

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 65/00

C08G 18/50



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03811836.X

[43] 公开日 2005年8月17日

[11] 公开号 CN 1656145A

[22] 申请日 2003.5.23 [21] 申请号 03811836.X

[30] 优先权

[32] 2002.5.24 [33] US [31] 60/383,349

[86] 国际申请 PCT/US2003/016342 2003.5.23

[87] 国际公布 WO2003/099904 英 2003.12.4

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.23

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 弗兰斯·A·奥德纳尔特

鲁道夫·J·达姆斯

理查德·S·布堪宁

理查德·M·弗林

丹尼尔·R·维特卡克

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书5页 说明书25页

[54] 发明名称 含有氟化聚合物的含氟化合物组合
物和利用其处理纤维底物

[57] 摘要

一种可使纤维底物具有斥油、斥水和/或防污迹性能的含氟化合物组合物，包括分散在水中或者溶解或者分散在有机溶剂中的氟化聚合物，该氟化聚合物含有来源于(i)至少它们的分子量不同的两个或更多氟化聚醚单体的混合物的单元，该氟化聚醚单体具有烯键式不饱和基团和全氟聚醚基团，其中至少90wt%的该混合物由具有分子量至少为750g/mol的全氟聚醚基团的氟化聚醚单体组成，和(ii)一个或多个来源于除了氟化聚醚单体以外的一个或多个共单体的单元，其中该共单体包括至少一个非氟化单体。此外，本发明提供用这样的组合物处理纤维底物的方法，及提供一种氟化聚醚单体，所述的氟化聚合物来源于这样的单体。

ISSN 1008-4274

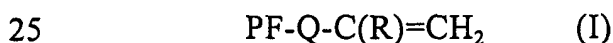
1. 一种含氟化合物组合物，含有分散在水中或者溶解或者分散在有机溶剂中的氟化聚合物，所述的氟化聚合物含有来源于(i)至少它们的分子量不同的两个或更多氟化聚醚单体混合物的单元，所述的氟化聚醚单体具有烯键式不饱和基团和全氟聚醚基团，其中至少 90wt% 所述的混合物由具有分子量至少为 750g/mol 的全氟聚醚基团的氟化聚醚单体组成，和(ii)一个或多个来源于除了氟化聚醚单体以外的一个或多个共单体的单元，其中所述的共单体包括至少一个非氟化单体。

10

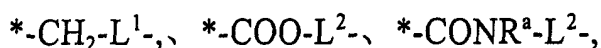
2. 根据权利要求 1 的含氟化合物组合物，其中除了全氟聚醚部分的全氟端基和/或分子量小于 750g/mol 的全氟聚醚基团以外，所述的组合物没有超过 6 个碳原子的全氟脂肪族基团，或其中所述的组合物，基于除了全氟聚醚部分端基的全氟脂肪族基团总重量，包含不超过 10wt% 的所述的超过 6 个碳原子的全氟脂肪族基团，和/或包含，基于在该含氟化合物组合物中全氟聚醚部分总重量，不超过 10wt% 的分子量小于 750g/mol 的所述的全氟聚醚基团。

3. 根据权利要求 1 的含氟化合物组合物，其中来源于所述的氟化聚醚单体的混合物单元的量，基于所述的氟化聚合物重量为 5~70wt%。

4. 根据权利要求 1 的含氟化合物组合物，其中一个或多个所述的氟化聚醚单体符合如下通式：



其中，PF 代表全氟聚醚基团，R 是氢或者 1~4 个碳原子的烷基，Q 是选自如下基团的二价连接基：



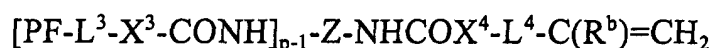
其中，L¹ 代表化学键或者有机的二价连接基，L² 代表有机的二价连接基，R^a 是氢或者 1~4 个碳原子的烷基，*表示通式(I)中其中该连

30

接基结合到该基团 PF 的位置。

5 5. 根据权利要求 4 的含氟化合物组合物，其中 L^1 选自如下的基团：含氧基、酰氨基、羧基、羰基、可被取代的芳基和可被取代的和/或可被用一个或多个杂原子或者用酰氨基、羧基、氨基甲酸酯基团或者羰基间断的亚烷基，其中 L^2 选自如下基团：可被取代的芳基、可被取代的亚烷基和/或可被用一个或多个杂原子，或用酰氨基、羧基、氨基甲酸酯基团或者羰基间断的亚烷基。

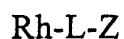
10 6. 根据权利要求 1 的含氟化合物组合物，其中一个或多个所述的氟化单体符合如下通式：



15 其中，PF 代表全氟聚醚基团， L^3 和 L^4 每一个独立地代表非氟化有机的二价连接基， X^3 和 X^4 独立地代表 O 或者 NR^a ，其中 R^a 是氢或者 1~4 个碳原子的烷基，Z 代表具有化合价 p 的聚异氰酸酯残基，其中 p 最小为 2， R^b 代表氢或者甲基。

20 7. 根据权利要求 1 的含氟化合物组合物，其中至少一个所述的共单体是包括封端异氰酸酯基团的非氟化单体。

8. 根据权利要求 1 的含氟化合物组合物，其中所述的非氟化单体选自如下基团：含氯的单体和相当于如下通式的单体：



25 其中 Z 代表烯键式不饱和基团，L 代表化学键或者有机的二价连接基， R_h 代表直链的、环状的或者支链有机基团，选自烷基、包含环状结构的烃基、用一个或多个杂原子间断的烃基、包含选自氨基、羧基、羧基和酰胺基基团取代基的烃基。

30 9. 根据权利要求 8 的含氟化合物组合物，其中所述的有机二价连接基选自羧基、碳酰氨基和含氧基。

10. 根据权利要求 8 的含氟化合物组合物，其中所述的有机基团 R_h 选自直链的或者支链的具有 4~30 个碳原子的脂族基、羟基取代的烷基和氨基取代的烷基。

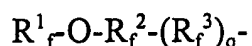
5

11. 根据权利要求 1 的含氟化合物组合物，其中所述的氟化聚合物利用阳离子表面活性剂分散在水中。

12. 根据权利要求 1 的含氟化合物组合物，其中该氟化聚合物粒子的加权平均粒子大小为 50nm~400nm。

10

13. 根据权利要求 1、4 或者 6 的含氟化合物组合物，其中所述的全氟聚醚基团符合如下通式：

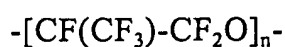


15

其中， R_f^1 代表全氟烷基， R_f^2 代表由具有 1、2、3 或者 4 个碳原子的全氟烯化氧基团组成的全氟聚烯化氧基团，或者这样的全氟亚烷基含氧基团的混合物， R_f^3 代表全氟亚烷基基团和 q 是 0 或者 1。

20

14. 根据权利要求 13 含氟化合物组合物，其中 R_f^3 是 $CF(CF_3)$ ， q 是 1、 R_f^2 符合如下通式：



其中 n 是 3~25 的整数。

25

15. 根据权利要求 1 的含氟化合物组合物，进一步含有非氟化有机化合物，其中该非氟化有机化合物，相对于没有所述非氟化有机化合物的含氟化合物组合物，能够改进纤维底物上的含氟化合物组合物可实现的斥油性或者斥水性，或者一种或两种排斥性能的持久性。

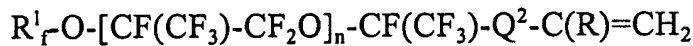
30

16. 根据权利要求 1 的含氟化合物组合物，其中氟化聚合物的量为 0.1wt%~10wt%。

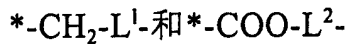
17. 一种处理方法，所述的方法包括将在权利要求 1-16 中任一项目限定的组合物施加到纤维底物上。

5 18. 根据权利要求 17 的方法，其中施加的组合物量要使在纤维底物上氟化聚合物的量，相对于该纤维底物重量为 0.2wt%~3wt%。

19. 一种具有如下通式的氟化聚醚单体：



10 其中 R_f^1 代表全氟烷基， n 是 3~25 的整数， R 代表氢或者 1~4 个碳原子的烷基， Q^2 是选自



的二价连接基，其中 L^1 代表化学键或者有机二价连接基， L^2 代表有机二价连接基，*表示其中该连接基结合到该全氟聚醚基团的位置。

15

20. 根据权利要求 19 的氟化聚醚单体，其中 L^1 选自如下的基团：含氧基、酰氨基、羧基、羰基、可被取代的芳基和可被取代的亚烷基和/或可被用一个或多个杂原子或者用酰氨基、羧基、氨基甲酸酯基团或者羰基间断的亚烷基，其中 L^2 选自可被取代的芳基、可被取代的亚烷基和/或可被一个或多个杂原子或者用酰氨基、羧基、氨基甲酸酯基团或者羰基间断的亚烷基。

