

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)
C08K 18/50 (2006.01)

※申請案號：97145378

C08K 18/38 (2006.01)

※申請日期：97.11.24

※IPC 分類：C08K 18/12 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08K 3/2 (2006.01)

氟聚合物組合物及經處理之基材

C08K 9/06 (2006.01)

C09K 3/18 (2006.01)

FLUOROPOLYMER COMPOSITIONS AND TREATED SUBSTRATES

二、申請人：(共 1 人)

D06M 15/506 (2006.01)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MECONNAHEY, MIRIAM D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號

1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 傑洛德 歐朗 布朗
BROWN, GERALD ORONDE
2. 艾克斯爾 漢斯-喬清 賀羅格
HERZOG, AXEL HANS-JOACHIM
3. 提摩西 愛德華 霍普金斯
HOPKINS, TIMOTHY EDWARD

國 籍：(中文/英文)

1. 加拿大 CANADA
2. 德國 GERMANY
3. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年12月06日；61/005,661
2. 美國；2008年11月11日；12/268,766

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於含有未氟化顆粒之氟聚合物為基材提供拒油性、拒水性及防污性的用途。

【先前技術】

吾人已習知可用作處理劑以為基材提供表面效應之各種氟化聚合物組合物。表面效應包括拒斥性、防污性、去污性、防沾污性及去沾污性及其他效應，其尤其可用於纖維性基材及諸如硬表面等其他基材。多數此類處理劑係氟化聚合物或共聚物。

可用作處理劑以賦予基材拒斥性之大部分市售氟化聚合物之全氟烷基鏈中大多含有多於8個碳原子以提供期望特性。Honda 等人 (Macromolecules (2005), 38(13), 5699-5705) 教示對於具有多於8個碳原子之全氟烷基鏈而言全氟烷基鏈之取向保持平行構型，而對於具有較少碳之該等氟烷基鏈而言會發生重取向。因此，由於在最外層表面上沒有高度有序之全氟烷基鏈，具有6個或更少碳之較短氟烷基傳統上未成功地商業用於賦予基材表面效應。

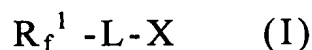
美國專利申請案第2005/0095933號揭示藉由將拒斥性組份、防沾污組份、去沾污組份及顆粒組合形成之用於處理紡織品之組合物。多種市售氟化聚合物可用作拒斥性組份且顆粒為無機氧化物或鹼金屬鹽。將氟化聚合物及顆粒分別添加至溶液中，且因此代表聚合物與顆粒之混合物，將其施加至欲處理之基材上。

消耗氟化聚合物決定了在處理基材以提供表面效應時須以較低量使用。然而，藉由使用含有具有6個碳或更少之較短鏈全氟烷基之聚合物來降低氟的量在商業上未獲得成功。因此，需要用於處理基材之可賦予包括拒水性、拒油性、防污性在內之表面效應、保持性能水準同時使用較少昂貴氟化組份的組合物。本發明提供此一組合物。

【發明內容】

本發明包含可賦予基材表面特性之組合物，該組合物包含至少一種具有至少一個脛鍵之聚胺基甲酸酯聚合物之水性溶液或分散液，其藉由以下製備：

- (i) 使(a)至少一種具有異氰酸酯基之二異氰酸酯、聚異氰酸酯或其混合物與(b)至少一種選自式(I)之氟化化合物反應：



其中

R_f^1 係單價的經部分或全部氟化之具有2個至100個碳原子之直鏈或具支鏈烷基基團；其視情況間雜有1個至50個氧原子；其中碳原子與氧原子之比至少為2:1且無氧原子彼此鍵結；

L係鍵或具有1個至約20個碳原子之直鏈或具支鏈二價連接基團，該連接基團視情況間雜有1個至約4個選自由下列組成之群之雜基團： $-O-$ 、 $-NR-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 及 $-N(R^1)C(O)-$ ，其中R係H或 C_1 至 C_6 烷基，且該連接基團視情況經 CH_2Cl 取代；

X係選自由-OH、-N(R)H及-SH組成之群之異氰酸酯反應性基團，其中R係如上文所定義；及隨後(ii) 與(c)水及(d)以組合物總乾重計為0.05重量%至約2.0重量%之異氰酸酯反應性未氟化微粒組份反應。

本發明進一步包含為基材提供拒水性、拒油性及防污性之方法，該方法包含使該基材與上文所述之本發明組合物接觸。

本發明進一步包含已與上文所述之本發明組合物接觸之基材。

【實施方式】

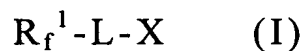
下文中商標以大寫字母命名。

本發明提供用於賦予基材表面效應之組合物，其中氟化聚合物所具有之顆粒在用於形成聚合物之聚合反應期間納入。因此該等顆粒係聚合物化學結構之一部分。該等顆粒之表面上具有反應性官能團，其未氟化，且在聚合期間在溶液型或乳液型氟化聚合物之合成中反應。與不含顆粒之傳統市售處理劑相比或與其中處理劑與顆粒在應用之前於處理浴中物理混合之組合物相比，所得組合物使經處理基材之性能增強及表面效應持久。已發現，將低至0.1重量%之少量顆粒納入至聚合物結構中可有效增強性能。較佳將約0.1重量%至約5重量%、更佳約0.1重量%至約3重量%、且更佳約0.1重量%至約1重量%之顆粒組份納入至聚合物中。本發明容許使用較低量之傳統處理劑或使用含有具有少於8個碳原子之較短全氟烷基鏈的處理劑(且因此含有較

少氟)而絲毫不會降低性能。

本發明組合物係藉由以下製備：首先使(a)至少一種具有異氰酸酯基之二異氰酸酯、聚異氰酸酯或其混合物與(b)至少一種氟化化合物反應。隨後使此與(c)水及(d)異氰酸酯反應性未氟化微粒組份反應。所得聚合物係如上文所定義之本發明組合物。

式(I)之氟化化合物可用作製備多種本發明組合物之組份(b)。



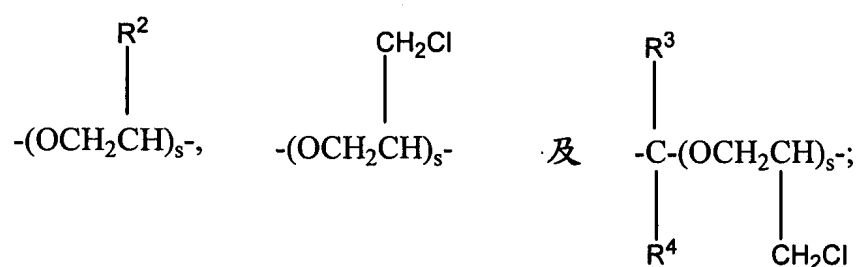
R_f^1 係單價的經部分或全部氟化之具有2個至100個碳原子的直鏈或具支鏈烷基基團；其視情況間雜有1個至50個氧原子；其中碳原子與氧原子之比至少為2:1，且較佳為約2:1至約3:1；且無氧原子彼此鍵結。 R_f^1 中之任一個碳原子皆可具有至多兩個朝向氧之單鍵。L係鍵或具有1個至約20個碳原子之直鏈或具支鏈二價連接基團，該連接基團視情況間雜有1個至約4個選自由下列組成之群之雜基團：
-O-、-NR-、-S-、-SO-、-SO₂-及-N(R)C(O)-，其中R係H或C₁至C₆烷基，且該連接基團視情況經CH₂Cl取代。X係選自由-OH、-N(R)H及-SH組成之群之異氰酸酯反應性基團，其中R係H或C₁至C₆烷基。

該等共聚物組合物需要至少一種式(I) R_f^1-L-X 之氟化化合物作為組份(b)，其中多種基團 R_f^1 、L及X係如上文所定義。

較佳之 R_f^1 基團包括

$F(CF_2)_n$ 、 $F(CF_2)_n(CH_2CF_2)_p$ 、 $F(CF_2)_n(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q]_m$ 、 $F(CF_2)_nO(CF_2)_n$ 、 $F(CF_2)_nOCFHCF_2$ 或 $F(CF_2)_n[OCF_2CF(CF_3)]_p[OCF_2CF_2]_q$ ，其中 n 係 1 至約 6； x 係 1 至約 6；且 p 、 q 及 m 各自獨立為 1 至約 3。

較佳地， L 係鍵或連接基團 $-(L^1)_p-$ ；其中 p 係 1 至 4 之整數，且 L^1 係選自由下列組成之群： $-(C_tH_{2t})-$ ，其中 t 係 1 至 10 之整數；伸苯基；經 C_1 - C_4 烷基取代之伸苯基；氧化乙烯基(ethylene oxide)； R^5 ；及 $(A)_p-R^5$ ；其中 A 係具有 1 個至 6 個碳之二價烷基， p 係如上文所定義，且 R^5 係選自由下列組成之群之二價基團： $-S(CH_2)_u-$ 、

