對於官能化鏈轉移劑不大於20:1之莫耳比存在。該等(甲基)丙烯酸酯單元一般包括0-30莫耳%丙烯酸酯單元及70-100莫耳%甲基丙烯酸酯單元。該等丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯單元(若兩者均存在)可共寡聚合或摻合。

本發明氟化化合物之氟化物寡聚部分較佳衍生自具有下式(式I)之官能性氟化物寡聚物：



其中：

每一 $\text{R}^f$ 獨立地為全氟化末端C4-C6脂族基團；

每一Q獨立地為有機鍵聯基團；

每一 $\text{R}^1$ 獨立地為H或甲基，其限制條件為 $\text{R}^1$ 基團之0-30莫耳%為H且 $\text{R}^1$ 基團之70-100莫耳%為甲基；

m至少為6；



$R^2$ 為二價或三價有機鍵聯基團；

$T^1$ 為-OH或-NH<sub>2</sub>；且

p為1或2。

鍵聯基團Q使 $R^f$ 基團鍵聯至式I之官能性氟化物寡聚物中。Q較佳含有1至20個碳原子。Q可視情況含有含氧、含氮或含硫基團或其組合。Q較佳不含實質上干擾自由基寡聚反應之官能基(例如，可聚合烯烴雙鍵、硫醇及熟習此項技術者已知之其他該種官能基)。適合Q基團之實例包括直鏈、分支鏈或環狀伸烷基、伸芳基、伸芳烷基、伸氧烷基、伸硫烷基、磺醯基、硫氧基、磺醯胺基、羧醯胺基、羰氧基、伸胺基甲醯氧基、伸脲基及其組合，諸如磺醯胺基伸烷基。

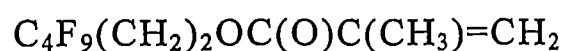
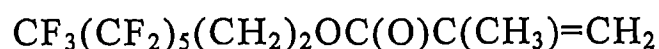
較佳鍵聯基團Q係選自由以下各基組成之群：伸烷基、具有1至4個伸氧烷基部分之聚伸氧烷基及符合下式(式II)之有機二價鍵聯基團：



其中： $R^3$ 表示具有2至20個碳原子之直鏈或分支鏈伸烷基；且 $R^4$ 表示具有1至4個碳原子之烷基或具有6至10個碳原子之芳基。

式I之基團 $R^2$ 為二價或三價有機鍵聯基團。 $R^2$ 較佳係選自由直鏈或分支鏈伸烷基(較佳具有2至6個碳原子)、環狀伸烷基、伸芳基及伸芳烷基組成之群。

式I之官能性氟化物寡聚物可在官能化鏈轉移劑存在下由(甲基)丙烯酸酯單體(每一者具有全氟化末端C4-C6脂族基團)之聚合反應來製備。(甲基)丙烯酸酯單體(每一者具有全氟化末端C4-C6脂族基團)之實例包括：



$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N(R)}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OC(O)C(CH}_3)=\text{CH}_2$  (R為乙基或甲基)

$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N(R)}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OC(O)C(CH}_3)=\text{CH}_2$  (R為乙基或甲基)

及該等甲基丙烯酸酯之丙烯酸酯類似物。

適用於製備式I之氟化物寡聚物的官能化鏈轉移劑較佳對應於下式： $\text{HS-R}^2-(\text{T}^1)_p$ ，其中： $\text{R}^2$ 如上文定義， $\text{T}^1$ 為 $-\text{OH}$ 或 $-\text{NH}_2$ 部分，且 $p$ 為1或2(較佳為1)。鏈轉移劑之實例包括選自以下之彼等鏈轉移劑：2-巰基乙醇、3-巰基-2-丁醇、3-巰基-2-丙醇、3-巰基-1-丙醇、3-巰基-1,2-丙二醇、11-巰基十一醇、4-巰基丁醇、2-巰基-乙胺、巰基乙酸、2-巰基苯并咪唑、2-巰基苯甲酸、2-巰基苯并噻唑、2-巰基苯并噁唑、2-巰基磺酸、2-巰基菸鹼酸、4-羥基噻吩并-3-巰基-1,2-丙二醇、1-巰基-2-丙醇、2-巰基丙酸、N-(2-巰基丙基)甘胺酸、2-巰基吡啶、2-巰基吡啶-N-氧化物、2-巰基吡啶酚、巰基丁二酸、2,3-巰基丙烷磺酸、2,3-二巰基丙醇、2,3-二巰基丁二酸、脘胺酸、脘胺酸鹽酸鹽、3-巰基丙酸、12-巰基十二酸、2-巰基乙胺、1-氯-6-巰基-4-氧雜己-2-醇、2,3-二巰基丁二酸、2,3-二巰基丙醇、2-氯乙硫醇、2-胺基-3-巰基丙酸及諸如2-巰基乙胺與己內醯胺之加合物的化合物。若需要，則可使用單一化合物或不同鏈轉移劑之混合物。較佳之鏈轉移劑為2-巰基乙醇。

具有全氟化末端C4-C6脂族基團之(甲基)丙烯酸酯單體與官能化鏈轉移劑按莫耳計之比率較佳為至少6:1，更佳為至少8:1。(甲基)丙烯酸酯單體(具有全氟化末端C4-C6脂族基團)與官能化鏈轉移劑按莫耳計之比率較佳不大於20:1。

具有全氟化末端C4-C6脂族基團之(甲基)丙烯酸酯單體可僅包括甲基丙烯酸酯單體，以使得該氟化化合物包含甲基丙烯酸酯單元之均-寡聚部分。或者，丙烯酸酯單體及甲基丙烯酸酯單體可共聚合，以使得本發明氟化化合物之氟化物寡聚部分包括共寡聚丙烯酸酯單元

(具有全氟化末端C4-C6脂族基團)及甲基丙烯酸酯單元(具有全氟化末端C4-C6脂族基團)。丙烯酸酯單元以不大於30莫耳%丙烯酸酯單元(70-100莫耳%甲基丙烯酸酯單元)之量存在。

本發明之氟化物組成物可包括如本文所述之氟化化合物的混合物。在該等混合物中，不大於30莫耳%之氟化化合物混合物包括具有全氟化末端C4-C6脂族基團之丙烯酸酯單元。在該等氟化化合物混合物之某些實施例中，至少一種氟化化合物包含具有全氟化末端C4-C6脂族基團之丙烯酸酯單元的均-寡聚部分，且至少一種氟化化合物包含具有全氟化末端C4-C6脂族基團之甲基丙烯酸酯單元的均-寡聚部分，其中在氟化化合物混合物中，丙烯酸酯均-寡聚物之量不大於具有全氟化末端C4-C6脂族基團之(甲基)丙烯酸酯單元總量的30莫耳%。

若需要，則氟化物寡聚部分內可包括一小莫耳百分比之無氟(甲基)丙烯酸酯。亦即，式I之官能性氟化物寡聚物除由具有全氟化末端C4-C6脂族基團之(甲基)丙烯酸酯單體製備以外，視情況亦可由不大於20莫耳%且通常不大於10莫耳%之無氟(甲基)丙烯酸酯單體來製備。

又，本發明之氟化化合物包括：(i)如上所述之氟化物寡聚部分(由式I之官能性氟化物寡聚物製備)；(ii)無氟烴部分；(iii)二-、三-或聚合異氰酸酯衍生之鍵聯基團；及(iv)在將該化合物施加至纖維基材時賦予持久性之基團。

本文所述之氟化化合物之無氟烴部分較佳衍生自與異氰酸酯具反應性之單-、二-或多-官能性無氟烴化合物。舉例而言，在某些實施例中，無氟烴部分可衍生自無氟單醇、二醇或多元醇。