20

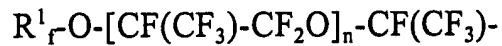
21. 一种具有如下通式的氟化聚醚单体：



25 其中，PF 代表全氟聚醚基团， L^3 和 L^4 每一个独立地代表非氟化有机二价连接基， X^3 和 X^4 独立地代表 O 或 NR^a ，其中 R^a 是氢或者 1~4 个碳原子烷基， Z 代表具有化合价 p 的聚异氰酸酯的残基，其中 p 最小为 2， R^b 代表氢或者甲基。

30

22. 根据权利要求 21 的氟化聚醚单体, 其中 PF 符合以下通式:



其中, R^1_f 代表全氟烷基, n 是 3~25 的整数。

5 23. 一种氟化均聚或者共聚物, 来源于如权利要求 19-22 任一项限定的氟化聚醚单体的自由基聚合。

10 24. 一种含氟化合物组合物, 含有如权利要求 23 中限定的氟化均聚或者共聚物的在水中的分散体, 或者在有机溶剂中的溶液或者分散体。

25. 一种处理方法, 所述的方法包括将权利要求 24 中限定的组合物施加到纤维底物上。

含有氟化聚合物的含氟化合物组合物和利用其处理纤维底物

5 发明领域

本发明涉及一种用于使纤维底物斥油、斥水和/或防污迹的含氟化合物组合物。特别是,本发明涉及包含特定氟化聚合物在水中的分散体或者其在有机溶剂中的分散体或者溶液。本发明进一步地涉及一种用该含氟化合物组合物处理纤维底物的方法。本发明也涉及特定的氟化聚醚单体及由其得到的氟化聚合物。

背景技术

用于使底物特别是纤维底物比如纺织品斥油和斥水的组合物在本领域中早已熟知。当处理纤维底物特别是纺织品比如衣服时,人们要求的是纺织品可尽可能地维持它的外观。因此,该组合物通常不包含影响产物外观的组分,即,该处理应该基本上对裸眼是不可见的。而且,优选底物的感觉基本上是自然的。通常,该意味着仅可以施加少量的该固体组合物。因此,斥油和/或斥水组合物应该高效地使底物具有排斥性。

20

市场上可买到的斥油和/或斥水组合物通常基于具有一种全氟脂族基的氟化物。这样的组合物也描述在例如 US 5,276,175 和 EP 435641 中。这类组合物商业上获得成功可以归于它们高度地有效性。基于全氟醚部分的氟化物也描述在使纤维底物斥油和/或斥水的现有技术中。例如,全氟聚醚化合物已经公开在 EP 1038919、EP 273449、JP-A-04-146917、JP-A-10-081873、US 3,536,710、US 3,814,741、US 3,553,179 和 US 3,446,761 中。

25

US 3,553,179 公开全氟聚恶-烷烃氨基烷基醇的丙烯酸盐类型酯和由其得到的均和共聚物,及用其处理织物使其斥油和/或斥水。根据该

30

5 专利的教导，当聚合物源自于其中全氟聚醚部分具有相当低分子量的单体时，得到最好的结果。然而这样的化合物具有这样的缺点，即可形成全氟降解产物，或者可能存在具有低分子量的由聚合物制备的全氟剩余物。这些化合物存在量很大，不可能从活性有机体中迅速除去，因此环境上是不希望的。另外，该专利的实施例表明相当高含量的氟化聚合物需要施加在织物上，并且甚至然后该组合物似乎不总是提供斥油性能。

10 因此，希望发现一种基于全氟聚醚化合物的含氟化合物组合物，其可以给纤维底物提供优良到优异的斥油和/或斥水性能。优选，该含氟化合物组合物能够给纤维底物提供持久的斥油和/或斥水性能，以使处理纤维底物可以在几个洗涤周期之后基本上保持排斥性能。优选，用该含氟化合物组合物处理的纤维底物手感柔软，优选处理纤维底物的感觉和未经处理的纤维底物对比感觉相同或者更柔软。进一步期望
15 该含氟化合物组合物可以很低的成本容易的和有效率的制造。进一步希望发现具有环境有益性能的组合物。

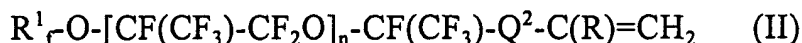
发明内容

20 根据一个方面，本发明提供一种含有分散在水中或者分散或者解聚散在有机溶剂中的氟化聚合物的含氟化合物组合物，所述的氟化聚合物含有来源于如下的单元(i)至少它们的分子量不同的两个或更多氟化聚醚单体的混合物，所述的氟化聚醚单体具有烯键式不饱和基和全氟聚醚基的单体，其中至少 90wt%、优选至少 95wt%的所述的混合物由氟化聚醚单体组成，所述的单体含有分子量至少为 750g/mol 的全氟聚醚基，和(ii)一种或多种来源于除了氟化聚醚单体外的一种或多种共单体的单元，其中所述的共单体包含至少一种非氟化单体。术语“分散体”和“分散”如本发明使用是指包括固体在液体中的分散体以及通常称作乳状液的液体在液体中的分散体。

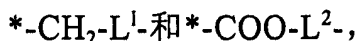
30 在另外的方面，本发明提供一种用该含氟化合物组合物处理纤维

底物的方法。已经发现该含氟化合物组合物,甚至施加少量的基于该底物重量的例如 0.1wt%~1wt%的情况下,可以给底物提供优良的斥油和/或斥水性能。另外,一种环境友好的含氟化合物组合物可以方便的以合理的成本制造。现象表明包括分子量至少为 750g/mol 的全氟聚醚部分的全氟聚醚化合物和由其形成的全氟聚醚降解产物可从活性有机体中除去。特别是,具有分子量至少为 750g/mol 的全氟聚醚部分的化合物以六氟环氟丙烷的缩聚为基础,和长链全氟脂肪族化合物对比更容易的从活性有机体中除去。因此,在制备该氟化聚合物中通过使具有低分子量氟化聚醚部分的单体减至最少,从而可方便及节省成本的方式制备该环境更友好的组合物。

根据本发明的另外一个方面,提供根据如下通式的单体:



其中, R^1_f 代表全氟烷基, n 是 3~25 的整数, R 代表氢或者 1~4 个碳原子的烷基, Q^2 是二价连接基,选自:



其中 L^1 代表化学键或者有机的二价连接基, L^2 代表有机的二价连接基和*表示其中该连接基结合到该全氟聚醚基的位置。

在再一个方面,本发明提供如下通式的单体:

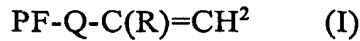


其中, PF 代表全氟聚醚基, L^3 和 L^4 每一独立地代表非氟化有机的二价连接基, X^3 和 X^4 独立地代表 O 或者 NR^a , 其中 R^a 是氢或者 1~4 个碳原子的烷基, Z 代表具有化合价 p 的聚异氰酸酯的残基, 其中 p 至少为 2, R^b 代表氢或者甲基。

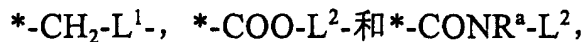
在本发明的一个另外的方面,提供一种包括从上述通式(II)或者(III)单体制备的均聚物以及共聚物的氟化聚合物。也提供这些氟化聚合物的含氟化合物组合物,已经发现具有良好的排斥性能,即使没有来源于非氟化单体的单元存在于该聚合物中。

本发明说明性实施方式的详细说明

用于制备该氟化聚合物的氟化聚醚单体优选符合该通式：



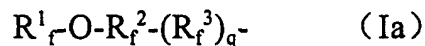
5 其中 PF 代表全氟聚醚基，R 是氢或者 1~4 个碳原子的烷基，例如甲基或者乙基，和 Q 代表非氟化有机的二价连接基。优选 Q 是二价连接基，选自