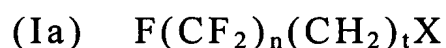


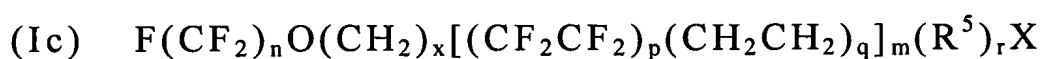
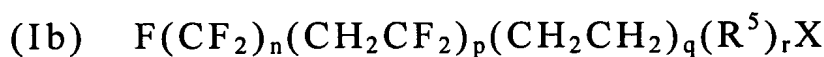
u 係約 2 至約 4 之整數；

s 係 1 至約 50 之整數；且

R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立為氫或含有 1 個至約 6 個碳原子之烷基。更佳地， L 係鍵； $-(C_tH_{2t})-(R^5)_r-$ ，其中 t 係 1 至 10 之整數且 r 係 0 或 1； $-(R^5)_r-$ ，其中 r 係 1；或 $(OCH_2CH_2)_v$ ，其中 v 係 2 至 4。

較佳地，單體(I)係選自由式(Ia)、(Ib)、(Ic)、(Id)及(Ie)組成之群：





其中

t係1至10之整數；

n係約1至6之整數；

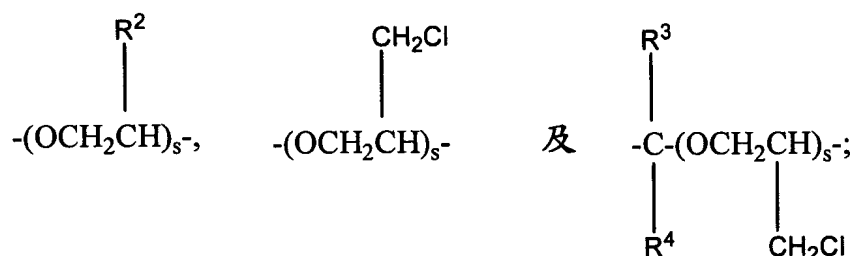
p、q及m各自獨立為1至3之整數；

x係1至6之整數；

r係0或1；

X係OH、N(R)H或SH，其中R係H或C₁至C₆烷基；

R⁵係選自由下列組成之群之二價基團：-S(CH₂)_u-、



u係2至4之整數；

s係1至50之整數；

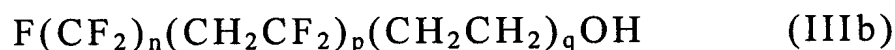
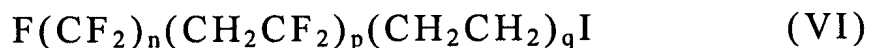
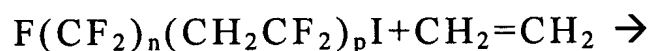
v係2至4之整數；

R²、R³及R⁴各自獨立為氫或含有1個至6個碳原子之烷基。

可用於製備本發明組合物之式(Ia)之氟化化合物可自E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 19898 USA購得。可使用混合物；例如，式

$F(CF_2)_hCH_2CH_2OH$ 之全氟烷基乙醇混合物，其中 h 介於6至約14之間，且主要為6、8及10；或可使用純淨部分，例如，1H,1H,2H,2H-全氟己醇。一個較佳實施例係如下之本發明組合物：其中 R_f^1-L-X 係式(1a)，其中 $X=OH$ ，且 R_f^1 係 C_4 至 C_6 全氟烷基。

可用於製備本發明之各個實施例之式(Ib)之氟化化合物可藉由按照以下方案合成來獲得：

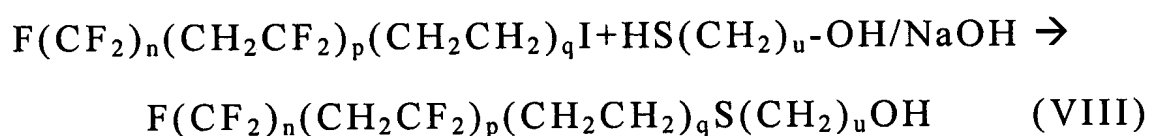


亞乙烯基二氟(VDF)與直鏈或具支鏈全氟烷基碘化物之調聚反應已為熟習此項技術者所熟知並產生結構為 $F(CF_2)_n(CH_2CF_2)_pI$ 之化合物，其中 p 係1至3或更大且 n 係1至6。例如，參見Balague等人，"Synthesis of Fluorinated telomers，第1部分，Telomerization of vinylidene fluoride with perfluoroalkyl iodides"，J. Fluor Chem. (1995), 70(2), 215-23。特定調聚物碘化物(V)係藉由分餾來分離。可藉由闡述於美國專利第3,979,469號(Ciba-Geigy, 1976)中之程序用乙烯處理調聚物碘化物(V)以提供其中 q 係1至3或更大之調聚物乙烯碘化物(VI)。可按照揭示於WO 95/11877中之程序將調聚物乙烯碘化物(VI)用發煙硫酸處理並水解以提供對應調聚物醇(VII)。可在高壓下用過量乙烯獲得調聚

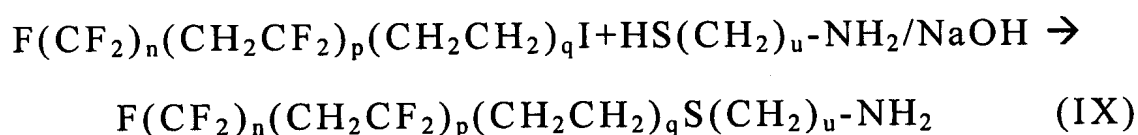
物乙烯碘化物(VI)之較高同系物($q=2, 3$)。

可按照闡述於 J. Fluorine Chemistry, 104, 2 173-183 (2000)中之程序用多種試劑處理調聚物乙烯碘化物(VI)以提供對應硫醇。一個實例係調聚物乙烯碘化物(VI)與硫代乙酸鈉反應，隨後水解。

可按照以下方案(其中 p 係 1 至 3， q 係 1 至 3，且 u 係 2 至 4)用 ω -巰基-1-鏈烷醇處理調聚物乙烯碘化物(VI)以提供式(VIII)化合物：

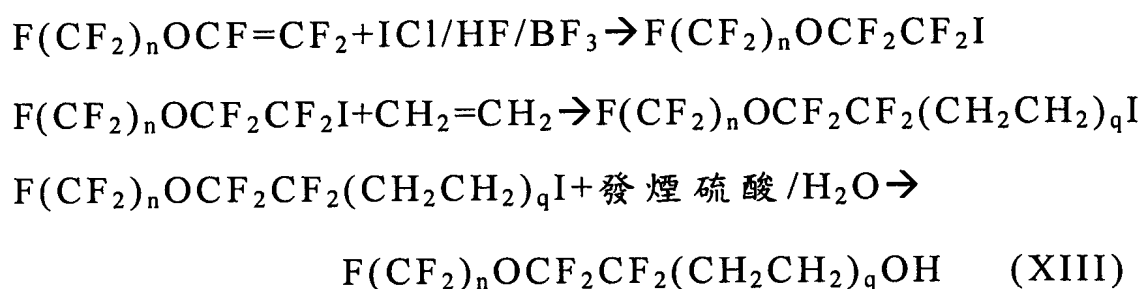


可按照以下方案(其中 n 係 1 至 6， p 係 1 至 3， q 係 1 至 3，且 u 係 2 至 4)用 ω -巰基-1-烷基胺處理調聚物乙烯碘化物(VI)以提供式(IX)化合物：



用於實施本發明之較佳之式(VIII)及(IX)化合物係其中 p 及 q 各為 1 且 u 係 2 至 4 者。

用於製備本發明組合物之式(Ic)之氟醇(其中 X 係 OH)可藉由以下一系列反應(其中 n 係 1 至 6，且 q 係 1 至 3)獲得：



起始全氟烷基醚碘化物係藉由闡述於美國專利第

5,481,028 號(以引用方式併入本文中)實例 8 中之程序製得，該專利揭示自全氟-正-丙基乙烯基醚製備式(XI)化合物。

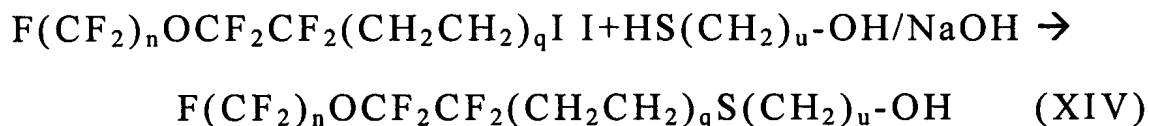
在上文第二反應中，在高溫及高壓下使全氟烷基醚碘化物(XI)與過量乙烯反應。儘管乙烯加成可以熱方法實施，但較佳使用適宜觸媒。較佳地，觸媒係諸如過氧化苯甲醯、過氧化異丁醯、過氧化丙醯或過氧化乙醯等過氧化物觸媒。更佳地，過氧化物觸媒係過氧化苯甲醯。反應溫度沒有限制，但介於 110°C 至 130°C 之間之溫度較佳。反應時間隨觸媒及反應條件會有所變化，但一般而言 24 小時足夠。產物可藉由能夠將未反應之起始材料與最終產物分開之任何手段來純化，但蒸餾較佳。使用約 2.7 mol 乙烯/莫耳全氟烷基醚碘化物、110°C 溫度及自生壓力、24 小時反應時間及藉由蒸餾來純化產物可獲得高達理論值之 80% 的令人滿意產率。