適合用作官能性無氟烴化合物之試劑的實例包括單-、二-或多-官能矽氧烷，諸如Dow Corning Q4-3667 (二醇)、Dow Corning X-2-

8024 (二硫醇)、Dow Corning 1248 (多元醇)、Dow Corning Q4-3557 (多元醇)、Dow Corning 8026 (多元醇)、Dow Corning 531及536 (多元胺)；聚(表氯醇)單-、二-或三醇(諸如可以商標名稱PECH購自3M公司之彼等醇)；乙二醛；胺基醇類，諸如三乙醇胺、N,N-二甲胺基乙醇、甲基二乙醇胺、乙基二乙醇胺及牛磺酸；單醇、二醇或多元醇類，諸如甲醇、乙醇、丁醇、2-乙基己醇、硬脂醇、山萣醇、乙二醇、甘油、1,2,4-丁三醇、異戊四醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇；單胺、二胺或多元胺，諸如丁胺、二丁胺、二己胺、乙二胺、1,6-己二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺、四伸乙五胺；短鏈聚合物及官能化寡聚物，諸如經能夠與異氰酸酯反應之官能性封端劑封端之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯寡聚物。

在某些實施例中，官能性無氟烴化合物為甲醇、乙醇、丁醇、2-乙基己醇、乙二醇、甘油、1,2,4-丁三醇、異戊四醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇或1,10-癸二醇。在某些實施例中，官能性無氟烴化合物為長鏈醇，較佳具有12至50個碳原子，諸如硬脂醇、山萣醇及其類似物。

若需要，則可使用該等官能性無氟烴化合物之各種組合來製備本發明之化合物。

本文所述之氟化化合物的使氟化物寡聚部分鍵聯至無氟烴部分之異氰酸酯衍生之鍵聯基團為二-、三-或聚合異氰酸酯衍生之鍵聯基團。其可為芳族或脂族物或其組合。在某些實施例中，該鍵聯基團係衍生自二-、三-或聚-異氰酸酯。該鍵聯基團較佳係衍生自芳族二異氰酸酯、芳族三異氰酸酯或芳族聚異氰酸酯。該鍵聯基團可含有其他異氰酸酯衍生之基團，諸如脲二酮環、縮二脲、脲基甲酸酯及異氰尿酸酯。

適合芳族二異氰酸酯之實例包括二異氰酸4,4'-亞甲基二伸苯基酯

(MDI)、4,6-二-(三氟甲基)-1,3-苯二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯(2,4-TDI)、2,6-甲苯二異氰酸酯、鄰-、間-及對-二甲苯二異氰酸酯、4,4'-二異氰酸酯基二苯基醚、3,3'-二氯-4,4'-二異氰酸酯基二苯基甲烷、二異氰酸4,5'-二苯基酯、二異氰酸4,4'-二異氰酸酯基二苄基酯、二異氰酸3,3'-二甲氧基-4,4'-二異氰酸酯基二苯基酯、二異氰酸3,3'-二甲基-4,4'-二異氰酸酯基二苯基酯、二異氰酸2,2'-二氯-5,5'-二甲氧基-4,4'-二異氰酸酯基二苯基酯、1,3-二異氰酸酯基苯二異氰酸酯、二異氰酸1,2-伸萘基酯、二異氰酸4-氯-1,2-伸萘基酯、二異氰酸1,3-伸萘基酯及二異氰酸1,8-二硝基-2,7-伸萘基酯。適合芳族三異氰酸酯之實例包括4,4',4''-三苯基甲烷三異氰酸酯。適合芳族聚異氰酸酯之實例包括異氰酸聚亞甲基聚苯基酯(PAPI)。

適合脂族二異氰酸酯之實例包括二異氰酸六亞甲酯、二異氰酸環己酯、氫化MDI、異佛爾酮二異氰酸酯及其類似物。適合脂族三異氰酸酯之實例包括二異氰酸六亞甲酯縮二脲及異氰尿酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯之異氰尿酸酯及其類似物。

若需要，則可使用該等異氰酸酯衍生之鍵聯基團之各種組合來製備本發明之化合物。

本發明之氟化化合物包括在將化合物施加至纖維基材時賦予持久性之基團。賦予持久性之基團較佳包含封端異氰酸酯。

持久性可藉由氟化化合物與纖維基材之間多種相互作用機制中的任一者來達成。舉例而言，氟化化合物與纖維基材之間的相互作用(諸如物理纏結或化學相互作用，諸如藉由親核性、親電子性、離子性、自由基或類似反應達成之共價鍵結，或離子性鍵結)會導致持久性。羊毛、皮革、紙、棉花及耐綸不同地包含羥基、胺基、羧基及羧醯胺基。其他織物(諸如某些非編織物)基本上無官能基，但包含聚合物鏈。

出於本發明之目的，「在將化合物施加至纖維基材時賦予持久性之基團」表示可藉由任何上述機制與纖維基材(諸如織物)相互作用之基團。熟習此項技術者可容易地選擇該等基團作為欲用本發明之最終組成物處理之特定纖維基材的官能基。適合於賦予持久性之代表性基團包括可聚合烯烴、可經歷矽氫化反應之烯烴、環氧基、胺基、羥基、鹵基、鹵甲醯基、氮丙啶基、酸基(諸如羧基、磺酸基、亞磺酸基、次磺酸基、二羥基氧磷基及羥基亞磷基、其鹼金屬及鹼土金屬鹽、其胺鹽、其四級銨鹽及其類似物)或胺基及四級銨基團及其鹽。此外，某些上述異氰酸酯衍生物適合於與某些纖維基材相互作用。

在將化合物施加至纖維基材時賦予持久性之尤其較佳的一類基團為封端異氰酸酯，亦即異氰酸酯與封端劑之反應產物，其中該封端劑在固化經含有封端異氰酸酯基之化合物處理之纖維基材時所採用的熱條件下可自異氰酸酯移除。習知異氰酸酯封端劑包括芳醇類(例如苯酚、甲酚、硝基苯酚、鄰氯苯酚及對氯苯酚、萘酚、4-羥基聯苯)；C2至C8烷酮肟類(例如，丙酮肟、丁酮肟)；芳硫醇類(例如，硫酚)；有機活性氫化合物(例如，丙二酸二乙酯、乙醯基丙酮、乙醯乙酸乙酯、氰乙酸乙酯、 $\epsilon$ -己內醯胺)；亞硫酸氫鈉及羥基胺。尤其較佳之封端異氰酸酯包括經C2至C8烷酮肟(尤其為丁酮肟)封端之彼等封端異氰酸酯，因為該等封端異氰酸酯可例如在固化經包含封端異氰酸酯基之化合物處理之纖維基材的過程期間在相對較低的溫度下去除封端。

若需要，則可使用封端劑之各種組合來製備本發明之化合物。

本發明之較佳氟化化合物可例如藉由使如上所述具有式 $H-[(R^f-Q)C(R^1)-CH_2]_m-S-R^2-(T^1)_p$ 之官能性氟化物寡聚物與無氟單醇、二醇或多元醇、二異氰酸酯、三異氰酸酯或聚異氰酸酯及封端劑反應來製備。用於製備本發明之該等寡聚物及氟化化合物之條件與美國專利第

5,276,175號第14行第21至35列、第19行第13列至第20行第34列及第21行第27至68列中所述之彼等條件類似。特定條件描述於下文實例部分中。

官能性氟化物寡聚物之量較佳為每當量異氰酸酯至少0.05莫耳，且更佳至少0.15莫耳。官能性氟化物寡聚物之量較佳為每當量異氰酸酯不大於0.66莫耳，且更佳不大於0.25莫耳。

無氟單醇、二醇或多元醇之量較佳為每當量異氰酸酯至少0.05莫耳，且更佳至少0.15莫耳。無氟單醇、二醇或多元醇之量較佳為每當量異氰酸酯不大於0.66莫耳，且更佳不大於0.35莫耳。

封端劑之量較佳為每當量異氰酸酯至少0.33莫耳，且更佳至少0.5莫耳。封端劑之量較佳為每當量異氰酸酯不大於0.7莫耳，且更佳不大於0.67莫耳。

氟化物寡聚物+無氟醇+封端劑之莫耳數總和較佳大致等於所用異氰酸酯之當量，不過，如將會由熟習此項技術者所瞭解可允許微小變化。

氟化物處理組成物包含本發明之一或多種氟化化合物之水性分散液、懸浮液、乳液、溶液或有機溶劑(或有機溶劑/水)溶液、分散液、懸浮液或乳液。當施加為塗層時，本發明之氟化物組成物向多種纖維基材賦予拒油性及/或拒水性及/或抗沾污特徵。