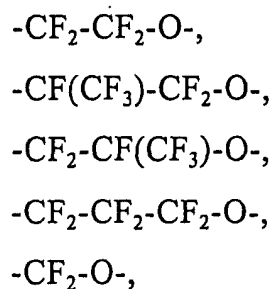
10 其中 L¹ 代表化学键或者有机的二价连接基，L² 代表有机的二价连接基和 R^a 是氢或者具有 1~4 个碳原子的烷基，*表示其中该连接基结合到通式(I)中 PF 基中的位置。有机的二价连接基 L¹ 的例子包括含氧基、酰氨基、羧基、羰基、可被取代的芳基、可被取代的和/或用一个或多个杂原子、酰氨基、羧基、尿烷基或者羰基间断的亚烷基。二价连接基 L² 的例子包括可被取代的芳基、可被取代的和/或可用一个或多个杂原子、酰氨基、羧基、尿烷基或者羰基间断的亚烷基。

15

优选该通式(I)氟化聚醚单体的全氟聚醚部分 PF 符合如下通式：



20 其中，R_f¹ 代表全氟烷基，R_f² 代表由 1、2、3 或者 4 个碳原子的全氟烯化氧基，或者这样的全氟亚烷基含氧基的混合物组成的全氟聚烯化氧基，R_f³ 代表全氟亚烷基，q 是 0 或者。上述通式(Ia)的全氟烷基 R_f¹ 可能是直链的或者支链的，可包含 1~10 个碳原子，优选 1~6 个碳原子。典型的全氟烷基是 CF₃-CF₂-CF₂-。R_f³ 是直链的或者支链的通常具有 1~6 个碳原子的全氟亚烷基。例如，R_f³ 是 -CF₂-或者 -CF(CF₃)-。聚烯化氧基 R_f² 的全氟亚烷基含氧基的例子包括：



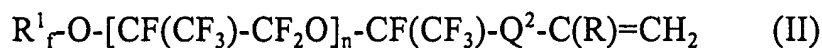
30

-CF(CF₃)-O-, 及
-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-O。

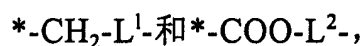
5 该全氟烯氧基可能是由相同的含氧的全氟亚烷基含氧的单元或者不同的全氟亚烷基含氧的单元组成。当该全氟烯氧由不同的全氟亚烷基含氧单元组成时，它们可以一种无规的结构、交替的结构或者存在，或者它们可以嵌段存在。全氟聚烯氧含氧基的典型实例包括：-[CF₂-CF₂-O]_r-；-[CF(CF₃)-CF₂-O]_n-；-[CF₂CF₂-O]_i-[CF₂O]_j- 和 -[CF₂-CF₂-O]_l-[CF(CF₃)-CF₂-O]_m-；其中，r 是 4~25 的整数，n 是 3~25 的整数，i、l、m 和 j 每一个是 2~25 的整数。符合通式(Ia)的一种优选的全氟聚醚基是：CF₃-CF₂-CF₂-O-[CF(CF₃)-CF₂O]_n-CF(CF₃)- 其中，n 是 3~25 的整数。该全氟聚醚基当 n 等于 3 时的分子量为 783，可以源自于一种六氟环氟丙烷的低聚反应。该全氟聚醚基是优选的，因为它的良好环境特性。

15

因此，在本发明的一种特定实施方式中，该氟化聚醚单体符合如下的通式：



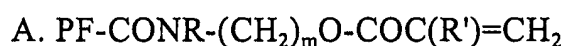
20 其中，R¹_f代表全氟烷基，n 是 3~25 的整数，R 代表氢或者 1~4 个碳原子的烷基，Q² 是二价连接基，选自



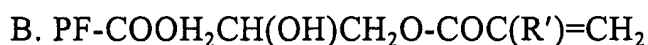
其中 L¹ 代表化学键或者有机的二价连接基，L 代表有机的二价连接基和*表示其中该连接基结合到该全氟聚醚基的位置。

25

通式(I)或者(II)氟化聚醚单体具体的例子包括：



其中，R 是 1~6 个碳的烷基；R'是 H 或者甲基；



其中 R'是 H 或甲基；

30



其中, m 是 2、3、4、6、8、10 或者 11; R 是 1~6 个碳的烷基;
R' 是 H 或者甲基

D. PF-CONR-(CH₂)_mO-CONHCO-C(R')=CH₂, 其中, m 是 2、3、
4、6、8、10 或者 11; R 是 1~6 个碳的烷基; R' 是 H 或者甲基; 和

5 E. PF-CONR-(CH₂)_mO-CONHC(Me)₂-C₆H₄-C(Me)=CH₂, 其中, m
是 2、3、4、6、8、10 或者 11; 和 R 是 1~6 个碳的烷基。上述举例
说明的化合物, PF 的含义定义如上, 优选为 CF₃CF₂CF₂O-
(CF(CF₃)CF₂O)_nCF(CF₃)-。

10 上述通式(I)和(II)的该氟化聚醚化合物可从例如酸、酯或者酰基
卤终止的全氟聚醚开始, 与适当的反应物反应以引入烯键式不饱和基
和连接基 Q 或者 Q², 从而容易地得到。这些反应是本领域的普通技
术人员熟知的, 在 EP 870778 的实施例中有将烯键式不饱和基和连接
15 基 Q 或者 Q² 引入的适当的反应和反应物的例子。例如, 以下表格列
出一些-Q-C(R)=CH₂ 端基, 所述的端基可从酸或者酯终止的全氟聚醚
与该表明的反应物反应得到:

| | 反应物 |
|---|--|
| -CONHCH ₂ -CH=CH ₂ | H ₂ NCH ₂ -CH=CH ₂ |
| -CONH-C ₆ H ₄ -CH ₂ CH=CH ₂ | H ₂ N-C ₆ H ₄ -CH ₂ CH=CH ₂ |
| 20 -COOCH ₂ CH=CH ₂ | CH ₂ =CH-CH ₂ -OH |
| -CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂ | 1)用 LiAlH 还原为 CH ₂ OH |
| 2)CH ₂ =CHCH ₂ Br | |
| -CH ₂ OOC-C(CH ₃)=CH | 1)用 LiAlH 还原为 CH ₂ OH |
| 2)异丁烯醇氯化物 | |
| 25 -CH ₂ OOCNH-CH ₂ CH ₂ -OOC-CH=CH ₂ | 1)用 LiAlH ₄ 还原到 CH ₂ OH |
| | 2)OCN-CH ₂ CH ₂ -OOC- |
| CH=CH ₂ | |

另外适当的氟化单体包括符合以下通式(III)的那些:



30 其中, PF 代表全氟聚醚基, 优选分子量为至少 750g/mol, 例如

如上所述的全氟聚醚基, L^3 和 L^4 每一独立地代表非氟化有机的二价连接基, X^3 和 X^4 独立地代表 O 或者 NR^a , 其中 R^a 是氢或者 1~4 个碳原子的烷基, Z 代表化合价为 p 的聚异氰酸酯残基, 其中 p 最小为 2, R^b 代表氢或者甲基。非氟化二价连接基 L^3 的例子包括亚烷基、亚芳基、羧基亚烷基、碳酰氨基亚烷基和氧化烯。在特定的实施方式中, L^3 是有机的二价连接基, 选自



其中*表示其中该连接基结合到该全氟聚醚基中的位置, 其中 L^1 和 L^2 定义如上。连接基 L^4 的例子包括亚烷基、亚芳基、烯化氧羰基、烯化氧、亚烷基酰氨基。一种优选的连接基 L^3 是羧基亚烷基, 一种优选的连接基 L^4 是烯化氧羰基。 L^3 和/或 L^4 包含尿烷或者 3-亚胺基键合。

根据通式(III)的氟化聚醚单体可以通过首先缩合分别具有等摩尔的或者两倍摩尔量的在它的端基上含有异氰酸酯活性基团比如羟基、硫醇或者胺的二或者三异氰酸酯得到。该反应通常在温度为 $50\sim 80^\circ\text{C}$ 之间进行, 包括缓慢地将该全氟聚醚醇、硫醇或者胺加入到聚异氰酸酯在不含 zerewitinoff 氢比如乙酸乙酯或者异丁基甲基酮, 另外包含少量的自由基抑止剂比如对苯二酚单烷基醚或者吩噻嗪(50-200ppm)无水有机溶剂的溶液中。任选, 可加入少量锡或者其它适当的氨基甲酸酯催化剂以促进该反应。在完成第一步骤之后, 加入等摩尔量的单官能可聚合的化合物, 反应直到所有剩余异氰酸酯基消失。为完成第二步骤, 有时需要另外的催化剂和略微过量的该可聚合的化合物。优选的可聚合的化合物包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或者甲基丙烯酰胺, 其已经用羟基、羧基、氨基或者硫醇基官能化。该缩合反应可另外包括增链剂比如二醇二胺。增链剂的例子包括直链烷烃二醇和直链烷烃二胺。