按照揭示於 WO 95/11877 中之程序用發煙硫酸處理全氟烷基醚乙烯碘化物(XII)並水解以提供對應醇(XIII)。或者，將全氟烷基醚乙基碘化物用 N-甲基甲醯胺處理，隨後實施乙醇/酸水解。約 130°C 至 160°C 之溫度較佳。可在高壓下用過量乙烯獲得調聚物乙烯碘化物(XII)之較高同系物($q=2, 3$)。

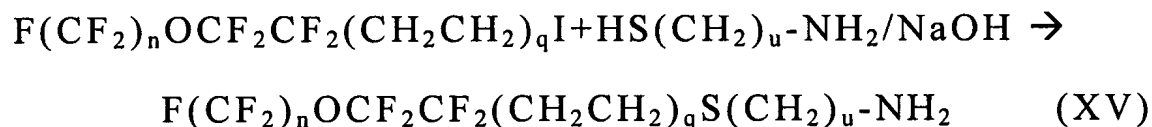
可按照闡述於 J. Fluorine Chemistry, 104, 2 173-183 (2000)中之程序用多種試劑處理調聚物乙烯碘化物以提供對應硫醇。一個實例係調聚物乙烯碘化物(XII)與硫代乙酸

鈉反應，隨後水解。

可按照以下方案(其中 n 係 1 至 6，q 係 1 至 3，且 u 係 2 至 4) 用 ω -巰基-1-鏈烷醇處理調聚物乙烯碘化物(XII)以提供式(XIV)化合物：

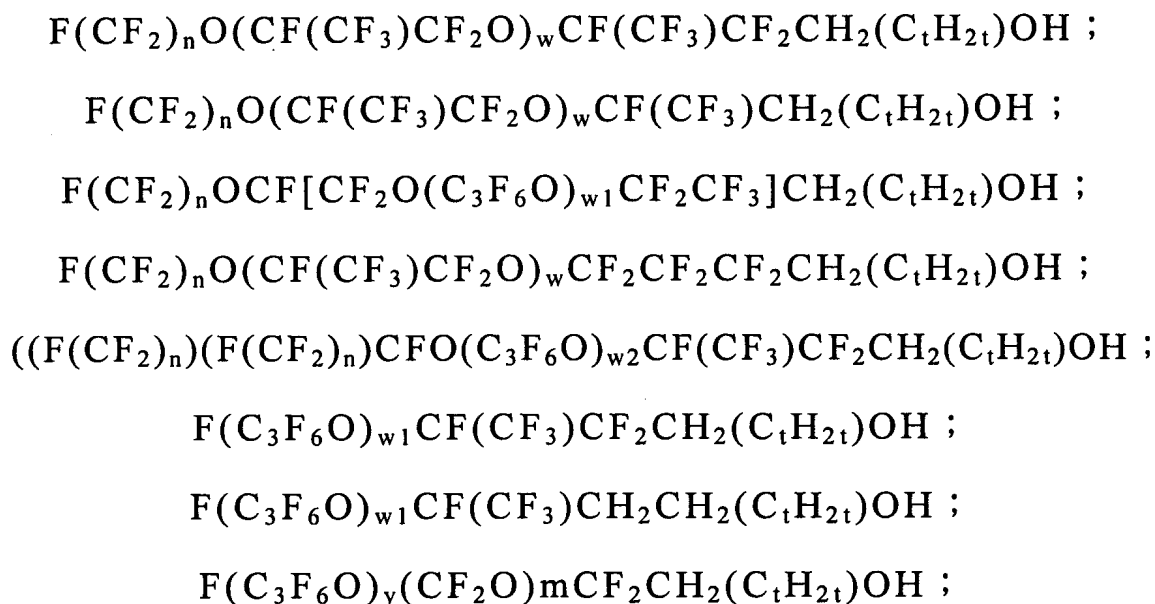


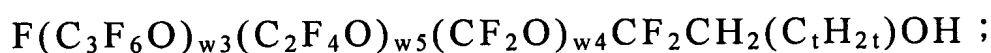
可按照以下方案(其中 n 係 1 至 6，q 係 1 至 3，且 u 係 2 至 4) 用 ω -巰基-1-烷基胺處理調聚物乙烯碘化物(VIII)以提供式(XV)化合物：



用於實施本發明之較佳之式(XIV)及(XV)化合物係其中 q 係 1 且 u 係 2 至 4 者。

多種式(1d)之氟醇可用於製備本發明組合物。一個實施例係其中式(Id)之氟化化合物係選自由下列組成之群之組合物：

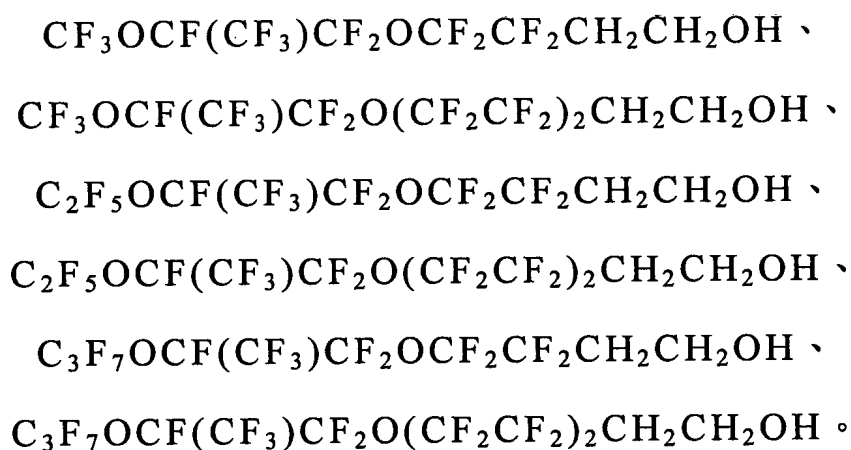




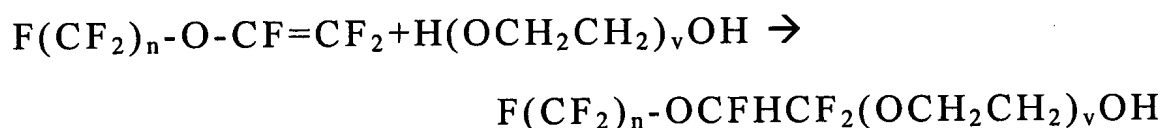
其中

t 係1至10之整數； w 、 $w1$ 、 $w2$ 、 $w3$ 、 $w4$ 及 $w5$ 獨立為2至約25之整數；且 $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$ 呈直鏈或具支鏈。可用於本發明之式(Id)(其中 X 係OH)之全氟聚醚烷基醇之平均分子量為約350至約5000，較佳為約1000至約2000，且更佳為約1500至約2000。美國專利第6,653,511號(以引用方式併入本文中)揭示可用於製備式(1d)(其中 X 係OH)之醇之合成方法。

以下係可用於製備本發明組合物之其他較低分子量全氟烷基醚醇：



用於製備本發明組合物之式(Ie)(其中 X 係OH)之氟醇可自以下反應獲得：



其中

n 係2至約6，較佳為2至4，更佳為4；且

v 係2至約4，較佳為2至3，更佳為2。

較佳之式(Ie)化合物係彼等其中 n 係3或4， g 係2，且 v 係2

或3者。

式(Ie)化合物係藉由使全氟烷基乙烯基醚與二元醇在鹼金屬化合物存在下反應來製備。較佳之醚包括彼等其中n係1至6之式 $F(CF_2)_n-O-CF=CF_2$ 之醚。較佳之二元醇包括二乙二醇。使用約1至約15 mol/mol醚、較佳約1至約5 mol/mol醚的二元醇。適宜鹼金屬化合物包括鹼金屬、鹼土金屬、鹼金屬氫氧化物、鹼金屬氫化物或胺基鹼金屬。較佳者係諸如Na、K或Cs等鹼金屬或諸如NaH或KH等鹼金屬氫化物。反應係在約室溫至約120°C、較佳約40°C至約120°C之溫度下實施。反應可在諸如醚或腈等可選溶劑中實施。