本發明之一或多種氟化化合物(亦即氟化物化合物)可溶解、懸浮或分散於各種溶劑中以形成適合於塗佈至纖維基材上之氟化物處理組成物。溶劑溶液通常可含有至少0.1重量%非揮發性固體(以各組分之總重量計)。基於溶劑之組成物通常可含有不大於90重量%且較佳不大於50重量%之非揮發性固體(以各組分之總重量計)。水性分散液、懸浮液、乳液或溶液通常較佳且通常含有至少0.1重量%、且較佳至少1重量%之非揮發性固體含量(以各組分之總重量計)。水性分散液、懸

浮液、乳液或溶液通常較佳且通常含有不大於50重量%，且較佳不大於40重量%之非揮發性固體含量(以各組分之總重量計)。適合溶劑包括水、醇類、酯類、二醇醚類、醯胺類、酮類、烴類、氫氟碳化物類、氫氟醚類、氯烴類、氯碳化物類及其混合物。視組成物所施加至之纖維基材而定，水因考慮環境因素而為較佳溶劑。

在某些實施例中，尤其為了凍結保護，包括共溶劑(諸如乙二醇、丙二醇、二丙二醇及二丙二醇醚(例如二丙二醇單甲基醚))。較佳地，共溶劑按組成物之總重量計以至少5重量%(wt-%)之量存在。較佳地，共溶劑按組成物之總重量計以不大於30 wt-%且更佳不大於10 wt-%之量存在。

含有本發明之一或多種氟化化合物之氟化物處理組成物較佳以水性組成物(特定而言為水中之水性分散液)形式使用。氟化物處理中所存在之氟化物組成物通常在溶劑中製成溶液。可經由劇烈混合且藉助於界面活性劑或乳化劑均質化且隨後例如由Manton Gaulin均質器或超音波均質器進行均質化而將其分散於水中。可藉由後續蒸餾溶劑來獲得有機無溶劑分散液。

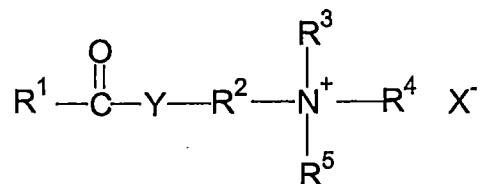
本發明之氟化物處理組成物可包括習知陽離子性、非離子性、陰離子性及/或兩性離子(zwitterionic)(亦即兩性(amphoteric))界面活性劑(亦即乳化劑)。一般使用界面活性劑混合物，該混合物較佳含有非離子性與離子性界面活性劑。離子性共界面活性劑之性質可為陰離子性、陽離子性或兩性。

適合非離子性界面活性劑可具有高或低HLB值，諸如TERGITOL界面活性劑、TWEEN界面活性劑及其類似者。適合陽離子性界面活性劑包括單尾或雙尾銨鹽。適合陰離子性界面活性劑包括磺酸及羧酸脂族化合物及其鹽，諸如十二烷基苯磺酸鈉(可購自Rhodia, France)及其類似物。適合兩性界面活性劑包括椰油基甜菜鹼(cocobetaine)、磺



基甜菜鹼(sulphobetaine)、胺氧化物及其類似物。

在某些實施例中，適用於本發明氟化物組成物中之界面活性劑較佳具有下式(式III)：



其中：

每一 $\text{R}^1$ 獨立地為具有6至24個碳原子之長鏈、直鏈或分支鏈、飽和或不飽和脂族基團(在某些實施例中， $\text{R}^1$ 為飽和的，且在某些實施例中， $\text{R}^1$ 包括1、2或3個不飽和碳-碳鍵)或其混合物；

每一 $\text{R}^2$ 獨立地為具有1至4個碳原子之二價伸烷基；

$\text{R}^3$ 為具有1至4個碳原子之烷基；

$\text{R}^4$ 與 $\text{R}^5$ 各自獨立地為 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-(\text{R}^2\text{O})_n-\text{H}$ 、具有1至4個碳原子之烷基或 $-\text{R}^2-\text{Y}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^1$ ，其限制條件為 $\text{R}^4$ 或 $\text{R}^5$ 中僅一者在任一種化合物中可為 $-\text{R}^2-\text{Y}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^1$ ；

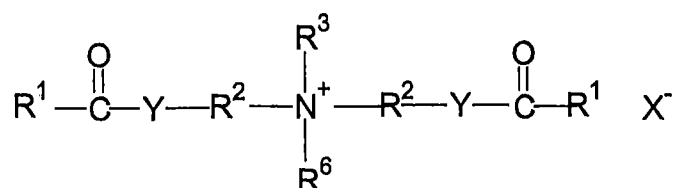
每一Y獨立地為O或NH；

N為1至10；且

$\text{X}^-$ 為陰離子。

該等化合物通常被稱作酯季銨鹽及醯胺季銨鹽界面活性劑。

在某些實施例中，適用於本發明氟化物組成物中之酯季銨鹽及醯胺季銨鹽界面活性劑較佳具有下式(式IV)：



其中：

每一 $\text{R}^1$ 獨立地為具有6至24個碳原子之長鏈、直鏈或分支鏈、飽

和或不飽和脂族基團(在某些實施例中， $R^1$ 為飽和的，且在某些實施例中， $R^1$ 包括1、2或3個不飽和碳-碳鍵)或其混合物；

每一 $R^2$ 獨立地為具有1至4個碳原子之二價伸烷基；

$R^3$ 為具有1至4個碳原子之烷基；

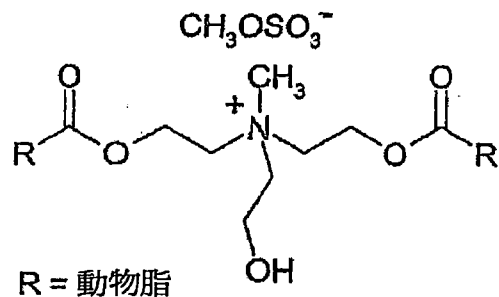
$R^6$ 為具有1至4個碳原子之烷基或 $-(R^2O)_n-H$ (較佳為具有1至4個碳原子之烷基)；

每一Y獨立地為O或NH；

n為1至10；且

$X^-$ 為陰離子。

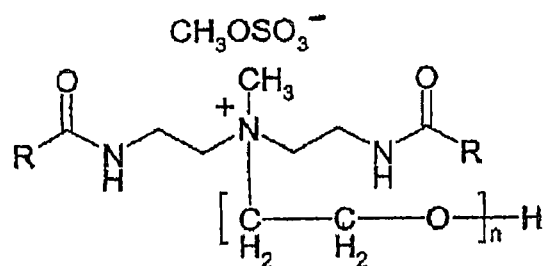
式IV界面活性劑範疇內之較佳酯季銨鹽具有下式(式V)：



其中「動物脂」對應於含有飽和C16至C20鏈與C18單或二-不飽和鏈之脂族尾端混合物。在某些實施例中，脂族尾端之組成物係衍生自脂肪酸混合物，其一般如下：飽和脂肪酸(棕櫚酸、硬脂酸及肉豆蔻酸)；單不飽和脂肪酸(油酸及棕櫚油酸)及聚不飽和脂肪酸(亞麻油酸及次亞麻油酸)。該等材料可購自Stepan公司。

式IV範疇內之另一較佳酯季銨鹽具有下式： $(R^7C(O)OCH_2CH_2)_2-N(CH_3)_2^+Cl^-$ ，其中 $R^7$ 為C12-C18脂族鏈。該等材料可購自Akzo Nobel，例如可以商標名稱ARMOCARE VGH-70購得。

式IV界面活性劑範疇內之較佳醯胺季銨鹽具有下式(式VI)：

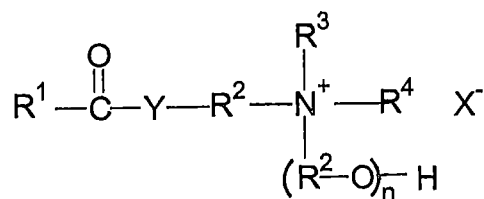


R = 氫化動物脂

n=1至10，

其中「氫化動物脂」對應於飽和脂肪酸鏈之混合物，該等飽和脂肪酸鏈對應於上文提及「動物脂」鏈之氫化類似物。

在某些實施例中，適用於本發明氟化物組成物中之醯胺季銨鹽界面活性劑較佳具有下式(式VII)：



其中：

每一R<sup>1</sup>獨立地為具有6至24個碳原子之長鏈、直鏈或分支鏈、飽和或不飽和脂族基團(在某些實施例中，R<sup>1</sup>為飽和的，且在某些實施例中，R<sup>1</sup>包括1、2或3個不飽和碳-碳鍵)或其混合物；