用于制备通式(III)单体的聚异氰酸酯的例子包括芳香族的以及脂肪族的聚异氰酸酯。为制备该嵌段聚异氰酸酯增链剂的适当的聚异氰酸酯优选是二或者三异氰酸酯以及其混合物。具体的例子是芳族二异

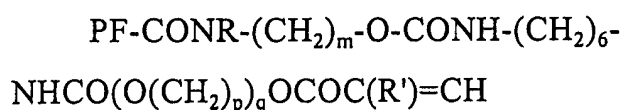
5 氰酸酯比如 4,4'-亚甲基二亚苯基二异氰酸酯、4,6-二-(三氟甲基)-1,3-苯二异氰酸盐、2,4-甲苯异氰酸酯、2,6-甲苯异氰酸酯、o, m 和 p-苯二甲基二异氰酸盐、4,4'-异氰酸根合二苯基醚、3,3'-二氯-4,4'-异氰酸根合二苯基甲烷、4,5'-二苯基二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸酯二苄基、3,3'-二甲氧基-4,4'-二异氰酸根合二苯基、3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸根合二苯基、2,2'二氯-5,5'-二甲氧基-4,4'-二异氰酸根合二苯基、1,3-二异氰酸根合苯、1,2-亚萘基二异氰酸酯、4-氯代-1,2-亚萘基二异氰酸酯、1,3-亚萘基二异氰酸酯、1,8-地乐酚-2,7-亚萘基二异氰酸酯和芳香族的三异氰酸酯比如聚亚甲基聚苯基异氰酸酯。

10

另外可能被使用的异氰酸酯包括脂环二异氰酸盐比如 3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯；脂肪族的二异氰酸盐比如 1,6-六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯和 1,2-亚乙基二异氰酸酯；脂肪族的三异氰酸酯比如 1,3,6-六亚甲基三异氰酸酯；芳香族的三异氰酸酯比如聚亚甲基聚苯基异氰酸酯(PAPI)；环状的二异氰酸盐比如异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)和二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯。也可利用这样的异氰酸酯，包含内部异氰酸酯衍生的部分比如包含缩二脲的三异氰酸酯，比如可从 Bayer 作为 DESMODUR™ N-100 获得，包含异氰脲酸酯的三异氰酸酯比如可从 Huls AG, Germany 作为 IPDI-1890 获得，包含氮杂环丁二烯二酮的二异氰酸盐比如可以从 Bayer 以 DESMODUR™ TT 获得。此外，其它的二或者三异氰酸酯比如可以从 Bayer 以 DESMODUR™ L 和 DESMODUR™.W 获得的那些，和三-(4-异氰酸根合苯基)-甲烷(可以从 Bayer 以 DESMODUR™ R 获得)和从 Henkel 得到的 DDI 是适当的。

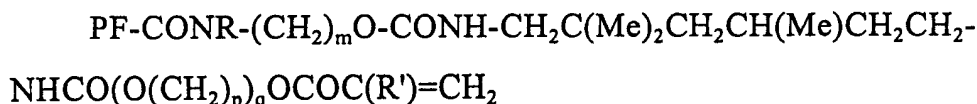
25

通式(III)氟化大分子单体的例子包括以下：

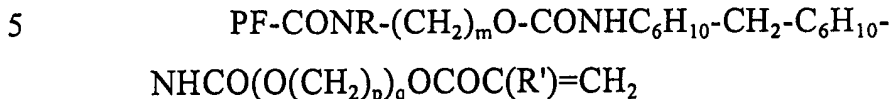


30

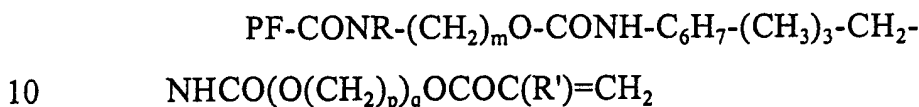
其中，m 是 2,3, 4,6, 8,10 或 11；p 是 2,3 或 4；q 是 1-20；R 是 1~6 个碳原子的基团；R'是 H 或者甲基；



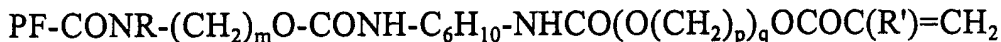
其中, m 是 2,3, 4,6, 8,10 或 11; p 是 2, 3 或 4; q 是 1-20; R 是 1~6 个碳原子的基团; R'是 H 或者甲基;



其中, m 是 2,3, 4,6, 8,10 或者 11; p 是 2, 3 或者 4; q 是 1-20; R 是 1~6 个碳的烷基; R'是 H 或甲基;

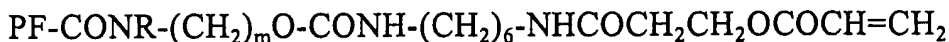


其中, m 是 2, 3, 4, 6, 8,10 或 11; p 是 2,3 or 4; q 是 1-20; R 是 1~6 个碳原子的基团; R'是 H 或甲基;

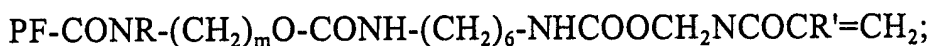


15

其中, m 是 2,3, 4,6, 8,10 或者 11; p 是 2, 3 或者 4; q 是 1-20; R 是 1~6 个碳的烷基; R'是 H 或者 Me;

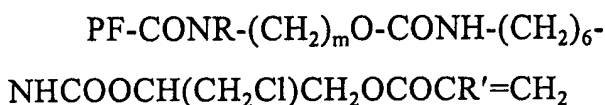


其中, m 是 2, 3, 4, 6, 8, 10 或者 11; 和 R 是 1~6 个碳的烷基;



20

其中, m 是 2, 3, 4, 6, 8, 10 或 11; R 是 1~6 个碳的烷基; R'是 H 或者 Me; 及



其中, m 是 2, 3, 4, 6, 8, 10 或者 11; R 是甲基、乙基、丙基、丁基、或者己基; 和 R'是 H 或者 Me。

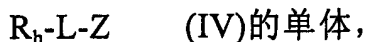
25

在上述列出的例子中, PF 的含义定义如上, 优选为 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{-}$, Me 代表甲基。

30

在本发明制备含氟化合物组合物的氟化聚合物的一个方面, 两个或更多氟化聚醚单体的混合物、通常分子量不同的氟化聚醚单体的混

合物，与至少其中一个是非氟化单体的一个或多个共单体共聚。非氟化单体包括例如包含烃基的单体，比如可以表示为通式：



其中 R_n 代表代表具有 4~30 个碳原子的脂族基，L 代表有机的二价连接基，Z 代表烯键式不饱和基。该烃基优选选自直链的、支链的或者环状的烷基、芳烷基、烷基芳基和芳基。另外的非氟化单体包括其中通式(IV)中烃基包括氧化烯基的那些，所述的烃基由一个或多个杂原子间断或者包含取代基比如羟基、氨基和/或硫化位。术语硫化位包括能与要处理底物反应的官能团。硫化位的例子包括酸根比如羧基、羟基、氨基和异氰酸酯基封端异氰酸酯基。优选的硫化位是封端异氰酸酯基或者异氰酸酯基。连接基 L 例如为羧基、碳酰氨基或者含氧基。

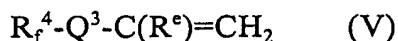
非氟化共聚用单体的例子包括 α, β -烯键式不饱和羧酸的烃酯类。例子包括 n-丁基(甲基)丙烯酸酯、异丁基(甲基)丙烯酸酯、十八烷基(甲基)丙烯酸酯、月桂基(甲基)丙烯酸酯、环己基(甲基)丙烯酸酯、环癸基(甲基)丙烯酸酯、异冰片基(甲基)丙烯酸酯、苯基(甲基)丙烯酸酯、苯甲基(甲基)丙烯酸酯、金刚烷基(甲基)丙烯酸酯、甲苯基(甲基)丙烯酸酯、3,3-二甲基丁基(甲基)丙烯酸酯、(2,2-二甲基-1-甲基)丙基(甲基)丙烯酸酯、环戊基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、叔丁基(甲基)丙烯酸酯、鲸烷基(甲基)丙烯酸酯、十八烷基(甲基)丙烯酸酯、二十二烷基(甲基)丙烯酸酯、异辛基(甲基)丙烯酸酯、n-辛基(甲基)丙烯酸酯、4-乙基-环己基(甲基)丙烯酸酯、2-乙氧基乙基甲基丙烯酸酯和四氢吡喃基丙烯酸酯。另外的非氟化共聚用单体包括烯丙酯比如乙酸烯丙酯和庚酸烯丙酯；烷基乙烯醚或者烷基烯丙醚比如鲸烷基乙烯醚、十二(烷)基乙烯醚、乙基乙烯醚；不饱和酸比如丙烯酸、甲基丙烯酸、 α -氯代丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸和它们的酸酐和它们的酯类比如乙烯基、烯丙基、甲基、丁基、异丁基、己基、庚基、2-乙基己基、环己基、十二烷基、十八烷基、异冰片基或者烷氧基丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸酯； α, β -不饱和腈比如丙烯腈、