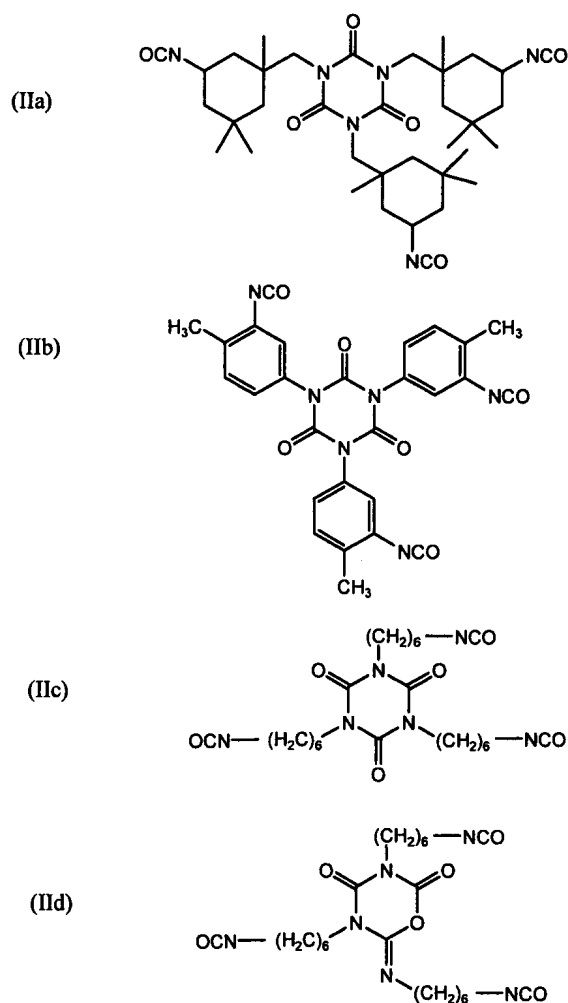
為製備本發明組合物，使式(I)之氟化化合物與聚異氰酸酯反應。聚異氰酸酯反應物會使聚合物之支鏈性質增加。所謂術語"聚異氰酸酯"意指二-及更高之異氰酸酯且該術語包括寡聚物。主要具有兩個或更多個異氰酸酯基之任何聚異氰酸酯或主要具有兩個或更多個異氰酸酯基之聚異氰酸酯的任何異氰酸酯前體皆適用於本發明。例如，六亞甲基二異氰酸酯均聚物適用於本發明且市面有售。已認識到，少量二異氰酸酯可剩餘在具有多個異氰酸酯基之產物中。此之實例係含有少量殘留六亞甲基二異氰酸酯之縮二脲。

亦適宜用作聚異氰酸酯反應物者係衍生自煙二異氰酸酯之異氰尿酸酯三聚體。較佳者係DESMODUR N-3300(基於六亞甲基二異氰酸酯之異氰尿酸酯，其可自Bayer公司，Pittsburgh，PA購得)。可用於本發明目的之其他三異氰酸

酯係彼等藉由使3莫耳甲苯二異氰酸酯與1,1,1-叁-(羥基甲基)乙烷或1,1,1-叁-(羥基甲基)丙烷反應而獲得者。甲苯二異氰酸酯之異氰尿酸酯三聚體及3-異氰酸根合甲基-3,4,4-三甲基環己基異氰酸酯之異氰尿酸酯三聚體係可用於本發明目的之三異氰酸酯的其他實例，與甲烷-叁-(苯基異氰酸酯)一樣。聚異氰酸酯之前體(例如二異氰酸酯)亦適用於在本發明中作為聚異氰酸酯之基質。DESMODUR N-3600、DESMODUR Z-4470及DESMODUR XP 2410(自Bayer公司，Pittsburgh，PA購得)及雙-(4-異氰酸根合環己基)甲烷亦適用於本發明。

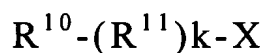
較佳之聚異氰酸酯反應物係含有縮二脲結構之脂肪族及芳香族聚異氰酸酯或含有異氰酸酯之聚二甲基矽氧烷。該等聚異氰酸酯亦可含有脂肪族及芳香族取代基二者。

尤佳用作本文本發明之所有實施例之聚異氰酸酯反應物者係六亞甲基二異氰酸酯均聚物，例如以DESMODUR N-100、DESMODUR N-75及DESMODUR N-3200自Bayer公司，Pittsburgh，PA購得；3-異氰酸根合甲基-3,4,4-三甲基環己基異氰酸酯，例如以DESMODUR I(Bayer公司)購得；雙-(4-異氰酸根合環己基)甲烷，例如以DESMODUR W(Bayer公司)購得及式(IIa)、(IIb)、(IIc)及(IIId)之二異氰酸酯三聚體：



二異氰酸酯三聚體 (IIa-d) 可分別以 (例如) DESMODUR Z4470、DESMODUR IL、DESMODUR N-3300 及 DESMODUR XP2410 自 Bayer 公司購得。

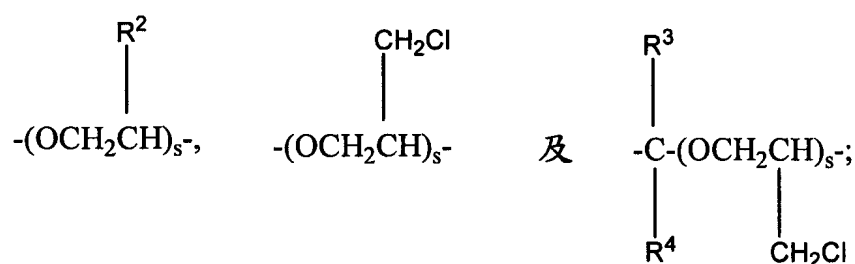
在較佳實施例中，使組份 (a) 異氰酸酯與 (b) 氟化化合物反應之步驟 (i) 進一步包含選自由下式組成之群之 (e) 未氟化有機化合物：



其中

R^{10} 係 C_1 至 C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} ω -烯基基團或 C_1 至 C_{18} ω -烯醯基 (alkenoyl)；

R^{11} 係選自由下列組成之群：



其中

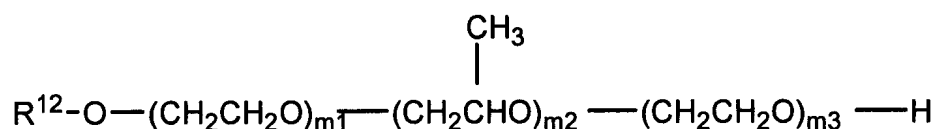
R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立為H或 C_1 至 C_6 烷基，且

s係1至50之整數；

k係0或1。

X係選自由-OH、-N(R)H及-SH組成之群之異氰酸酯反應性基團，且R係H或 C_1 - C_6 烷基。較佳地，其中Y係O、S或N(R)之式 $R^{10}-(R^{11})_k-YH$ 之未氟化化合物與約0.1 mol%至約60 mol%之該等異氰酸酯基反應。

在另一較佳實施例中，式 $R^{10}-(R^{11})_k-X-YH$ 之化合物包含親水性水可溶劑化物質，該物質包含至少一種式(III)之羥基封端之聚醚：



式(III)

其中

R^{12} 係單價 C_1 至 C_6 烷基或環烷基基團； $m1$ 係正整數，且 $m2$ 及 $m3$ 各自獨立為正整數或零；該聚醚之重量平均分子量高達約2000。在式(III)中，分別地， $m1$ 及 $m3$ 獨立為重

複氧基伸乙基之平均數，且 m_2 係重複氧基伸丙基之平均數，條件為 m_1 總是正整數，而 m_2 及 m_3 係正整數或零。當 m_2 及 m_3 係零時，式(III)表示氧基伸乙基均聚物。當 m_2 係正整數且 m_3 係零時，式(III)表示氧基伸乙基與氧基伸丙基之嵌段或無規共聚物。當 m_2 及 m_3 係正整數時，式(III)表示三嵌段共聚物，其由 PEG-PPG-PEG (聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二醇) 表示。較佳地，親水性水可溶劑化組份係市售甲氧基聚乙二醇(MPEG's)或其混合物，其平均分子量等於或大於約 200 且最佳介於 350 與 2000 之間。亦市面有售且適用於製備本發明組合物者係所含有之氧基伸乙基及氧基伸丙基之重量比相等且平均分子量大於約 1000 之丁氧基聚氧化烯烴(Union Carbide 公司 50-HB 系列 UCON 流體及潤滑劑)。

在使異氰酸酯與氟化化合物反應後，使產物與水及異氰酸酯反應性未氟化微粒組份反應。本發明組合物中所需要之異氰酸酯反應性未氟化微粒組份可為任何具有諸如羥基、胺基或其混合物等異氰酸酯反應性基團之無機氧化物顆粒。在一個實施例中，異氰酸酯反應性微粒組份包含 Si、Ti、Zn、Mn、Al 及 Zr 之無機氧化物。較佳地，無機氧化物之平均粒徑為約 10 至 500 nm；50 至 500 nm；80 至 400 nm 及 100 至約 300 nm。在另一實施例中，異氰酸酯反應性微粒組份係發煙顆粒。在又一實施例中，異氰酸酯反應性微粒組份係藉由烷氧基矽烷、氯矽烷、金屬烷氧化物或金屬鹵化物水解而製得之膠體顆粒。

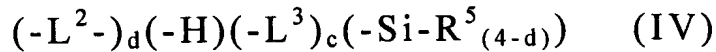
在一個實施例中，無機氧化物至少部分經疏水性基團表面修飾，較佳地，疏水性基團係自無機氧化物與選自由下列組成之群之疏水性表面處理試劑反應獲得：烷基鹵代矽烷，包括 C_1 至 C_{18} 烷基三氯矽烷、 C_1 至 C_{18} 二烷基二氯矽烷、 C_1 至 C_{18} 三烷基氯矽烷；烷基烷氧基矽烷，包括 C_1 至 C_{18} 烷基三甲氧基矽烷、 C_1 至 C_{18} 二烷基二甲氧基矽烷、 C_1 至 C_{18} 三烷基甲氧基矽烷；烷基二矽氮烷，包括六甲基二矽氮烷；聚二烷基矽氧烷，包括聚二甲基矽氧烷；及其混合物。