R<sup>2</sup>為具有1至4個碳原子之二價伸烷基；

R<sup>3</sup>為具有1至4個碳原子之烷基；

R<sup>4</sup>為 -CH<sub>2</sub>C(O)OH、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH或具有1至4個碳原子之烷基；

每一Y為NH；

n為2；且

X<sup>-</sup>為陰離子。

式VII化合物範疇內之較佳醯胺季銨鹽為美國專利第7,807,614號中，且尤其在實例P2中所述之彼等醯胺季銨鹽。

在某些實施例中，在上文所述式III至VII之界面活性劑中，每一 $R^1$ 獨立地為具有8至22個碳原子之長鏈飽和或不飽和脂族基團或其混合物。在某些實施例中，每一 $R^1$ 獨立地為具有12至22個碳原子之長鏈飽和或不飽和脂族基團或其混合物。在某些實施例中，每一 $R^1$ 獨立地為具有14至18個碳原子之長鏈飽和或不飽和脂族基團。在某些實施例中，每一 $R^1$ 獨立地為長鏈飽和烷基或其混合物。

在某些實施例中，在上文所述式III至VII之界面活性劑中， $R^1$ 包括1或2個不飽和碳-碳鍵。在某些實施例中， $R^1$ 包括1個不飽和碳-碳鍵。

在某些實施例中，在上文所述式III至VII之界面活性劑中，每一 $R^2$ 獨立地為具有2至4個碳原子之二價伸烷基。在某些實施例中，每一 $R^2$ 獨立地為具有2至3個碳原子之二價伸烷基。在某些實施例中，每一 $R^2$ 獨立地為具有2個碳原子之二價伸烷基。

在某些實施例中，在上文所述式III至VII之界面活性劑中， $R^3$ 為甲基或乙基。在某些實施例中， $R^3$ 為甲基。

在某些實施例中，在上文所述式III至VII之界面活性劑中， $R^6$ 為甲基或乙基。在某些實施例中， $R^6$ 為甲基。

在某些實施例中，在上文所述式III至VII之界面活性劑中， $n$ 為1至4。在某些實施例中， $n$ 為1或2。在某些實施例中， $n$ 為1。

在某些實施例中，在上文所述式III至VII之界面活性劑中，陰離子 $X^-$ 係選自由 $I^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $SO_4^-$ 、 $PO_4^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $CH_3COO^-$ 、 $CH_3OSO_3^-$ 、 $CF_3OSO_3^-$ 、烷基硫酸根、烷基碳酸根及烷基磷酸根組成之群。在某些實施例中，陰離子 $X^-$ 係選自由 $I^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $SO_4^-$ 、 $PO_4^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $CH_3COO^-$ 、 $CH_3OSO_3^-$ 及 $CF_3SO_3^-$ 組成之群。

所列基團之各種組合均可併入任一種化合物中。

在本文之某些實施例中，一或多種酯季銨鹽及/或醯胺季銨鹽界

面活性劑按氟化物組成物之固體總重量(不包括水及共溶劑)計係以大於3 wt-%之量存在於氟化物組成物中。較佳地，一或多種酯季銨鹽及/或醯胺季銨鹽界面活性劑按氟化物組成物之固體總重量計係以至少5 wt-%之量存在於氟化物組成物中。較佳地，一或多種酯季銨鹽及/或醯胺季銨鹽界面活性劑按氟化物組成物之固體總重量計係以不大於20 wt-%之量存在於氟化物組成物中。較佳地，一或多種酯季銨鹽及/或醯胺季銨鹽界面活性劑按氟化物組成物之固體總重量計係以不大於10 wt-%之量存在於氟化物組成物中。

關於式III至VII界面活性劑之進一步描述係描述於申請者受讓人同人在申請中之申請案系列編號61/637680(於2012年4月24日申請)、系列編號61/656740(代理人案號69801US003，於2012年6月7日申請)及系列編號61/637680(代理人案號69801US002，2012年4月24日，於同日申請)中，所有該等申請案之標題均為「含界面活性劑之氟化物組成物、物件及方法(Surfactant-Containing Fluorochemical Compositions, Articles, and Methods)」。

爲了製備水性分散液，將氟化化合物連同一或多種界面活性劑(較佳爲非離子性界面活性劑)及(若適當時存在之)其他助劑及溶劑一起劇烈分散於水中，提供相對大量之能量。爲了有助於製備分散液，可首先將寡聚物產物溶解於溶劑或溶劑混合物中，且有利地分兩個獨立步驟進行分散，首先進行預分散，繼而進行精細分散。亦可藉由使用高剪切力進行預分散，例如藉由使用高速攪拌器，諸如ULTRATURAX型之分散機械來達成，且隨後使由此獲得之預分散液例如經受超音波處理或在高壓均質器中之處理。在此處理之後，分散液中之粒度通常將在超過80%之程度上，較佳在超過90%之程度上等於或小於1微米( $\mu\text{m}$ )。平均粒度較佳小於200奈米，甚至更佳小於150奈米，或甚至小於120奈米。呈濃縮物形式之水性懸浮液通常含有5重

量%至50重量%活性組成物(一或多種氟化物化合物)、0.5重量%至15重量%之一或多種界面活性劑及0至30重量%之共溶劑或共溶劑混合物，剩餘為水。可藉由蒸餾移除溶劑來製備無有機溶劑之分散液。

可採用非水溶性溶劑與水溶性溶劑之混合物作為用於製備分散液之溶劑，非水溶性溶劑之量在大多數情況下大於水溶性溶劑。適合之水溶性溶劑例如為單醇或二醇、低碳數酮類、聚二醇酯類及聚二醇醚類或該等溶劑之混合物。非水溶性溶劑之實例為酯類、醚類及高碳數酮類。若需要，則可在稍後時間例如藉由蒸餾來移除低沸點溶劑部分。較佳之非水溶性溶劑為酯類或酮類，諸如乙酸乙酯、乙酸丁酯及甲基乙基酮。

選擇根據本發明施加至纖維基材之氟化物組成物的量，以使得向基材表面賦予足夠高或有利之拒水性及/或拒油性，該量通常係使得在經處理之基材上存在0.01重量%至5重量%、較佳0.05重量%至2重量%氟化化合物。足以賦予所需抗拒性之量可憑經驗確定且可視必要性或需要而增加。

本發明之另一實施例為一種具有源自本發明之氟化物組成物及視情況存在之共溶劑之固化塗層的物件。在施加塗料組成物且固化之後，該物件展現持久拒油性及/或拒水性。本發明之塗料組成物可施加至多種纖維基材。纖維基材包括編織物、針織物及非編織織物、紡織品、地毯、皮革及紙。

纖維基材能夠吸收液體且因此為多孔的。較佳基材為紡織品，諸如棉花、羊毛、聚酯、耐綸及其摻合物。尤其較佳之基材為合成基材。該等基材特別易被染色及沾污，但亦因本發明之氟化物組成物而大幅獲益，因為該塗料組成物可滲透至纖維或多孔基材表面中且遍佈至基材之整個內表面。可用本發明塗料組成物塗佈之較佳纖維基材為非編織物、針織物及編織物、地毯、帷幕材料、室內裝飾物、衣料且

基本上為任何紡織品。纖維基材可呈紗線、襪頭(toe)、纖維網(web)或粗紗形式或呈仿織造織物(諸如地毯、編織物及非編織物等)之形式。

為了向具有一或多個表面之纖維基材賦予一或多種抗拒性特徵，(a)將塗料組成物施加至基材之一或多個表面上，且(b)在周圍溫度或室溫下或較佳在高溫下固化(例如乾燥)塗料組成物。使用高溫尤其有利於固化纖維基材，因為因而可達成最佳抗拒性特性。至少50°C之高溫較佳，更佳為至少100°C。固化溫度一般不超過150°C。