甲基丙烯腈、2- α -氯代丙烯腈、2-氰乙基丙烯酸酯、烷基氰丙烯酸酯；
 α, β -不饱和羧酸衍生物比如烯丙醇、烯丙基甘醇酸酯、丙烯酰胺、
 甲基丙烯酰胺、*n*-双异丙烷丙烯酰胺、乙酰丙酮丙烯酰胺、氨基烷基(甲
 5 基)丙烯酸酯比如 *n,n*-二乙基氨基乙基甲基丙烯酸酯、*n*-叔-丁基氨基乙
 基甲基丙烯酸酯；具有铵基的烷基(甲基)丙烯酸酯比如通式 $X^-R_3N^+-$
 $R^e-OC(O)-CR^f=CH_2$ 的(甲基)丙烯酸酯，其中 X 代表阴离子比如氯化物
 阴离子，R 代表氢或者烷基，和每一 R 可相同或者不同， R^e 代表亚烷
 基， R^f 代表氢或者甲基；苯乙烯和它的衍生物比如乙基甲苯、 α -
 甲基苯乙烯、 α -氰甲基苯乙烯；可以包含卤素的哪些低级烯烃碳氢化
 10 合物比如乙烯、丙烯、异丁烯、3-氯代-1-异丁烯、丁二烯、异戊二烯、
 氯代和二氯丁二烯和 2,5-二甲基-1,5-己二烯、含有(聚)氧化烯基的烃
 单体包括聚乙二醇的(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷和环氧丙烷嵌段共聚
 物的(甲基)丙烯酸酯、氨基或者二氨基终止的聚醚的(甲基)丙烯酸酯和
 甲氧基聚乙二醇的(甲基)丙烯酸酯，和含有羟基的烃单体包括含羟基
 15 的(甲基)丙烯酸酯，比如羟乙基(甲基)丙烯酸酯和羟丙基(甲基)丙烯酸
 酯。优选，非氟化共聚用单体包括包含一个或多个氯的单体，比如和
 偏二氯乙烯。

在本发明的一个特定实施方式中，该氟化聚合物包括具有一个或
 20 多个硫化位的单元。这些单元通常来源于相应的包括一个或多个硫化
 位的共单体。从中可衍生硫化位的共单体的例子包括(甲基)丙烯酸、
 马来酐、甲基丙烯酸烯丙酯、羟丁基乙烯醚、*N*-羟甲基(甲基)丙烯酰
 胺、*N*-甲氧基甲基丙烯酰胺、*N*-丁氧基甲基丙烯酰胺、*N*-异丁氧基甲
 基丙烯酰胺、缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯和 α, α -二甲基 *m*-异丙基
 25 苯甲基异氰酸酯。其它的例子包括可聚合的尿烷，可以通过可聚合的
 单异氰酸酯与异氰酸酯阻滞剂的反应得到，或者通过二或者多异氰酸
 酯和羟基或者氨基官能化的丙烯酸酯或者甲基丙烯酸酯和异氰酸酯阻
 滞剂反应得到。

30 该氟化聚合物此外可包括来源于除了氟化聚醚单体以外的氟化共

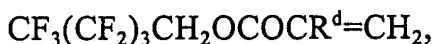
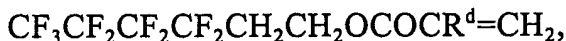
单体的单元。这样的另外的氟化单体优选为包含短链全氟脂肪族的单体。 优选，可用于制备该含氟化合物组合物的氟化聚合物的氟化共单体包括具有以下通式的那些：



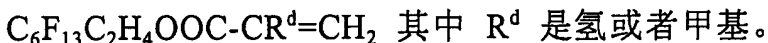
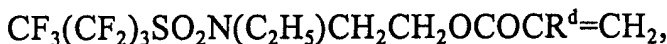
5 其中， R_f^4 是 3 到 5 或者 6 个碳原子、优选 C_4F_9 -的全氟脂肪族基团， R^e 氢或者 1~4 个碳原子的低级烷基， Q^3 代表非氟化有机的二价连接基。该连接基 Q^3 将该全氟脂肪族基连接到该自由基可聚合的基团。连接基 Q^3 通常是非氟化的，优选包含 1~约 20 个碳原子。 Q^3 可以任选包括包含氧、氮或者硫的基团或者其组合， Q^3 没有基本上干扰自由基
10 引发聚合的官能团(例如,可聚合的烯烃双键、硫醇及其他为本领域的普通技术人员所知的那些。连接基 Q^3 适当的例子包括直链、支链或者环状的亚烷基、亚芳基、芳亚烷基、磺酰、硫氧基、磺酰氨基、碳酰氨基、碳酰氧基、尿烯 (urethanylene)、1,3-亚脲基和其组合比如磺酰氨基亚烷基。

15

含有氟化脂族基的单体具体的例子包括：



20



25

在本发明上述描述方面中，该氟化聚合物是通常包括 5~95wt% 来自该氟化聚醚单体的单元和 95~5wt%的来自包括至少一个非氟化单体的一个或多个共单体的单元的共聚物。更优选，该氟化聚合物包括 10wt%~75wt%的来自氟化聚醚单体的单元和 90wt%~25wt%的来自非氟化单体和任选除了该氟化聚醚单体以外的氟化单体的单元。在
30 一个特定优选实施方式中，该氟化聚合物包括 5~70wt%的来自该氟

化聚醚单体的单元、1~30wt%的含有硫化位的单体和 0~94wt%的其它的非氟化单体和/或和/或其它的氟化单体。

5 根据本发明的另一个方面，该含氟化合物组合物的氟化聚合物可以是一种氟化聚合物，包括一个或多个来源于根据通式(II)或者(III)单体的单元，和任选一个或多个另外的来源于上面描述的包括上面描述的氟化和/或氟化共聚用单体的共聚用单体的单元。因此，根据本发明的该方面，该氟化聚合物可以是通式(II)或者(III)单体的均聚物，通式(II)或者(III)不同分子量的单体的混合物的聚合物，其中优选至少 90wt%
10 为分子量至少为 750g/mol 的全氟聚醚基团，或者通式(II)或者(III)的一种或多种单体的共聚物，至少其中一个为共单体是非氟化单体。

该氟化聚合物通常通过自由基聚合例如水溶液或者微乳液聚合技术制备。可以使用不同的表面活性剂比如阴离子的、阳离子的、非离子的或者两性表面活性剂。它们能被单独或者组合使用。做为选择，
15 聚合可以在溶剂中进行。该聚合可以是一种热的或者光化学聚合，在自由基引发剂存在下进行。有用的自由基引发剂在本领域是已知的，包括偶氮化合物比如偶氮二异丁腈(AIBN)、偶氮二戊腈和偶氮二(2-氰戊酸)、2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸化物等等，氢过氧化物比如异丙基苯、叔-丁基和叔-戊基氢化过氧化物，二烷基过氧化物比如二-叔-丁基和过氧化二异丙苯，过氧化酯比如叔-丁基过苯甲酸酯和二-叔-丁基
20 过氧邻苯二甲酸酯，二酰基过氧化物比如过氧化苯甲酰和月桂酰过氧化物。

25 该聚合可另外在链转移剂或者链终止剂存在下进行以剪裁该含氟化合物聚合物的分子分子量和/或性能。通常，该氟化聚合物的重量平均分子量为 5000~300,000,优选为 5000~100,000。