可用於形成本發明組合物之市售經表面修飾之無機氧化物包括以商品名 AEROSIL、AEROXIDE 及 R 系列自 Evonik Industries, Essen, Germany 購得之發煙二氧化矽；具體而言，可使用 AEROXIDE LE1、LE2 及 LE3。其他市售經表面修飾之無機氧化物包括彼等以商品名 CABOSIL 自 Cabot Corporation, Tuscola, IL 購得者；及自 Wacker Chemie, Munich, Germany 購得之 HDK 顆粒系列。

可用於本發明組合物之膠體顆粒包括膠體氧化鋁，例如，自 Vista Chemical Company, West Creek, NJ 購得之 CATAPAL 及 DISPAL 氧化鋁；膠體二氧化矽懸浮液，例如，自 Nalco Chemical Company, Naperville, IL 購得之 NALCO 二氧化矽。

可用於本發明之至少部分經疏水性基團表面修飾之特定無機氧化物可藉由合成製得。本發明之一個實施例係如下之組合物：其中無機氧化物係經表面修飾之無機氧化物顆

粒，該等無機氧化物顆粒包含獨立選自由Si、Ti、Zn、Zr、Mn、Al及其組合組成之群之M原子的氧化物；至少一種顆粒具有與藉由式(IV)表示之至少一個基團共價鍵結之表面：



其中：

L^2 係與M共價鍵結之氧；且每一 L^3 獨立選自由H、 C_1 - C_2 烷基及OH組成之群；d及c係整數，以使：d大於或等於1，c大於或等於0，且 $d+c=2$ ；

R^5 係含有1個至18個碳原子之直鏈、具支鏈或環狀烷基。

該等顆粒可藉由使無機氧化物與多種烷基矽氧烷、矽氮烷、聚烷基矽氧烷反應來製備。該等反應通常在諸如戊烷、庚烷或異辛烷等烴溶劑中在諸如氮氣等惰性氣氛中於溫度加熱至約50°C至約100°C下實施。數小時後，藉由諸如離心等習用手段將產物分離出來並實施洗滌。所得顆粒具有至少一個與顆粒共價鍵結之氧及經疏水化之聚矽氧及至少一個氮。

本發明組合物係藉由分兩個步驟將微粒組份納入至聚合物之合成中來製得。該等步驟包含i)使(a)至少一種具有異氰酸酯基之二異氰酸酯、聚異氰酸酯或其混合物與選自如上文所定義之式(I)之(b)至少一種氟化化合物反應，及隨後ii)與(c)水及(d)組合物總乾重計為0.05重量%至約2.0重量%之異氰酸酯反應性未氟化微粒組份反應。

首先使至少一種具有異氰酸酯基之二異氰酸酯、聚異氰酸酯或其混合物與至少一種選自式(I)之氟化化合物反應。該反應通常藉由向反應容器中裝入聚異氰酸酯、氟烷基醇、硫醇、胺或其混合物、及視情況式 $R^{10}-(R^{11})_k-YH$ 之未氟化有機化合物來實施。試劑添加順序並不重要。所裝入之聚異氰酸酯及其他反應物之具體重量係基於其當量及反應容器之工作容量而定，並進行調節以使醇、硫醇或胺在第一步驟中被消耗掉。不含與異氰酸酯基反應之基團的適宜無水有機溶劑通常可用作溶劑。酮係較佳之溶劑，且甲基異丁基酮(MIBK)由於方便及易得而尤其佳。攪動裝入物並將溫度調節至約 40°C 至 70°C 。通常隨後添加諸如存於有機溶劑中之鈦螯合物等觸媒，觸媒的量通常佔組合物乾重之約0.01重量%至約1.0重量%，並將溫度升至約 80°C 至 100°C 。實施此初反應，如此小於100%之聚異氰酸酯基反應。在持續數小時後之第二步驟中，添加額外溶劑、水、異氰酸酯反應性微粒組份及視情況連接劑，並容許混合物再反應數小時或直至全部異氰酸酯皆反應。若需要，隨後可將更多水與表面活性劑一起添加，並攪拌直至充分混合。均質化後，可藉由在減壓下蒸發移除有機溶劑，並原樣使用產物聚合物之剩餘水性溶液或分散液或實施進一步處理。

在另一實施例中，與(c)水及(d) 0.05重量%至約2.0重量%之異氰酸酯反應性微粒組份反應之步驟(ii)進一步包含(f)連接劑。可用於形成本發明組合物之連接劑係具有兩個或

更多個澤爾維季諾夫(zerewitinoff)氫原子之有機化合物(Zerevitinov, Th., Quantitative Determination of the Active Hydrogen in Organic Compounds, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1908, 41, 2233-43)。實例包括具有至少兩個能夠與異氰酸酯基反應之官能團的化合物。該等官能團包括羥基、胺基及硫醇基。可用作連接劑之多官能醇之實例包括：在氧基伸烷基中具有2、3或4個碳原子且具有兩個或更多個羥基之聚氧化烯烴，例如聚醚二元醇，例如聚乙二醇、聚乙二醇-聚丙二醇共聚物、及聚四亞甲基二醇；聚酯二元醇，例如，自己二酸或其他脂肪族二元酸聚合獲得之聚酯二元醇、及具有2個至30個碳原子之有機脂肪族二元醇；非聚合多元醇，包括伸烷基二醇及多羥基烷烴(polyhydroxyalkane)，包括1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、3-氯-1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,2-、1,5-及1,6-己二醇、2-乙基-1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、甘油、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、2-乙基-2-(羥基甲基)-1,3-丙二醇、1,2,6-己三醇及異戊四醇。

較佳之連接劑係二胺及聚胺。可用作連接劑之較佳多官能胺包括：胺封端之聚醚，例如，JEFFAMINE D400、JEFFAMINE ED及JEFFAMINE EDR-148(全部皆來自Huntsman化學公司，Salt Lake City，Utah)；脂肪族及環脂族胺，包括胺基乙基六氫吡嗪、2-甲基六氫吡嗪、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基二環己基甲烷、1,4-二胺基環己烷、

1,5-二胺基-3-甲基戊烷、異佛爾酮二胺(isophorone diamine)、乙二胺、二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、三伸乙基五胺、乙醇胺、離胺酸之任何立體異構形式及其鹽、己二胺、及六氫吡嗪肼(hydrazine piperazine)；及芳基脂肪族胺，例如伸二甲苯基二胺及a,a,a',a'-四甲基伸二甲苯基二胺。

可用作連接劑之單-及二-烷醇胺包括：單乙醇胺、單丙醇胺、二乙醇胺、二丙醇胺、及諸如此類。

可將所得組合物用水稀釋、或進一步分散或溶解於選自包含下列溶劑之群之溶劑中：適宜作為溶劑最終施加至基材之簡單醇及酮，下文中稱為"施加溶劑"。

或者，藉由習用方法與表面活性劑製得之水性分散液係藉由移除溶劑(藉由蒸發)及使用彼等熟習此項技術者所習知之乳化或均質化程序來製備。表面活性劑可包括陰離子型、陽離子型、非離子型或摻合物。該等無溶劑乳液較佳使所涉及之可燃性及揮發性有機化合物(VOC)減至最少。

施加至基材之最終產物係產物聚合物之分散液(若為水性)或溶液(若使用非水溶劑)。

較佳之本發明聚合物係其中 R_f 具有4個至6個碳原子， p 及 q 係1且 r 係0者。其他較佳實施例係其中該氟化化合物與約5 mol%至約90 mol%、且更佳約10 mol%至約70 mol%之該等異氰酸酯基反應之聚合物。其他較佳實施例係其中連接基團係二胺或聚胺之聚合物。

熟習此項技術者應瞭解，亦可使用任何或所有上述程序

之許多改變來最佳化反應條件以獲得最大產量、生產率或最佳產物質量。

本發明進一步包含為基材提供拒水性、拒油性及防污性之方法，該方法包含使呈溶液或分散液形式之本發明聚合物與基材接觸。適宜基材包括如下文所定義之纖維性基材。

藉由任何適宜方法使上文所述之本發明組合物之溶液或分散液與基材接觸。該等方法包括但不限於藉由吸淨、泡沫、撓曲-壓軋、壓軋、浸軋、濕潤輥、染缸、絞絲、絞盤、液體注射、溢流、輥、刷子、滾筒、噴霧、浸漬、浸入及諸如此類施加。該組合物亦可藉由使用染缸染色程序、連續染色程序或絲條施加來接觸。

將溶液或分散液原樣或與其他可選紡織品整理劑或表面處理劑組合施加至基材上。該等可選額外組份包括可達成額外表面效應之處理劑或整理劑或經常與該等處理劑或整理劑一起使用之添加劑。此等額外組份包含可提供下列表面效應之化合物或組合物：例如免熨燙、易熨燙、抗收縮、無褶皺、永久定型、防潮、柔軟性、強度、防滑、抗靜電、防毛刺、抗起球、拒沾污、去沾污、拒污、去污、拒水、拒油、去臭、抗菌、防曬、可清洗及類似效應。將一或多種該等處理劑或整理劑在本發明組合物之前、之後或與本發明組合物同時施加至基材上。例如，對於纖維性基材，當處理合成或棉織物時，可能期望使用潤濕劑，例如自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington,