可藉由標準方法(諸如噴霧、填補、發泡、浸漬、輥塗、刷洗或排氣)將包含氟化物組成物之塗料組成物施加至經處理基材上(視情況繼而乾燥經處理之基材以移除任何剩餘水或共溶劑)。當塗佈具有適當尺寸之平坦基材時，可使用刀塗法或棒塗法來確保基材之塗層均勻。若需要，氟化物組成物可與習知纖維處理劑(例如紡絲油劑或纖維潤滑劑)一起共施加。

另外，本發明之組成物亦可包括其他氟化或非氟化抗拒性物質、軟化劑、抗靜電劑、防塵蟎劑或抗微生物添加劑。

### 說明性實施例

#### 1. 一種氟化化合物，其包含：

(i)氟化物寡聚部分，其包含含有聚合(甲基)丙烯酸酯單體單元且該等單元各自具有全氟化末端C4-C6脂族基團之脂族主鏈及藉由自官能化鏈轉移劑移除一氫原子所獲得之有機殘基，其中：

該等聚合(甲基)丙烯酸酯單元以相對於官能化鏈轉移劑至少6:1之莫耳比存在；且

該等(甲基)丙烯酸酯單元包含0-30莫耳%丙烯酸酯單元及70-100莫耳%甲基丙烯酸酯單元；

(ii)無氟烴部分；

(iii)二-、三-或聚合異氰酸酯衍生之鍵聯基團；及

(iv)在將該化合物施加至纖維基材時賦予持久性之基團。

2. 如實施例1之氟化化合物，其中該等聚合(甲基)丙烯酸酯單元以相對於官能化鍵轉移劑至少8:1之莫耳比存在。

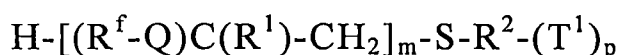
3. 如實施例1或2之氟化化合物，其中該等聚合(甲基)丙烯酸酯單元以相對於官能化鍵轉移劑不大於20:1之莫耳比存在。

4. 如前述實施例中任一項之氟化化合物，其中該氟化物寡聚部分包含共-寡聚丙烯酸酯單元及甲基丙烯酸酯單元。

5. 如實施例1至3中任一項之氟化化合物，其包含甲基丙烯酸酯單元之均-寡聚部分。

6. 如前述實施例中任一項之氟化化合物，其中該氟化物寡聚部分另外包含聚合無氟(甲基)丙烯酸酯單體單元。

7. 如前述實施例中任一項之氟化化合物，其中該氟化物寡聚部分係衍生自具有下式(式I)之官能性氟化物寡聚物：



其中：

每一 $\text{R}^f$ 獨立地為全氟化末端C4-C6脂族基團；

每一Q獨立地為有機鍵聯基團；

每一 $\text{R}^1$ 獨立地為H或甲基；

m至少為6；

$\text{R}^2$ 為二價或三價有機鍵聯基團；

$\text{T}^1$ 為-OH或-NH<sub>2</sub>；且

p為1或2。

8. 如前述實施例中任一項之氟化化合物，其中該無氟烴部分係衍生自與異氰酸酯具反應性之單、二或多官能性無氟烴化合物。

9. 如前述實施例中任一項之氟化化合物，其中該異氰酸酯衍生

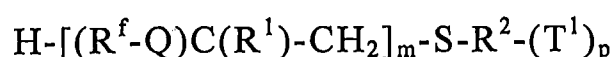


之鍵聯基團係衍生自芳族二異氰酸酯、芳族三異氰酸酯或芳族聚異氰酸酯。

10. 如前述實施例中任一項之氟化化合物，其中該賦予持久性之基團包含封端異氰酸酯。

11. 一種氟化化合物，其係藉由使包含以下之組分反應來製備：

(i)具有下式(式I)之官能性氟化物寡聚物：



其中：

每一 $R^f$ 獨立地為全氟化末端C4-C6脂族基團；

每一Q獨立地為有機鍵聯基團；

每一 $R^1$ 獨立地為H或甲基，其限制條件為 $R^1$ 基團之0-30莫耳%為H且 $R^1$ 基團之70-100莫耳%為甲基；

m至少為6；

$R^2$ 為二價或三價有機鍵聯基團；

$T^1$ 為-OH或-NH<sub>2</sub>；且

p為1或2；

(ii)無氟單醇、二醇或多元醇；

(iii)二-、三-或聚-異氰酸酯；及

(iv)封端劑。

12. 一種氟化物組成物，其包含至少一種包含以下之氟化化合物：

(i)氟化物寡聚部分，其包含含有聚合(甲基)丙烯酸酯單體單元且該等單元各自具有全氟化末端C4-C6脂族基團之脂族主鏈及藉由自官能化鏈轉移劑移除一氫原子所獲得之有機殘基，其中：

該等聚合(甲基)丙烯酸酯單元以相對於官能化鏈轉移劑至少6:1之莫耳比存在；且

該等(甲基)丙烯酸酯單元包含0-30莫耳%丙烯酸酯單元及70-100莫耳%甲基丙烯酸酯單元；

(ii)無氟烴部分；

(iii)二-、三-或聚合異氰酸酯衍生之鍵聯基團；及

(iv)在將化合物施加至纖維基材時賦予持久性之基團。

13. 如實施例12之氟化物組成物，其包含氟化化合物之混合物，其中不超過30莫耳%之該氟化化合物混合物包含丙烯酸酯單元。

14. 如實施例12之氟化物組成物，其包含氟化化合物混合物，其中該氟化化合物混合物包含：

至少一種包含丙烯酸酯單元均-寡聚部分之氟化化合物；及

至少一種包含甲基丙烯酸酯單元均-寡聚部分之氟化化合物；

其中丙烯酸酯均-寡聚物之量不超過氟化化合物混合物中(甲基)丙烯酸酯單元總量之30莫耳%。

15. 一種氟化物處理組成物，其包含：

水；

一或多種界面活性劑；及

至少一種氟化化合物，其包含：

(i)氟化物寡聚部分，其包含含有聚合(甲基)丙烯酸酯單體單元且該等單元各自具有全氟化末端C4-C6脂族基團之脂族主鏈及藉由自官能化鏈轉移劑移除一氫原子所獲得之有機殘基，其中：

該等聚合(甲基)丙烯酸酯單元以相對於官能化鏈轉移劑至少6:1之莫耳比存在；且

該等(甲基)丙烯酸酯單元包含0-30莫耳%丙烯酸酯單元及70-100莫耳%甲基丙烯酸酯單元；

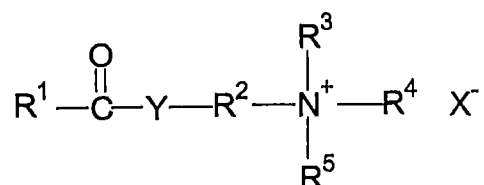
(ii)無氟烴部分；

(iii)二-、三-或聚合異氰酸酯衍生之鍵聯基團；及

(iv)在將化合物施加至纖維基材時賦予持久性之基團。

16. 如實施例15之氟化物處理組成物，其包含非離子性與離子性界面活性劑之混合物。

17. 如實施例15或16之氟化物處理組成物，其中至少一種界面活性劑具有下式(式III)：



其中：

每一 $\text{R}^1$ 獨立地為具有6至24個碳原子之長鏈、直鏈或分支鏈、飽和或不飽和脂族基團或其混合物；

每一 $\text{R}^2$ 獨立地為具有1至4個碳原子之二價伸烷基；

$\text{R}^3$ 為具有1至4個碳原子之烷基；

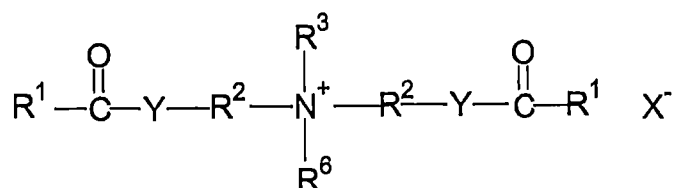
$\text{R}^4$ 與 $\text{R}^5$ 各自獨立地為 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-(\text{R}^2\text{O})_n-\text{H}$ 、具有1至4個碳原子之烷基或 $-\text{R}^2-\text{Y}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^1$ ，其限制條件為 $\text{R}^4$ 或 $\text{R}^5$ 中僅一者在任一種化合物中可為 $-\text{R}^2-\text{Y}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^1$ ；