30 该含氟化合物组合物包括该氟化聚合物在水中的分散体，或者在有机溶剂中的分散体或者水溶液。通常，包含于该处理组合物中氟化

聚合物的量基于该含氟化合物组合物的总重量在 0.01~4wt%之间，优选在 0.05~3wt%之间。超过 4wt%，例如达到 10wt%更高量的氟化聚合物也可使用，特别是如果该含氟化合物组合物被底物的吸收很低。通常，该含氟化合物处理组合物可通过稀释更浓缩的含氟化合物组合物以在该处理组合物中得到希望含量的氟化聚合物而制备。该浓缩含氟化合物组合物可以包含达到 70wt%、通常 10wt%~50wt%之间的氟化聚合物。

在含水的或者溶剂分散体中该氟化聚合物的加权平均粒子大小优选不超过 400nm、更优选不超过 300nm。典型范围为 50nm~400nm。

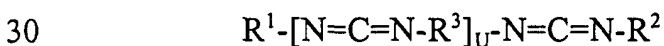
该氟化聚合物的水分散体可以是非离子的、阴离子的、阳离子的或者两性离子的。该分散体优选使用非氟化表面活性剂比如离子的聚乙二醇特别是聚氧化乙烯表面活性剂、阴离子的非氟化表面活性剂、阳离子的非氟化表面活性剂和两性离子的非氟化表面活性剂进行稳定。能被使用的非氟化表面活性剂具体的例子是非离子的类型比如 Emulsogen EPN 207(Clariant)和吐温 80(ICI)，阴离子的类型比如月桂烷硫酸酯和十二烷基苯磺酸钠，阳离子的类型比如 Arquad T-50(Akzo)、Ethoquad 18-25(Akzo)，或两性类型比如月桂基氧化胺和椰油酰胺基丙基甜菜碱。该非氟化表面活性剂基于 100 重量比份该含氟化合物组合物的含量为约 1~约 25 重量比份，优选约 2~约 10 重量比份。

做为选择，在有机溶剂中的该氟化聚合物的分散体或者溶液能被使用作为含氟化合物处理组合物。适当的有机溶剂包括醇比如异丙醇、甲氧基丙醇和叔丁醇，酮比如异丁基甲基酮和甲基乙基酮，醚比如异丙醚，酯类比如乙酸乙酯、乙酸丁酯或者甲氧基丙醇乙酸酯，或者(部分)氟化溶剂比如 HCFC-141b、HFC-4310 mee 和氟代烃比如 HFE-7100 或者 HFE-7200，可以从 3M 公司获得。

该含氟化合物组合物可包含另外的添加剂，比如缓冲剂、赋予防火或者抗静电性的试剂、杀真菌剂的试剂、荧光增白剂、多价螯合剂、无机盐和膨胀剂以促进渗透。在一个特定实施方式中，该含氟化合物组合物可包含另外一种非氟化有机化合物，其中该非氟化有机化合物能够改进，相对于没有该非氟化有机化合物的含氟化合物组合物，在纤维底物上含氟化合物组合物可实现的斥油性或者疏水性，或者该排斥性能的一种或者两种的持久性。这样的非氟化有机化合物有时称作增链剂。用于该含氟化合物组合物适当的增链剂包括非氟化有机化合物，其具有一个或多个封端异氰酸酯基团、通常所说的封端异氰酸酯化合物或者一种碳二酰亚胺化合物。优选的封端异氰酸酯增链剂是嵌段聚异氰酸酯，在小于 150°C 温度下能够与异氰酸酯活性基团反应，优选在高温经过解封闭该封端剂进行。封端异氰酸酯增链剂可以从异氰酸酯组份与异氰酸酯封端剂反应得到。优选的封端剂包括芳基醇比如酚，内酰胺例如ε-己内酰胺、δ-戊内酰胺、γ-丁内酰胺，脞比如甲醛脞、乙醛脞、甲基乙基酮脞、环己酮脞、苯乙酮脞、二苯甲酮脞、2-丁酮脞或者二乙基乙二醛二脞。另外的适当的封端剂包括亚硫酸氢盐和三唑。

根据本发明的一种特定实施方式，该嵌段聚异氰酸酯可包括聚异氰酸酯例如二或者三异氰酸酯、封端剂和除了该封端剂以外的具有一个或多个异氰酸酯活性基团比如羟基、氨基或者硫醇基的非氟化有机化合物的缩合产物。

该碳二酰亚胺化合物可以是芳香族的或者脂肪族的碳二酰亚胺化合物，可包括聚碳化二亚胺。能被使用的二亚胺碳描述在，例如，US 4,668,726、US 4,215,205、US 4,024,178、US 3,896,251、WO 93/22282、US 5,132,028、US 5,817,249、US 4,977,219、US 4,587,301、US 4,487,964、US 3,755,242 和 US 3,450,562。用于本发明特别适当的碳二酰亚胺包括相当于如下通式的那些：



其中, u 的值为 1~20, 通常为 1 或者 2, R^1 和 R^2 每一个独立地代表烃基团, 特别是直链的、支链或者环状的脂族基, 优选具有 6~18 个碳原子, R^3 代表二价直链的、支链或者环状的脂族基。

5 该脂肪族的碳二酰亚胺增链剂可以是借助于脂肪族的二异氰酸盐与作为链终止剂的脂肪族的单异氰酸酯, 在 130~170°C 在二乙氧磷酰硫胆碱氧化物或者其它适当的碳二酰亚胺形成催化剂存在下进行反应 1-步方法合成的。优选, 该反应是在没有溶剂的及惰性气氛下进行, 但是高沸点非反应性溶剂比如甲基异丁基酮可以加入作为稀释剂。摩
10 尔比二异氰酸酯与单异氰酸酯的摩尔比可以从 0.5~10, 优选 1~5 改变。

 用于制备该碳二酰亚胺化合物的脂肪族的二异氰酸盐的例子包括异氟尔酮二异氰酸酯、二聚物二酸二异氰酸酯、4,4'-双环己基二异氰
15 酸酯。单异氰酸酯的例子是 n-异氰酸丁酯和十八烷基异氰酸酯。适当的碳二酰亚胺形成催化剂的代表性的例子描述在, 例如, US 2,941,988、US 3,862,989 和 US 3,896,251。例子包括 1-乙基-3-二乙氧磷酰硫胆碱、1-乙基-3-甲基-3-二乙氧磷酰硫胆碱-1-氧化物、3-甲基-1-苯基-3-二乙氧磷酰硫胆碱-1-氧化物和双环萜烯烷基或者烃基芳基磷氧化物。
20 催化剂特定的使用量取决于该催化剂的反应性和使用的异氰酸酯。每 100g 二异氰酸酯 0.2~5 份的催化剂浓度是适当的。

 在可选择的方法中, 该脂肪族的二异氰酸盐可以首先与单官能醇、胺或者硫醇起反应, 随后在第二步骤中形成碳二酰亚胺。

25 该含氟化合物组合物可也包含另外的除了该氟化聚合物以外的含氟化合物化合物。例如, 该含氟化合物组合物可包含基于或者来源于全氟脂肪族化合物的含氟化合物化合物。然而, 在该含氟化合物组合物中包括这样的化合物不是必要的。此外, 如果全氟脂肪族基化合物
30 被包含于该组合物中, 它们优选是基于短链全氟脂肪族并具有不超过 5

或者 6 个碳原子比如含有 C_4F_9 -基团化合物的化合物。

5 在本发明的一个优选实施方式中，该含氟化合物组合物没有或者基本上没有分子量小于 750g/mol 和/或超过 5 或者 6 个碳的全氟脂肪族基团的全氟聚醚部分。就术语“全氟脂肪族基团”来说，是指由碳和氟组成而不包括该全氟聚醚部分的全氟端基。就术语“基本上没有”来说，是指特定全氟聚醚部分的含量，基于该组合物中全氟聚醚部分的总重量，不超过 10wt%，优选不超过 5wt%，最优选不超过 1wt%，而且该特定全氟脂肪族基团，基于在该组合物中全氟脂肪族基团的总重量，超过 5 或者 6 个碳的含量不超过 10wt%，优选不超过 5wt%，最优选不超过 1wt%。没有或者基本上没有这些部分或者基团的组合物是优选的，因为它们具有有益的环境特性。

15 为了实现纤维底物的处理，该纤维底物与含氟化合物组合物接触。例如，将该底物浸没在该含氟化合物处理组合物中。然后该处理的底物移动通过浆/滚子以除去过量的含氟化合物组合物并干燥。该处理的底物可以在在室温下通过将其置于空气中干燥，做为选择或者另外经热处理例如在烘箱中进行干燥。热处理通常在温度约 50°C~约 190°C 之间进行，取决于使用的具体的体系或者施加方法。通常，温度为约 120°C~170°C，特别为约 150°C~约 170°C，进行 20 秒~10 分钟，优选 3~5 分钟是适当的。做为选择，该化学组合物可以通过在纤维底物上喷雾该组合物施加。