DE購得之ALKANOL 6112。當處理棉或棉混織物時，可使用抗褶皺樹脂，例如自Omnova Solutions, Chester, SC購得之PERMAFRESH EFC。

亦可視情況存在經常與此等處理劑或整理劑一起使用之其他添加劑，例如表面活性劑、pH調節劑、交聯劑、濕潤劑、蠟增量劑、及已為彼等熟習此項技術者所習知之其他添加劑。適宜表面活性劑包括陰離子型、陽離子型、非離子型、N-氧化物及兩性表面活性劑。較佳者係諸如月桂基硫酸鈉等陰離子型表面活性劑，其可以DUPONOL WAQE或SUPRALATE WAQE自Witco公司，Greenwich, CT購得、或以SUPRALATE WAQE自Witco, Houston TX購得。該等添加劑之實例包括加工助劑、發泡劑、潤滑劑、抗沾污劑及諸如此類。該組合物係在製造設備、零售地點(retailer location)、或在安裝及使用之前、或在消費者地點施加。

視情況，將封端異氰酸酯與本發明組合物一起添加(即，以摻合組合物形式)以進一步促進持久性。可用於本發明之適宜封端異氰酸酯之實例係自Ciba Specialty Chemicals(High Point, NJ)購得之HYDROPHOBOL XAN。其他市售封端異氰酸酯亦適用於本文。添加封端異氰酸酯之需求端視該共聚物之特定應用而定。對於大多數目前所預見之應用，不需要該物質存在即可在鏈間達成滿意交聯或與基材之結合。當以摻合異氰酸酯形式添加時，其添加量可高達約20重量%。

視情況，未氟化增量劑組合物亦包括於本申請案組合物中以潛在地進一步提高氟之效力。該等可選額外增量劑聚合物組合物之實例包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或其混合物之煙共聚物。該等共聚物亦可包括亞乙烯基二氯、乙烯基氯、乙酸乙烯酯或其混合物。

對於給定基材之最佳處理端視以下而定：(1)本發明氟化聚合物之特徵，(2)基材表面之特徵，(3)施加至表面之氟化聚合物的量，(4)將氟化聚合物施加至表面上之方法，及許多其他因素。一些氟化聚合物拒斥劑適用於多種不同基材且對油、水及多種其他液體具有拒斥性。其他氟化聚合物拒斥劑在一些基材上呈現優異拒斥性或需要較高裝載量。

本發明進一步包含經上文所述之本發明組合物之溶液或分散液處理的基材。適宜基材包括纖維性基材。該等纖維性基材包括纖維、紗線、織物、織物摻合物、紡織品、非織造物、紙、皮革及地毯。該等係自包括以下之天然或合成纖維製得：棉、纖維素、羊毛、絲、人造絲、耐綸、芳族聚醯胺、醋酸纖維(acetate)、丙烯酸系纖維(acrylic)、黃麻、劍麻、海草、椰子殼纖維、聚醯胺、聚酯、聚烯烴、聚丙烯腈、聚丙烯、聚芳醯胺或其摻合物。所謂"織物摻合物"意指由兩種或更多種類型纖維製成之織物。通常，該等摻合物係至少一種天然纖維與至少一種合成纖維之組合，但亦可包括兩種或更多種天然纖維之摻合物或兩種或更多種合成纖維之摻合物。可對地毯基材進行染色、

加色、印染或不進行染色。地毯基材可經擦洗或未經擦洗。用本發明方法處理以賦予防污及去污特性之尤佳基材包括彼等自聚醯胺纖維(例如耐綸)、棉及聚酯與棉之摻合物製備者,尤其該等基材係用於桌布、服裝、耐洗製服及諸如此類。非織造物基材包括(例如)射流噴網法非織造物,例如自E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE購得之 SONTARA及紡黏型-熔噴-紡黏型非織造物。本發明經處理之基材具有優異的拒水性、拒油性、防污性、去污性、防沾污性及去沾污性中之一或多種。

本發明之組合物及方法可用於為經處理之基材提供優異的拒水性、拒油性及防污性。該等表面特性係使用含有微粒組份及具有約2至約8個碳原子、較佳約2至約6個碳之全氟烷基之聚合物來獲得。已發現,聚合物結構中存在極少量微粒組份使得儘管全氟烷基鏈長度較短亦能夠賦予基材優異的表面效應特性。本發明經處理之基材可用於多種應用及諸如衣服、防護服裝、地毯、家具裝飾品、裝飾用品等產品、及其他用途。上述優異的表面特性有助於保持表面清潔且因此可容許較長時間使用。

材料及測試方法

測試方法

測試方法1-拒水性

依照 AATCC 標準測試方法第 193-2004 號及 TEFLON 全球技術規範及質量控制測試(TEFLON Global Specifications and Quality Control Tests)資訊包中闡述之 DuPont 技術實驗

室方法量測經處理基材之拒水性。該測試測定經處理基材對水性液體潤濕之抵抗力。將幾滴不同表面張力之水-醇混合物置於基材上並目測表面潤濕程度。拒水性等級愈高，經整理基材對於水性物質沾污之抵抗力愈強。拒水性測試液體之組成顯示於表1中。

表1

拒水性測試液體

拒水性級數	組成，Vol.%	
	異丙醇	蒸餾水
1	2	98
2	5	95
3	10	90
4	20	80
5	30	70
6	40	60
7	50	50
8	60	40
9	70	30
10	80	20
11	90	10
12	100	0

測試程序：將三滴測試液體1置於經處理之基材上。10秒後，藉由使用真空抽吸移除液滴。若未觀察到液體滲透或部分吸收(在基材上出現較暗之濕斑點)，則用測試液體2重複測試。用測試液體3及編號漸高之測試液體重複測試，直至觀察到液體滲透(在基材上出現較暗之濕斑點)。

測試結果係編號最高之測試液體不滲透至基材中。較高分值表示拒斥性較強。

測試方法2-拒油性

藉由 AATCC 標準測試方法第 118 號之改進形式來測試經處理樣品之拒油性，如下實施該測試。將如先前所述用聚合物之水性分散液處理之基材在 23℃ 與 20% 相對濕度及 65℃ 與 10% 相對濕度條件下保持最少兩小時。隨後將下表 2 中標明之一系列有機液體逐滴施加至樣品上。開始時使用編號最低之測試液體(拒斥性等級 1)，將一滴(直徑為約 5 mm 或體積為 0.05 mL)置於相距至少 5 mm 之三個位置的每一處。觀察該等液滴 30 秒。在此階段結束時，若該等三滴中之兩滴仍為球形而在該等液滴周圍沒有芯吸，則將三滴編號僅次於最高值的液體置於鄰近位置且同樣觀察 30 秒。繼續該程序直至該等測試液體中之一種使得該等三滴中之兩滴不能保持球形至半球形、或發生潤濕或芯吸。

拒油性等級係在 30 秒內該等三滴中之兩滴保持球形至半球形且沒有芯吸之編號最高之測試液體。通常而言，認為具有 5 或更高等級之經處理樣品係良好至較佳；在某些應用中可使用具有 1 或更高等級之樣品。

表 2

拒油性測試液體

拒油性 級數	測試溶液
1	NUJOL經純化礦物油
2	65/35 NUJOL/正-十六烷(v/v)，在21°C下
3	正-十六烷
4	正-十四烷
5	正-十二烷
6	正-癸烷
7	正-辛烷
8	正-庚烷

註：NUJOL為Plough公司之礦物油商標，該礦物油在38°C下Saybolt黏度為360/390且在15°C下比重為0.880/0.900。

測試方法3 - 加速污染轉筒測試

利用轉筒式磨機(在滾筒上)使合成污漬滾落至地毯樣品上。合成污漬係如AATCC測試方法123-2000(第8部分)中所述製備。如下製備塗覆有污漬之珠粒。將3 g合成污漬及1公升乾淨耐綸樹脂珠粒[SURLYN離聚物樹脂珠粒，直徑為1/8至3/16英吋(0.32至0.48 cm)]置於乾淨的空罐中。SURLYN係乙烯/甲基丙烯酸共聚物，其可自E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DE購得。蓋上罐蓋並用管線膠帶密封並使罐在滾筒上旋轉5 min。自罐中取出塗覆有污漬之珠粒。

如下製備擬插入至轉筒中之地毯樣品。用於該等測試之

全部地毯樣品的大小為8 x 25英吋(20.3 x 63.5 cm)。所有樣品之地毯絨毛皆相同方向佈置。將每一地毯樣品之較短側沿機器方向切割(具有絨頭橫列)。在地毯片之背側上放置強黏著膠帶以使其結合在一起。將地毯樣品置於乾淨的空轉筒式磨機中，使其簇絨朝向轉筒中心。用剛性繩將地毯保持在轉筒式磨機中之適當位置上。將250 cc塗覆有污漬之樹脂珠粒及250 cc滾珠(直徑為5/16英吋，0.79 cm)置於轉筒式磨機中。蓋上轉筒式磨機蓋並用管線膠帶密封。使轉筒在滾筒上以105轉數/分鐘(rpm)轉動2-1/2 min。使滾筒停止並顛倒轉筒式磨機方向。使轉筒在滾筒上以105 rpm再轉動2-1/2分鐘。取出地毯樣品並統一用真空吸塵器打掃以除去過量灰塵。棄除髒污珠粒。