每一 $\text{Y}$ 獨立地為 $\text{O}$ 或 $\text{NH}$ ；

$n$ 為1至10；且

$\text{X}^-$ 為陰離子。

18. 如實施例17之氟化物處理組成物，其中至少一種界面活性劑具有下式(式IV)：



其中：

每一 $\text{R}^1$ 獨立地為具有6至24個碳原子之長鏈、直鏈或分支鏈、飽

和或不飽和脂族基團或其混合物；

每一 $R^2$ 獨立地為具有1至4個碳原子之二價伸烷基；

$R^3$ 為具有1至4個碳原子之烷基；

$R^6$ 為具有1至4個碳原子之烷基或 $-(R^2O)_n-H$ ；

每一Y獨立地為O或NH；

n為1至10；且

$X^-$ 為陰離子。

19. 如實施例17或18之氟化物處理組成物，其中式III或式IV之該至少一種界面活性劑按氟化物固體計係以大於3 wt-%之量存在。

20. 如實施例19之氟化物處理組成物，其中式III或式IV之該至少一種界面活性劑按氟化物固體計係以不大於20 wt-%之量存在。

21. 如實施例17至20中任一項之氟化物處理組成物，其中式III或式IV之該至少一種界面活性劑係所存在之唯一界面活性劑。

22. 一種向具有一或多個表面之纖維基材賦予抗拒性之方法，該方法包含：

將如實施例15至21中任一項之氟化物處理組成物施加至該纖維基材之一或多個表面上；且

固化該氟化物處理組成物。

23. 一種物件，其包含：

具有一或多個根據如實施例22之方法處理之表面的纖維基材。

## 實例

藉由以下實例進一步說明本發明之目標及優勢，但不應將該等實例中所述之特定材料及其量以及其他條件及細節視為不適當地限制本發明。

實例所用材料展示於表1中。

表1：材料清單

| 材料         | 描述                                   | 來源                                                     |
|------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| MeFBSEMA   | 甲基丙烯酸N-甲基全氟丁基磺醯胺基乙酯                  | 參見美國專利第6,664,354號中實例1A及實例2，A、B及C部分                     |
| MeFBSEA    | 丙烯酸N-甲基全氟丁基磺醯胺基乙酯                    | 參見美國專利第6,664,354號中實例2，A及B部分                            |
| C6短鏈聚合物MA  | $C_6F_{13}CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ | ABCR, Germany                                          |
| 2-巰基乙醇     | 2-巰基乙醇                               | Sigma-Aldrich, Belgium                                 |
| V-59       | 2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)                     | Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Germany           |
| 乙酸乙酯       | 乙酸乙酯                                 | Sigma-Aldrich, Belgium                                 |
| SA         | 硬脂醇                                  | Sigma-Aldrich, Belgium                                 |
| PAPI       | Voronate M 220，低黏度聚亞甲基聚異氰酸苯酯         | Dow Chemical, Netherlands                              |
| DBTDL      | 二月桂酸二丁基錫                             | Sigma-Aldrich, Belgium                                 |
| MEKO       | 2-丁酮肟                                | Sigma-Aldrich, Belgium                                 |
| 丙二醇        | 1,2丙二醇， $OHCH_2CH(OH)CH_3$           | Sigma-Aldrich, Belgium                                 |
| VGH-70     | 二軟脂醯基乙基二甲基氯化銨                        | AkzoNobel, Netherlands                                 |
| UNILIN 350 | 完全飽和、長鏈、直鏈一級醇，OH當量為434               | Baker Hughes, Houston, TX                              |
| PES微纖維     | 聚酯織物                                 | Chyang Sheng Dyeing and Finishing Company Ltd., Taiwan |
| PA微纖維      | 聚醯胺織物，6145類型                         | Sofinal NV, Belgium                                    |
| N-100      | 脂族二異氰酸六亞甲酯(HDI)縮二脲                   | Bayer AG, Germany                                      |
| N-3300     | 脂族二異氰酸六亞甲酯(HDI)縮二脲                   | Bayer AG, Germany                                      |

## 測試方法

### Bundesmann

使用Bundesmann測試方法(DIN 53888)測定雨水對經處理基材之浸漬作用。在此測試中，使經處理基材經受模擬降雨的考驗，同時摩擦基材背面。在1、5及10分鐘後視覺檢查上部暴露表面之外觀且給出介於1(表面完全濕潤)與5(表面上無水殘留)之間的評分。

### 透水力

在Bundesmann測試期間，收集滲透織物之水且量測其體積。經良好處理之樣品產生低滲透結果。

### 沾水等級(SR)

經處理基材之沾水等級為指示經處理基材對撞擊經處理基材之水之動態抗拒性的值。藉由美國紡織化學及色料師協會(American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC))之2001技術手冊中公開之測試方法22-1996量測抗拒性且用經測試基材之「沾水等級」來表述。藉由自15 cm高度向基材上噴灑250 ml水來獲得沾水等級。使用0至100量表對濕潤圖案進行視覺評分，其中0意謂完全濕潤且100意謂完全未濕潤。在初始時及在將織物洗燙5次之後量測沾水等級。

洗燙程序由將400至900 cm<sup>2</sup>經處理基材之薄片連同壓載樣品(1.9 kg之8 oz織物)一起置於洗衣機(Miele Novotronic T490)中組成。添加市售清潔劑(「Sapton」，可購自Henkel, Germany, 46 g)。使用40℃下之短洗滌循環洗滌基材及壓載負載，繼而進行沖洗循環及離心。在重複循環之間不乾燥樣品。5次循環之後，將基材懸掛於支撐物上且在室溫(約20℃)下乾燥4小時。乾燥之後，使用160℃熨斗熨燙樣品15秒鐘。

## 實例1至16

### a. 實例1

#### 寡聚反應

在裝配有攪拌器、加熱套、溫度計及冷卻器之三頸燒瓶中置放1000 g(2.4當量)MeFBSEMA、15.3 g(0.2當量)2-巰基乙醇及338.4 g乙酸乙酯。在氮氣下將混合物加熱至40℃且經真空脫氣。向該燒瓶中添加2.55 g V-59起始劑且將混合物加熱至約75℃持續3小時。隨後向燒瓶中添加第二等分試樣之2.55 g V-59起始劑且在氮下繼續加熱16小時。隨後添加第三次饋料2.55 g V-59且繼續反應8小時。獲得含75%固體之寡聚氟化物醇之澄清黏性溶液。該氟化物寡聚物平均每1個醇基包含12個氟化物甲基丙烯酸酯(MA)基團且標記為MA12。整個實例中

所用之所有氟化物寡聚物以類似方式標識為MA或丙烯酸酯(A)。

### 胺基甲酸酯反應

在裝配有攪拌器、加熱套、溫度計及冷卻器之三頸燒瓶中置放 1353.7 g(0.2當量)MA12、53 g(0.2當量)SA及1537 g乙酸乙酯。蒸餾出約100 g乙酸乙酯且在氮下將燒瓶冷卻至約40℃。隨後向此燒瓶中添加133.3 g(0.98當量)PAPI及2.5 g DBTDL且將混合物在氮下加熱至80℃持續8小時。隨後向其中添加48.3 g(0.55當量)MEKO且繼續反應2小時。獲得澄清胺基甲酸酯溶液(組成物A)。

以類似方式製備組成物B至Q。使包含甲基丙烯酸酯與丙烯酸酯兩者之組成物共寡聚，但除了其中在胺基甲酸酯反應中使用均甲基丙烯酸酯寡聚物與均丙烯酸酯寡聚物之摻合物的組成物L以外。

### 乳化作用

在三頸燒瓶中置放3125.3 g澄清胺基甲酸酯溶液及乙酸乙酯(40%固體)。將溶液加熱至約70℃。在第二3頸燒瓶中置放2730 g去離子水、354 g丙二醇及125 g VGH-70。將此混合物加熱至約70℃。隨後向熱乙酸乙酯相中添加熱水相且劇烈混合約30分鐘，直至形成穩定預乳液。隨後使該熱預乳液在300巴(bar)及約67℃下兩次通過經加熱之Manton-Gaulin均質器(Lab 60, APV Belgium, Diegem, Belgium)。獲得濃稠液體。在約50至60℃及約30 mm Hg減壓下自乳液洗提乙酸乙酯以獲得約30%固體之水性分散液。經100微米聚丙稀過濾袋過濾分散液。平均粒度為約90至110 nm。