25 发现利用本发明的含氟化合物组合物可以在该纤维底物实现良好到优异的斥油和/或斥水性能。况且,这些性能在不使该纤维底物经热处理的情况下可以实现，即，在施加该组合物后一经风干即可实现该性能。此外，观察到该排斥性性能是持久的，即，甚至在几个洗涤或者干洗周期之后，可以基本上保持该排斥性性能。而且在许多情况下该组合物没有负面影响该纤维底物柔软手感，或者甚至改善了该纤维底物的柔软手感。

30

这样选择施加到该纤维底物的该处理组合物的量，以使充分的高质量的希望性能被赋予该底物表面，优选基本上不影响该处理底物的外观。通常的量是这样的以致于在该处理的纤维底物上的该含氟聚合物得到的量，基于该纤维底物重量为 0.05wt%~3wt%，优选为 0.2wt%~1wt%。可以经验为根据地确定足以给与希望性能的量，可以根据需要或者希望增加。根据一个具体的优选实施方式，利用组合物在一定的条件下进行处理，以使分子量小于 750g/mol 的全氟聚醚基团和/或超过 6 个碳原子的全氟脂肪族基团的总量，该纤维底物重量不超过 0.1%，优选不超过 0.05wt%。

可以用该含氟化合物组合物处理的纤维底物具体的包括纺织品或者地毯。该纤维底物可基于合成纤维例如聚酯、聚酰胺和聚丙烯酸酯纤维或者天然纤维例如纤维素纤维以及其混合物。该纤维底物可以是编织以及非编织底物。

参考以下例子进一步地说明本发明，而并非意欲限制本发明。所有份和百分数是以重量计算，除非另有说明。

20 实施例

制剂和处理方法:

配制的处理浴包含确定量的该含氟化合物聚合物。通过垫充对试验底物施加处理以提供如实施例中表明的浓度(基于织物重量，表示为 SOF(织物上的固体))。样品在环境温度下空气干燥 24-48 小时，随后在 21°C、50%相对湿度下放置 2 小时处理(空气固化)。做为选择，样品可在 1.5 分钟内 160°C 下干燥并固化，或者在 150°C 下 10 分钟内，如实施例中所表明。

在干燥和热固化之后，测试底物的排斥性性能。

30

被用来评价本发明处理的底物可以在市场上可买到，列于如下：

- IND: “进口 Nexday 斜纹织物”，100%环锭纺的棉，染色未整理的，从 Avondale mills in Graniteville SC, USA 得到；
- SHIPP: “Super Hippagator”，100%环/OE 棉纱，染色未整理的，
5 从 Avondale mills in Graniteville SC, USA 得到；
- PES/CO(2681.4):聚酯/棉 65/35 织物，类型 no.2681.4，可以从 Utxebel N.V., Ronse, Belgium 获得；
- PAμ(7819.4):100 聚酰胺微纤维，类型 no.7819.4，可以从 Sofinal, Belgium 获得；
- 10 · Co(1511.1):100%棉:漂白、丝光棉府绸，类型 no.1511.1,可以从 Utxebel N.V., Ronse, Belgium 获得；和
- PESp(6145.3):100% 聚酯微纤维，类型 no.6145.3，可以从 Sofinal, Belgium 获得。

- 15 显示于实施例和对比例中的各自的斥水和斥油性数据基于以下测量方法和评价标准：

喷雾等级(SR)

- 20 处理底物的喷雾等级是表示该处理底物对侵入该处理底物水的动态排斥性。利用发表在纺织品化学家和着色师协会(AATCC)的 1985 技术手册年鉴的标准试验方法 22 测定排斥性，表示为试验底物的“喷雾等级”。通过从 15 厘米的高度将 250ml 水喷雾在该底物上得到喷雾等级。润湿图样目视评定：使用 0~100 等级，其中 0 意味着完成润湿，100 意味着根本没有润湿。

25

斥水性试验 (WR)

- 30 使用一系列水-异丙醇试验液体测定底物的斥水性(WR)，表示为术语该处理底物的“WR”等级。该 WR 等级对应于，在 10 秒接触之后没有穿透或者润湿该底物的试验液体的最大穿透。底物被 100%水(0%异丙醇)、最小穿透的试验液体所穿透，设定等级为 0；耐 100%水

的底物设定等级为 W，耐 100%异丙醇(0%水)、穿透最大的试验液体的底物设定等级为 10。其它的中间等级通过用异丙醇百分数除以 10 计算，例如，一种耐 70%/30%异丙醇/水混合物处理的底物，但没有达到 80%/20%混合物，设定为等级 7。

5

斥油性(OR)

利用美国纺织品化学家和着色师协会(AATCC)标准试验方法 No.118-1983 测定底物的斥油性，该试验基于改变表面张力处理底物的耐油渗透性。处理底物仅耐 Nujol 矿物油(最小穿透的试验油)，设定等级为 1，而处理底物耐庚烷(最大穿透的试验液体)设定等级为 8。其它的中间值通过利用其它的纯油或者油的混合物确定，如以下表所示。

标准试验液体

| AATCC 斥油性等级数 | 组合物 |
|-----------------|--------------------|
| 1 | Nujol® |
| 2 | Nujol®/n-十六烷 65/35 |
| 3 | n-十六烷 |
| 4 | n-十四烷 |
| 5 | n-十二烷 |
| 6 | n-癸烷 |
| 7 | n-辛烷 |
| 8 | n-庚烷 |

15

词汇

| 描述词 | 结构/通式 | 可利用性 |
|--------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| AIBN | 偶氮二异丁腈 | Sigma-Aldrich Milwaukee WI |
| DBTDL | 二丁基锡二月桂酸酯 | Sigma-Aldrich |
| DMAEMA | 二甲基氨基 甲基丙烯酸 乙酯 | Sigma-Aldrich |
| Ethoquad™ 18/25 | 甲基聚氧化乙烯 (15) 十 八烷基铵氯化物 | Akzo, Arnhem Netherlands |
| FZ-800 | HEMA/IPDI/MEKO (1/1/1) 的缩合产物 | |
| HEMA | 羟乙基甲基丙烯酸酯 | Sigma-Aldrich |
| HFE-7100 | 全氟丁基醚 | 3M St Paul, 确 MN |
| IPDI | 异佛尔酮 二异氰酸酯 | Merck KgaA Germany |
| MEHQ | 对苯二酚一甲基醚 | |
| MEK | 甲基乙基酮 | Sigma-Aldrich |
| ODMA | 十八烷基甲基丙烯酸酯 | Sigma-Aldrich |
| VCl ₂ | 亚乙烯基氯化物 | Sigma-Aldrich |
| V-59 | 2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈) | Wako |

(HFPO)_k-alc: HFPO 低聚物醇,

5 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-(CF(CF}_3\text{)CF}_2\text{O)}_n\text{CF(CF}_3\text{)CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 由具有不同链长的低聚物组成。附标 k 和 n 表示重复 HFPO 单元的数学平均数, 而且 $k=n+2$ 。含有分子量小于 750g/mol 氟化聚醚基团的低聚醇的百分比, 对于(HFPO)_{11.5}-醇为 3.2%, 对于(HFPO)_{8.8}-醇为 5.7%。

(HFPO)_k-甲基丙烯酸酯:

10

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-}$

$(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})=\text{CH}_2$, k 和 n 表示低聚度, $k=n+2$

所有的份、比例、百分数等等在下文实施例中以重量计, 除非另外注明。

5

含氟化合物大分子单体的合成

1、HFPO-低聚物醇的合成((HFPO)_k-醇)

HFPO-低聚物醇

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-(CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 表示为
10 (HFPO)_k-alc, 根据合成(HFPO)₈₈-alc 的方法制备。

1 升 3-颈反应烧瓶安装有搅拌器、冷凝器、滴液漏斗、加热套和温度计。烧瓶中加入 1000g $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-(CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{6.8}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$ 。将混合物加热到 40°C, 通过滴液漏斗在 30 分钟内加入 43.4g 乙醇胺。该反应混合物在 65°C 保持 3 小时。傅里叶转换红外光谱分析表明完全转化。最终产品如下提纯: 加入 500ml 乙酸乙酯, 200ml HCL(1N)洗涤该有机溶液, 随后用 200ml 盐水洗涤二次。用 MgSO_4 干燥有机相。使用布基旋转蒸发仪用喷水真空蒸发乙酸乙酯。使用油泵真空(<1mbar)在 50°C 下干燥产物 5 小时。一种可选择的提纯步骤包括使用布基旋转蒸发仪(达到 75°C=<100mm Hg)通过水喷真空蒸发在反应中形成的甲醇。剩余甲醇进一步地用油泵真空(达到 80°C,=<10mbar)除去。