量測測試及對照物品相對於最初未受污染地毯之受污染地毯的 ΔE 色差。每一地毯之色彩量測係在加速污染測試後對地毯實施。對於每一對照及測試樣品，量測地毯之色彩，使樣品受污染，並量測受污染地毯之色彩。 ΔE 係受污染與未受污染樣品色彩之間的差值，以正數表示。使用Minolta Chroma Meter CR-410量測每一物品之色差。在地毯樣品之五個不同區域上獲取色彩讀數，並記錄平均 ΔE 值。每一測試物品之對照地毯與測試物品具有相同色彩及構造。較低 ΔE 表示污染程度較低且拒污性優異。 $\Delta\Delta E$ 表示一個實例與另一實例間之防污性差值。 $\Delta\Delta E$ 為正數表示一個實例之防污性優於另一實例，反之亦然。

材料

如藉由Balague等人，"Synthesis of Fluorinated Telomers，第1部分，Telomerization of Vinylidene Fluoride with Perfluoroalkyl Iodides"，J. Fluorine Chem. (1995), 70(2), 215-23中所述藉由使全氟碘代丁烷(自E. I. du Pont de Nemours and Company，Wilmington DE購得)與亞乙烯基二氟(自E. I. du Pont de Nemours and Company，Wilmington DE購得)反應來製備 $C_4F_9(CH_2CF_2)_2I$ 。特定調聚物碘化物係藉由分餾來分離。

實例

實例1

向反應燒瓶中裝入DESMODUR N3300A HDI為主之異氰酸酯(20.6 g，自Bayer公司，Pittsburgh，PA購得)、甲基異丁基酮(MIBK, 12.1 g)及存於MIBK中之0.005 M二月桂酸二丁基錫溶液(1.5 g)。將混合物加熱至60℃，隨後穩定逐滴添加1H,1H,2H,2H-全氟辛醇(30 g)。添加完成後，將反應溫度升至85℃並保持3 h。添加含有AEROXIDE LE1(0.05 g，自Evonik Industries，Essen，Germany購得)並在MIBK (38.3 g)及水(0.8 g)中經超音波處理之溶液並將所得混合物在85℃下再加熱及攪拌12 h。隨後將混合物冷卻至70℃並隨後添加加熱至70℃之WITCO C-6094(8.3 g，自Witco Corporation，Greenwich，CT購得)與去離子水(87.6 g)之混合物。對混合物實施超音波處理並在減壓下蒸餾出MIBK。藉助濾乳器對所得混合物實施重力過濾，並得到期望乳液聚合物。

將實例1之產物施加至地毯上，該地毯為28 oz/平方碼(0.95 kg/平方米)之黃色耐綸6,6商業級別起圈地毯。將組合物用水稀釋並利用噴霧施加方法以25%吸濕率施加至地毯上並達到氟佔地毯纖維重量之800 ppm及400 ppm(微克/克)之目標。隨後烘箱固化至少一分鐘以使表面纖維溫度達到250°F (121°C)。按照測試方法1、2及3測試地毯之拒水性、拒油性及防污性。結果在表3中。

將實例1之產物施加至家用地毯(鞣料(tan tactese)-割絨地毯)樣品上。將組合物用水稀釋並利用噴霧施加方法施加至地毯上並達到氟裝載量佔地毯纖維重量之600 ppm(微克/克)之目標。隨後烘箱固化至少一分鐘以使表面纖維溫度達到250°F (121°C)。按照測試方法1、2及3測試地毯之拒水性、拒油性及防污性。結果在表3A中。

比較實例A

該實例展示與實例1中相同但無微粒組份添加至反應中而製備之組合物。向燒瓶中裝入N3300A HDI為主之異氰酸酯(34.4 g，自Bayer公司，Pittsburgh，PA購得)、MIBK(20.2 g)及存於MIBK中之0.005 M二月桂酸二丁基錫溶液(2.5 g)。將混合物加熱至60°C，隨後穩定逐滴添加1H,1H,2H,2H-全氟辛醇(50 g)。添加完成後，將反應溫度升至85°C並保持3 h。3 h後，添加MIBK (63.9 g)及水(1.1 g)並將所得混合物在85°C下再加熱及攪拌12 h。隨後將混合物冷卻至70°C並隨後添加加熱至70°C之WITCO C-6094(13.8 g，自Witco Corporation，Greenwich，CT購得)

與去離子水(145.8 g)之混合物。對混合物實施超音波處理並在減壓下蒸餾出MIBK。藉助濾乳器對所得混合物實施重力過濾，並得到期望乳液聚合物。

將比較實例A之產物施加至地毯上，該地毯為28 oz/平方碼(0.95 kg/平方米)之黃色耐綸6,6商業級別起圈地毯。將組合物用水稀釋並利用噴霧施加方法以25%吸濕率施加至地毯上並達到氟佔地毯纖維重量之800 ppm及400 ppm(微克/克)之目標。隨後烘箱固化至少一分鐘以使表面纖維溫度達到250°F (121°C)。按照測試方法1、2及3測試地毯之拒水性、拒油性及防污性。結果在表3中。

將比較實例A之產物施加至家用地毯(鞣料(tan tactese)-割絨地毯)樣品上。將組合物用水稀釋並利用噴霧施加以基於地毯纖維重量達到600 ppm(微克/克)氟裝載量為目標施加至地毯上。隨後烘箱固化至少一分鐘以使表面纖維溫度達到250°F (121°C)。按照測試方法1、2及3測試地毯之拒水性、拒油性及防污性。結果在表3A中。

比較實例B

該實例展示與實例1中相同但其中微粒組份不與聚合物反應而是在其形成之後與聚合物簡單物理混合而製備之組合物。向燒瓶中裝入N3300A HDI為主之異氰酸酯(20.6 g，自Bayer公司，Pittsburgh，PA購得)、MIBK (12.1 g)及存於MIBK中之0.005 M二月桂酸二丁基錫溶液(1.5 g)。將混合物加熱至60°C，隨後穩定逐滴添加1H,1H,2H,2H-全氟辛醇(30 g)。添加完成後，將反應溫度升至85°C並保持3

h。3 h後，添加MIBK (35.0 g)及水(0.8 g)並將所得混合物在85℃下再加熱及攪拌12 h。隨後將混合物冷卻至70℃，隨後添加WITCO C-6094(8.3 g，自Witco Corporation，Greenwich，CT購得)與87.6 g去離子水之加熱混合物(70℃)。對混合物實施超音波處理，隨後在減壓下蒸餾出MIBK並藉助濾乳器實施重力過濾以得到期望乳液聚合物。隨後向最終乳液中添加AEROXIDE LE1發煙二氧化矽顆粒(0.05 g，自Evonik Industries，Essen，Germany購得)，隨後實施超音波處理。

將比較實例B之產物施加至地毯上，該地毯為28 oz/平方碼(0.95 kg/平方米)之黃色耐綸6,6商業級別起圈地毯。將組合物用水稀釋並利用噴霧施加方法以25%吸濕率施加至地毯上並達到氟佔地毯纖維重量之800 ppm及400 ppm(微克/克)之目標。隨後烘箱固化至少一分鐘以使表面纖維溫度達到250°F (121℃)。按照測試方法1、2及3測試地毯之拒水性、拒油性及防污性。結果在表3中。

將比較實例B之產物施加至家用地毯(鞣料(tan tactese)-割絨地毯)樣品上。將組合物用水稀釋並利用噴霧施加以基於地毯纖維重量達到600 ppm(微克/克)氟裝載量為目標施加至地毯上。隨後烘箱固化至少一分鐘以使表面纖維溫度達到250°F (121℃)。按照測試方法1、2及3測試地毯之拒水性、拒油性及防污性。結果在表3A中。

表 3

實例	微克/克F	拒水性	拒油性	防污性 ΔE	$\Delta\Delta E$
實例1	800	5	5	18.03	
比較實例A	800	5	5	18.54	+0.51
比較實例B	800	6	4	17.34	-0.69
未經處理之地毯樣品	0	0	0	26.19	+8.16
實例1	400	6	6	17.03	
比較實例A	400	5	5	18.95	+1.92

表 3 顯示市售地毯之實例 1(顆粒參加反應)、比較實例 A(無顆粒)及 B(比較實例 A 與顆粒摻和)、及未經處理之地毯樣品的拒水性、拒油性及拒污性結果。800 微克/克氟裝載時，與未經處理之地毯樣品相比，實例 1 具有改良之拒水性及拒油性及改良之防污性。實例 1 及比較實例 A 及 B 顯示類似等級之拒水性及拒油性及防污性。400 微克/克裝載時，實例 1 比相同氟裝載之比較實例 A 顯示較佳之拒水性及拒油性及較高之防污性。

表 3A

實例	微克/克F	拒水性	拒油性	防污性 ΔE	$\Delta\Delta E$
實例1	600	5	2	17.98	
比較實例A	600	5	2	19.35	+1.37
比較實例B	600	5	2	19.18	+1.20