### b. 實例2至16

根據實例1製備實例2至16，其組成物展示於表2至4中。

### 比較物

根據實例1製備比較物C1至C7，其組成物展示於表2至4中。

### 結果

組成物描述於表2中且混合比展示於表3及4中。將該等實例及比較物以約0.3% SOF(織物上之固體)塗佈於織物上且在170℃下固化2分鐘。織物測試結果展示於表3及4中。

表2：調配組成物

| 組成物 | 異氰酸酯   | 無氟醇        | 氟化物寡聚物      | 丙烯酸酯<br>莫耳% | 封端劑  |
|-----|--------|------------|-------------|-------------|------|
| A   | PAPI   | SA         | MA12        | 0           | MEKO |
| B   | PAPI   | SA         | MA6         | 0           | MEKO |
| C   | PAPI   | SA         | MA8         | 0           | MEKO |
| D   | PAPI   | SA         | MA10        | 0           | MEKO |
| E   | N-100  | SA         | MA12        | 0           | MEKO |
| F   | N-3300 | SA         | MA12        | 0           | MEKO |
| G   | PAPI   | SA         | MA16        | 0           | MEKO |
| H   | PAPI   | SA         | MA8A2       | 20          | MEKO |
| I   | PAPI   | SA         | MA10A2      | 17          | MEKO |
| J   | PAPI   | UNILIN-350 | MA12        | 0           | MEKO |
| K   | PAPI   | SA         | MA12與A4之摻合物 | 2.5         | MEKO |
| L   | PAPI   | SA         | C6短鏈聚合物MA12 | 0           | MEKO |
| M   | PAPI   | SA         | MA4         | 0           | MEKO |
| N   | PAPI   | SA         | MA4A4       | 50          | MEKO |
| O   | PAPI   | SA         | A4          | 100         | MEKO |
| P   | PAPI   | SA         | A12         | 100         | MEKO |

表3：實例、比較物及針對PES微纖維之測試結果

| 實例  | 組成物 | 當量比[a]                 | Bundesmann | 滲透<br>(mL) | SR(初始) | SR<br>(5個循環) |
|-----|-----|------------------------|------------|------------|--------|--------------|
| 1   | A   | 1/1/3/1                | 5-5-4      | 8          | 100    | 100          |
| 2   | A   | 0.6/0.6/3/1.8          | 5-5-4      | 6          | 100    | 100          |
| 3   | B   | 0.9/0.6/3/1.5          | 4-3-3      | 1          | 100    | 100          |
| 4   | C   | 1/1/3/1                | 5-4-3      | 9          | 100    | 90           |
| 5   | D   | 0.6/0.7/3/1.7          | 5-4-4      | 1          | 100    | 100          |
| 6   | E   | 0.6/0.6/3/1.8          | 4-3-2      | 26         | 100    | 90           |
| 7   | F   | 0.6/0.6/3/1.8          | 4-3-3      | 21         | 100    | 90           |
| 8   | G   | 0.5/0.7/3/1.8          | 4-4-4      | 1          | 100    | 100          |
| 9   | H   | 0.6/0.6/3/1.8          | 5-4-3      | 14         | 100    | 90           |
| 10  | I   | 0.6/0.6/3/1.8          | 5-4-3      | 14         | 100    | 90           |
| 11  | J   | 0.6/0.6/3/1.8          | 5-5-4      | 8          | 100    | 100          |
| 12  | K   | 0.54/0.06/0.6/3/1.8[b] | 5-4-4      | 10         | 100    | 90           |
| 13  | L   | 0.6/0.6/3/1.8          | 5-5-5      | 8          | 100    | 100          |
| 比較物 |     |                        |            |            |        |              |
| C1  | M   | 1/1/3/1                | 4-1-1      | 56         | 100    | 70           |
| C2  | N   | 0.6/0.6/3/1.8          | 3-1-1      | 60         | 100    | 50           |
| C3  | O   | 1/1/3/1                | 1-1-1      | 79         | 80     | 50           |
| C4  | P   | 0.6/0.6/3/1.8          | 3-1-1      | 68         | 90     | 50           |



[a]當量 氟化物寡聚物/無氟醇/異氰酸酯/封端劑

[b]當量 氟化物甲基丙烯酸酯寡聚物/氟化物丙烯酸酯寡聚物/無氟醇/異氰酸酯/封端劑

表4：實例、比較物及針對PA微纖維之測試結果

| 實例  | 組成物 | 當量比[a]        | Bundesmann | 滲透<br>(mL) | SR(初始) | SR<br>(5個循環) |
|-----|-----|---------------|------------|------------|--------|--------------|
| 14  | C   | 0.9/0.9/3/1.2 | 3-1-1      | 35         | 100    | 70           |
| 15  | A   | 0.6/0.6/3/1.8 | 3-1-1      | 33         | 100    | 70           |
| 16  | H   | 0.6/0.6/3/1.8 | 3-1-1      | 45         | 100    | 70           |
| 比較物 |     |               |            |            |        |              |
| C5  | O   | 1/1/3/1       | 1-1-1      | 81         | 80     | 0            |
| C6  | P   | 0.6/0.6/3/1.8 | 1-1-1      | 86         | 85     | 0            |
| C7  | M   | 0.6/0.6/3/1.8 | 1-1-1      | 76         | 100    | 0            |

[a] 當量 氟化物寡聚物/無氟醇/異氰酸酯/封端劑

藉由比較實例4(8個重複單元)與C1(4個重複單元)來證實甲基丙烯酸酯重複單元數量的影響。實例4具有較高Bundesmann、較低滲透且在洗燙後具有較高之沾水等級。儘管實例3(6個重複單元)利用與C1不同之當量比，但亦觀測到更佳效能。

可藉由比較實例9(20%丙烯酸酯重複單元)與C2(50%丙烯酸酯重複單元)來評估丙烯酸酯重複單元之量的影響。實例組成物提供增加之效能。另外，與C4(100%丙烯酸酯重複單元)相比，在實例6及7(0%丙烯酸酯重複單元)中觀測到更佳效能。

該等實例證實本發明之較佳氟化物處理組成物具備一或多種以下特徵：如由經處理基材之100沾水等級(根據實例部分中之沾水等級程序處理及測試)所證實，在施加至纖維基材(尤其為聚酯及聚醯胺織物)時良好之拒水性；如由經處理基材之不大於50 ml透水力及不大於40%吸水率(根據實例部分中之透水力程序處理及測試)所證實，在施加至纖維基材(尤其為聚酯及聚醯胺織物)時良好之動態拒水性；洗滌後之持久性使得在5次洗燙之後(如實例部分中所述)，經處理基材展示至少70之沾水等級(根據實例部分中之沾水等級程序測試)；如由

Bundesmann測試方法證實之良好動態拒水性，其中在聚醯胺織物經處理時三次等級評分(1、5或10分鐘時)中之至少一者至少為2，或在聚酯織物經處理時所有三次等級評分均至少為2。

本文中引用之專利、專利文獻及公開案之全部揭示內容係以全文引用之方式併入，就如同各自個別地併入一般。在不偏離本發明之範疇及精神的情況下，對本發明之各種修改及變更將為熟習此項技術者所顯而易見。應瞭解，本發明並不意欲不適當地受限於本文中所陳述之說明性實施例及實例，且該等實例及實施例僅以實例形式呈現，且本發明之範疇意欲僅受本文中如下所陳述之申請專利範圍限制。

#### 【符號說明】

(無)

## 申請專利範圍

1. 一種氟化化合物，其包含：

(i)氟化物寡聚部分，其包含含有聚合(甲基)丙烯酸酯單體單元且該等單元各自具有全氟化末端C4-C6脂族基團之脂族主鏈及藉由自官能化鏈轉移劑移除一氫原子所獲得之有機殘基，其中：