得到的 HFPO-低聚物醇(HFPO)₈₈-alc 是黄色油, 具有中等粘度。通过 NMR 证实了该结构。根据相同的方法制备 HFPO-低聚物醇 (HFPO)_{11.5}-alc。

25

2. 合成(HFPO)_k-甲基丙烯酸酯

(HFPO)_{11.5}-甲基丙烯酸酯

从对应的 Mw 为 1926 的 (HFPO)_{11.5}-alc $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-}$

30

(CF(CF₃)CF₂O)_{9,5}CF(CF₃)CONHCH₂CH₂OH 出发制备 CF₃CF₂CF₂-O-(CF(CF₃)CF₂O)_{9,5}CF(CF₃)CONHCH₂CH₂O₂CC(Me)=CH₂。

5 将 725.2g (HFPO)_{11,5}-alc 置于配备有冷凝器、搅拌器、氮气进口和温度控制计的 2 升三颈圆底烧瓶中。加入 64.4g 甲基丙烯酸酐和 280ml HFE 7100。搅拌该混合物直到试剂分解。加入 1g 浓硫酸。注意到反应放热。放热消退后在室温下反应搅拌过夜。加入 1000ml DI 水。振荡该混合物。在使该乳剂分离过夜之后,分离该有机相,在减压下除去溶剂。IR 分析和气相色谱法证实形成了甲基丙烯酸酯。

10

根据相同的方法从对应的(HFPO)_{8,8}-醇开始制备(HFPO)_{8,8}-甲基丙烯酸酯。

3. 合成(HFPO)_{8,8}-alc/IPDI/HEMA

15

在配备有冷凝器、搅拌器、滴液漏斗、温度控制和氮气进口的 250ml 3-颈反应烧瓶中加入 11.1 克 IPDI。75.3g (HFPO)_{8,8}-醇、23mg Sn(碘苯腈辛酸酯)₂、14mg 吩噻嗪和 14 毫克 MEHQ 在干燥的丙酮中的溶液,通过滴液漏斗在 1hr 内加入,同时在 55°C 加热。反应在 55°C 继续 4hrs,随后通过滴液漏斗在 3hrs 内加入 7.8g HEMA。继续反应过夜得到清澈带黄色的 75%水溶液。经 FT-IR 红外吸收光谱 NCO 吸收的消失证实反应完成。

20

4. 合成含氟化合物大分子单体(共)聚合物 FM-1 到 FM-4

25

在 100ml 聚合瓶子中加入表中表明量的 75%含氟化合物 (HFPO)_{8,8}-alc/IPDI/HEMA 水溶液、共聚用单体和乙酸乙酯,随后加入 0.15g V-59 引发剂。使用水喷真空使聚合瓶子脱气,用氮保护气氛吹扫并密封。要制备入 FM-3 和 FM-4,脱气和用氮气吹扫后加入 VC1₂。在 Launder-o-meter 中在 75°C 下聚合过夜。然后加入另外的 0.075g V-59 继续反应 6hrs。所有的实施例得到半粘性聚合物溶液。

30

| 聚合物 | g (HFPO) _{8.8} - alc/IPDI/HEMA | g ODMA | g VC1 ₂ | g FZ800 (在乙酸乙 烯酯中 75%) | g 乙酸乙 烯酯 |
|------|---|--------|--------------------|---------------------------------|-------------|
| FM-1 | 20 | / | / | / | 17.5 |
| FM-2 | 13 | 5.25 | / | / | 19.3 |
| FM-3 | 13 | 3 | 2.25 | / | 19.3 |
| FM-4 | 13 | 2.6 | 2.25 | 0.6 | 19.3 |

为乳化，该大分子单体聚合物溶液加热到 65°C，加到 36.75g 去离子水中 0.75g Ethoquad™ 18/25 的溶液中，同时搅拌。使用布兰松 450 超声波仪该预混合物经超声处理 2 分钟。利用水喷射真空在 55°C 下用 Buchi 旋转蒸发仪除去乙酸乙酯和丙酮。所有实施例得到乳状分散体。

5. 合成 HFPO 大分子单体 FM-5

25.0 克 CF₃CF₂CF₂-O-(CF(CF₃)CF₂O)_{9.5}CF(CF₃)CONHCH₂CH₂O₂CC(Me)=CH₂、4.4 克 N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯、29.4 克 HFE 7100、0.3 克 AIBN 和 0.05 克叔-十二烷基硫醇在 250ml 三颈圆底烧瓶中化合。用氮气吹扫该混合物。在氮气下加热反应到 65°C 并搅拌过夜。加入 1.7 克乙酸反应搅拌进行 15 分钟。缓慢加入 7.0 克 30% 含水的 Ethoquad™ 18/25 在 89.6 克 DI 水中的溶液，保持该温度 ≥ 60°C。用超声波均质机乳化该混合物。然后通过 50°C 减压下蒸馏除去 HFE 7100。

表 1:含氟化合物大分子单体聚合物的组合物

| FM | 组分 | 比例 |
|------|---|---------|
| FM-1 | FM-1 (HFPO) _{8.8} -alc 的均聚物 | |
| FM-2 | [(HFPO) _{8.8} -alc/IPDI/HEMA]/ODMA | 1/1 |
| FM-3 | [(HFPO) _{8.8} -alc/IPDI/HEMA]/ODMA/VC1 ₂ | 1/1/1 |
| FM-4 | [(HFPO) _{8.8} -alc/IPDI/HEMA]/ODMA/FZ-800/VC1 ₂ | 1/1/1/1 |
| FM-5 | (HFPO) _{11.5} -甲基丙烯酸酯/DMAEMA:HOAC | 1/1 |

实施例 1~4

在实施例 1~4 中，用如在表 2 中表明的含氟化合物大分子单体聚合物组合物处理不同的底物以得到 0.3%SO_F。处理之后，在 1.5 分钟内 160°C 下干燥该织物。测试处理底物的油水排斥性。结果总结在表中。

5

表 2：用含氟化合物大分子单体处理的底物

| 试验号 | FM | 初始 PES _μ | | | 初始 PA _μ | | | 初始 PES/Co | | | 初始 Co |
|-----|------|---------------------|----|----|--------------------|-----|----|-----------|----|----|-------|
| | | OR | WR | SR | OR | WR | SR | OR | WR | SR | OR |
| 1 | FM-1 | 2 | 1 | 70 | 3.5 | 1 | 50 | 3.5 | 1 | 0 | 4 |
| 2 | FM-2 | 1.5 | 1 | 70 | 4.5 | 2 | 60 | 4 | 0 | 0 | 3 |
| 3 | FM-3 | 2 | 1 | 70 | 4 | 2 | 50 | 4 | 0 | 0 | 2.5 |
| 4 | FM-4 | 2 | 1 | 70 | 4 | 1.5 | 60 | 3.5 | 1 | 50 | 2.5 |

用不同的含氟化合物聚醚大分子单体聚合物处理的底物具有特别良好的斥油性。

10

实施例 5~7

在实施例 5~7 中，用含氟化合物大分子单体聚合物 FM-5 处理棉底物，以得到如表 3 表明的%SO_F。处理之后，在室温下干燥一套样品 24-48 小时，第二套在 150°C 下固化 10 分钟。测试处理底物的油水排斥性。结果总结在表 3 中。

15

表 3:用丙烯酸类聚合物处理的底物

| 试验 | %SO _F | Shipp (空气干燥) | | Shipp (固化) | | IND (空气干燥) | | IND (固化) | |
|----|------------------|--------------|----|------------|----|------------|----|----------|----|
| | | OR | SR | OR | SR | OR | SR | OR | SR |
| 5 | 0.2 | 4 | 0 | 4 | 0 | 4 | 0 | 4 | 0 |
| 6 | 0.5 | 4 | 50 | 4 | 60 | 4.5 | 60 | 4 | 50 |
| 7 | 7 | 5 | 50 | 5 | 70 | 5 | 50 | 5 | 70 |

20

得到具有良好斥油性的棉底物，甚至在空气干燥条件处理后。