該等聚合(甲基)丙烯酸酯單元係以相對於該官能化鏈轉移劑至少6:1之莫耳比存在；且

該等(甲基)丙烯酸酯單元包含0-30莫耳%丙烯酸酯單元及70-100莫耳%甲基丙烯酸酯單元；

(ii)無氟烴部分；

(iii)二-、三-或聚合異氰酸酯衍生之鍵聯基團；及

(iv)在將該化合物施加至纖維基材時賦予持久性之基團。

2. 如請求項1之氟化化合物，其中該等聚合(甲基)丙烯酸酯單元係以相對於該官能化鏈轉移劑至少8:1之莫耳比存在。

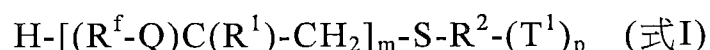
3. 如請求項1之氟化化合物，其中該等聚合(甲基)丙烯酸酯單元係以相對於該官能化鏈轉移劑不大於20:1之莫耳比存在。

4. 如請求項1之氟化化合物，其中該氟化物寡聚部分包含共-寡聚丙烯酸酯單元及甲基丙烯酸酯單元。

5. 如請求項1之氟化化合物，其包含甲基丙烯酸酯單元之均-寡聚部分。

6. 如請求項1之氟化化合物，其中該氟化物寡聚部分進一步包含聚合無氟(甲基)丙烯酸酯單體單元。

7. 如請求項1之氟化化合物，其中該氟化物寡聚部分係衍生自具有下式(式I)之官能性氟化物寡聚物：



其中：

每一 $R^f$ 獨立地為全氟化末端C4-C6脂族基團；

每一Q獨立地為有機鍵聯基團；

每一 $R^1$ 獨立地為H或甲基；

m為至少6；

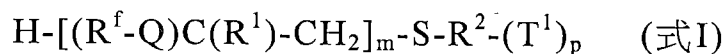
$R^2$ 為二價或三價有機鍵聯基團；

$T^1$ 為-OH或-NH<sub>2</sub>；且

p為1或2。

8. 如請求項1之氟化化合物，其中該無氟烴部分係衍生自與異氰酸酯具反應性之單、二或多官能性無氟烴化合物。
9. 如請求項1之氟化化合物，其中該異氰酸酯衍生之鍵聯基團係衍生自芳族二異氰酸酯、芳族三異氰酸酯或芳族聚異氰酸酯。
10. 如請求項1之氟化化合物，其中該賦予持久性之基團包含封端異氰酸酯。
11. 一種氟化化合物，其係藉由使包含以下之組分反應來製備：

(i)具有下式(式I)之官能性氟化物寡聚物：



其中：

每一 $R^f$ 獨立地為全氟化末端C4-C6脂族基團；

每一Q獨立地為有機鍵聯基團；

每一 $R^1$ 獨立地為H或甲基，其限制條件為該等 $R^1$ 基團之0-30莫耳%為H且該等 $R^1$ 基團之70-100莫耳%為甲基；

m為至少6；

$R^2$ 為二價或三價有機鍵聯基團；

$T^1$ 為-OH或-NH<sub>2</sub>；且

p為1或2；

- (ii)無氟單醇、二醇或多元醇；
- (iii)二-、三-或聚-異氰酸酯；及
- (iv)封端劑。

12. 一種氟化物組成物，其包含至少一種包含以下之氟化化合物：

(i)氟化物寡聚部分，其包含含有聚合(甲基)丙烯酸酯單體單元且該等單元各自具有全氟化末端C4-C6脂族基團之脂族主鏈及藉由自官能化鏈轉移劑移除一氫原子所獲得之有機殘基，其中：

該等聚合(甲基)丙烯酸酯單元係以相對於該官能化鏈轉移劑至少6:1之莫耳比存在；且

該等(甲基)丙烯酸酯單元包含0-30莫耳%丙烯酸酯單元及70-100莫耳%甲基丙烯酸酯單元；

(ii)無氟烴部分；

(iii)二-、三-或聚合異氰酸酯衍生之鍵聯基團；及

(iv)在將該化合物施加至纖維基材時賦予持久性之基團。

13. 如請求項12之氟化物組成物，其包含該等氟化化合物之混合物，其中不超過30莫耳%之該氟化化合物混合物包含丙烯酸酯單元。

14. 如請求項12之氟化物組成物，其包含該等氟化化合物之混合物，其中該氟化化合物混合物包含：

至少一種包含丙烯酸酯單元之均-寡聚部分之氟化化合物；及

至少一種包含甲基丙烯酸酯單元之均-寡聚部分之氟化化合物；

其中丙烯酸酯均-寡聚物之量不超過該氟化化合物混合物中(甲基)丙烯酸酯單元總量之30莫耳%。

15. 一種氟化物處理組成物，其包含：  
水；

一或多種界面活性劑；及

至少一種氟化化合物，其包含：

(i)氟化物寡聚部分，其包含含有聚合(甲基)丙烯酸酯單體單元且該等單元各自具有全氟化末端C4-C6脂族基團之脂族主鏈及藉由自官能化鏈轉移劑移除一氫原子所獲得之有機殘基，其中：

該等聚合(甲基)丙烯酸酯單元係以相對於該官能化鏈轉移劑至少6:1之莫耳比存在；且

該等(甲基)丙烯酸酯單元包含0-30莫耳%丙烯酸酯單元及70-100莫耳%甲基丙烯酸酯單元；

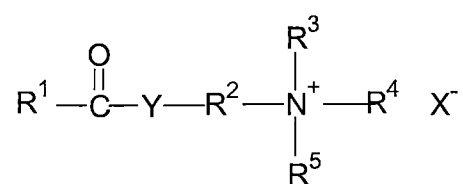
(ii)無氟烴部分；

(iii)二-、三-或聚合異氰酸酯衍生之鍵聯基團；及

(iv)在將該化合物施加至纖維基材時賦予持久性之基團。

16. 如請求項15之氟化物處理組成物，其包含非離子性與離子性界面活性劑之混合物。

17. 如請求項15之氟化物處理組成物，其中該界面活性劑具有下式(式III)：



其中：

每一 $\text{R}^1$ 獨立地為具有6至24個碳原子之長鏈、直鏈或分支鏈、飽和或不飽和脂族基團或其混合物；

每一 $\text{R}^2$ 獨立地為具有1至4個碳原子之二價伸烷基；

$\text{R}^3$ 為具有1至4個碳原子之烷基；

$\text{R}^4$ 與 $\text{R}^5$ 各自獨立地為 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-(\text{R}^2\text{O})_n-$

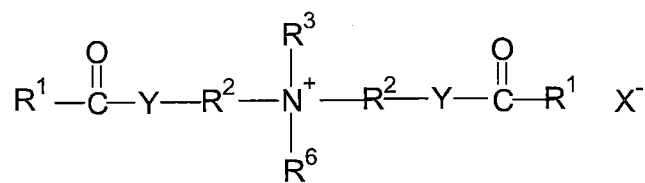
H、具有1至4個碳原子之烷基或 $-R^2-Y-C(O)-R^1$ ，其限制條件為 $R^4$ 或 $R^5$ 中僅一者在任一種化合物中可為 $-R^2-Y-C(O)-R^1$ ；

每一Y獨立地為O或NH；

n為1至10；且

$X^-$ 為陰離子。

18. 如請求項17之氟化物處理組成物，其中該界面活性劑具有下式(式IV)：



其中：

每一 $R^1$ 獨立地為具有6至24個碳原子之長鏈、直鏈或分支鏈、飽和或不飽和脂族基團或其混合物；

每一 $R^2$ 獨立地為具有1至4個碳原子之二價伸烷基；

$R^3$ 為具有1至4個碳原子之烷基；

$R^6$ 為具有1至4個碳原子之烷基或 $-(R^2-O)_n-H$ ；

每一Y獨立地為O或NH；

n為1至10；且

$X^-$ 為陰離子。

19. 如請求項17之氟化物處理組成物，其中該界面活性劑係按氟化物固體計以大於3 wt-%之量存在。
20. 如請求項19之氟化物處理組成物，其中該界面活性劑係按氟化物固體計以不大於20 wt-%之量存在。
21. 如請求項17之氟化物處理組成物，其中該界面活性劑係所存在之唯一界面活性劑。
22. 一種向具有一或多個表面之纖維基材賦予抗拒性之方法，該方

法包含：

將如請求項15之氟化物處理組成物施加至該纖維基材之一或多個表面上；且

固化該氟化物處理組成物。

23. 一種物件，其包含：

具有一或多個根據如請求項22之方法處理之表面的纖維基材。