表 3A 顯示家用地毯(鞣料(tan tactese)-割絨地毯)之實例

1(顆粒參加反應)、比較實例A(無顆粒)及B(比較實例A與顆粒摻合)的拒水性、拒油性及拒污性結果。600微克/克氟裝載時，與比較實例A及B相比，實例1具有改良之防污性及等效拒斥性。

實例2

將乙烯(56 g)引入至裝有 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{I}$ (714 g)及d-(+)-檸檬烯(3.2 g)之高壓釜中，並將反應器在 240°C 下加熱12小時。藉由真空蒸餾分離出產物以提供 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 。將 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ (10 g, 0.02 mol)與N-甲基甲醯胺(8.9 mL, 0.15 mol)之混合物加熱至 150°C ，保持26小時。將該混合物冷卻至 100°C ，隨後添加水以分離粗酯。添加乙醇(3 mL)及對甲苯磺酸(0.09 g)並將混合物在 70°C 下攪拌0.25小時。藉由蒸餾移除甲酸乙酯及乙醇以得到粗產物。將粗產物溶解於醚中，依次用10 wt%亞硫酸鈉水溶液、水及鹽水洗滌，並經硫酸鎂乾燥。蒸餾提供醇產物 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (6.5 g，產率為83%)：在2 mm Hg(266帕斯卡)下bp為 $94-95^\circ\text{C}$ 。

向反應燒瓶中裝入DESMODUR N3300A HDI為主之異氰酸酯(20.6 g，自Bayer公司，Pittsburgh，PA購得)、MIBK(12.1 g)及存於MIBK中之0.005 M二月桂酸二丁基錫溶液(1.5 g)。將混合物加熱至 60°C ，隨後穩定逐滴添加 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (27.0 g)。添加完成後，將反應溫度升至 85°C 並保持3 h。添加含有AEROXIDE LE1發

煙二氧化矽顆粒 (0.05 g, 自 Evonik Industries, Essen, Germany 購得) 並在 38.3 g MIBK 及 0.8 g 水中經超音波處理之溶液並將所得混合物在 85°C 下再加熱及攪拌 12 h。隨後將混合物冷卻至 70°C 並隨後添加加熱至 70°C 之 WITCO C-6094 (8.3 g, 自 Witco Corporation, Greenwich, CT 購得) 與去離子水 (87.6 g) 之混合物。對混合物實施超音波處理, 隨後在減壓下蒸餾出 MIBK 並藉助濾乳器實施重力過濾以得到期望乳液聚合物。

將實例 2 之產物施加至地毯上, 該地毯為 28 oz/平方碼 (0.95 kg/平方米) 之黃色耐綸 6,6 商業級別起圈地毯。將組合物用水稀釋並利用噴霧施加方法以 25% 吸濕率施加至地毯上並達到氟佔地毯纖維重量之 800 ppm 及 400 ppm (微克/克) 之目標。隨後烘箱固化至少一分鐘以使表面纖維溫度達到 250°F (121°C)。按照測試方法 1、2 及 3 測試地毯之拒水性、拒油性及防污性。結果在表 4 中。

比較實例 C

該實例展示與實例 2 中相同但無微粒組份添加至反應中而製備之組合物。向燒瓶中裝入 N3300A HDI 為主之異氰酸酯 (20.6 g, 自 Bayer 公司, Pittsburgh, PA 購得)、MIBK (12.1 g) 及存於 MIBK 中之 0.005 M 二月桂酸二丁基錫溶液 (2.5 g)。將混合物加熱至 60°C, 隨後穩定逐滴添加 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (27.0 g)。添加完成後, 將反應溫度升至 85°C 並保持 3 h。3 h 後, 添加 MIBK (38.3 g) 及水 (0.79 g) 並將所得混合物在 85°C 下再加熱及攪拌 12 h。隨後

將混合物冷卻至70°C並隨後添加加熱至70°C之WITCO C-6094(8.3 g, 自Witco Corporation, Greenwich, CT購得)與去離子水(87.6 g)之混合物。對混合物實施超音波處理並在減壓下蒸餾出MIBK。藉助濾乳器對所得混合物實施重力過濾, 並得到期望乳液聚合物。

將比較實例C之產物施加至地毯上, 該地毯為28 oz/平方碼(0.95 kg/平方米)之黃色耐綸6,6商業級別起圈地毯。將組合物用水稀釋並利用噴霧施加方法以25%吸濕率施加至地毯上並達到氟佔地毯纖維重量之800 ppm及400 ppm(微克/克)之目標。隨後烘箱固化至少一分鐘以使表面纖維溫度達到250°F (121°C)。按照測試方法1、2及3測試地毯之拒水性、拒油性及防污性。結果在表4中。

比較實例D

該實例展示與實例2中相同但其中微粒組份不與聚合物反應而是在其形成之後與聚合物簡單物理混合而製備之組合物。向燒瓶中裝入N3300A HDI為主之異氰酸酯(20.6 g, 自Bayer公司, Pittsburgh, PA購得)、MIBK (12.1 g)及存於MIBK中之0.005 M二月桂酸二丁基錫溶液(1.5 g)。將混合物加熱至60°C, 隨後穩定逐滴添加 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (27.0 g)。添加完成後, 將反應溫度升至85°C並保持3 h。3 h後, 添加MIBK (35.0 g)及水(0.8 g)並將所得混合物在85°C下再加熱及攪拌12 h。隨後將混合物冷卻至70°C, 隨後添加WITCO C-6094(8.3 g, 自Witco Corporation, Greenwich, CT購得)與87.6 g去離子水之加

熱混合物(70°C)。對混合物實施超音波處理，隨後在減壓下蒸餾出MIBK並藉助濾乳器實施重力過濾以得到期望乳液聚合物。隨後向最終乳液中添加AEROXIDE LE1發煙二氧化矽顆粒(0.05 g，自Evonik Industries，Essen，Germany購得)，隨後實施超音波處理。

將比較實例D之產物施加至地毯上，該地毯為28 oz/平方碼(0.95 kg/平方米)之黃色耐綸6,6商業級別起圈地毯。將組合物用水稀釋並利用噴霧施加以25%吸濕率以基於地毯纖維重量800 ppm(微克/克)氟為目標施加至地毯上。隨後烘箱固化至少一分鐘以使表面纖維溫度達到250°F (121°C)。按照測試方法1、2及3測試地毯之拒水性、拒油性及防污性。結果在表4中。

表 4

實例	微克/克F	拒水性	拒油性	防污性 ΔE	$\Delta\Delta E$
實例2	800	5	5	24.82	
比較實例C	800	4	5	20.25	-4.57
比較實例D	800	2	4	24.76	-0.06
未經處理之地毯樣品	0	0	0	24.62	-0.2
實例2	400	4	5	24.97	
比較實例C	400	2	4	21.88	-3.09

表4顯示實例2(顆粒參加反應)、比較實例C(無顆粒)及D(比較實例C與顆粒摻和)、及未經處理之地毯樣品的拒水性、拒油性及拒污性結果。800微克/克氟裝載時，與未經

處理之地毯樣品及比較實例D相比，實例2具有改良之拒水性及拒油性。實例2及比較實例C顯示類似等級之拒水性及拒油性。400微克/克裝載時，實例2比相同氟裝載之比較實例A具有改良之拒水性及拒油性。

實例3

在氮氣中向壓力容器中裝入 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ (100 g, 0.24 mol)及過氧化苯甲醯(3 g)。隨後在 -50°C 下實施一系列三個真空/氮氣順序並引入乙烯(18 g, 0.64 mol)。將容器在 110°C 下加熱24小時。將高壓釜冷卻至 0°C 並在脫氣後打開。隨後將產物收集於瓶中。對產物實施蒸餾得到80 g $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ (產率為80%)。在25 mm Hg (3.3 kPa)下沸點為 $56\sim 60^\circ\text{C}$ 。

將 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ (300 g, 0.68 mol, 如上文所述製備)與N-甲基-甲醯胺(300 mL)之混合物加熱至 150°C ，保持26 h。隨後將反應冷卻至 100°C ，隨後添加水以分離粗酯。向粗酯中添加乙醇(77 mL)及對甲苯磺酸(2.59 g)，並將反應在 70°C 下攪拌15分鐘。隨後蒸餾出甲酸乙酯及乙醇以得到粗產物。將粗產物溶解於醚中，依次用亞硫酸鈉水溶液、水及鹽水洗滌，隨後經硫酸鎂乾燥。隨後對產物實施蒸餾以得到199 g $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (產率為85%)。在40 mm Hg (5333 Pa)下沸點為 $71\sim 73^\circ\text{C}$ 。

向反應燒瓶中裝入DESMODUR N3300A HDI為主之異氰酸酯(20.6 g, 自Bayer公司, Pittsburgh, PA購得)、MIBK

(12.1 g)及存於MIBK中之0.005 M二月桂酸二丁基錫溶液(1.5 g)。將混合物加熱至60℃，隨後穩定逐滴添加CF₃CF₂CF₂OCF₂CF₂CH₂CH₂OH (32.1 g)。添加完成後，將反應溫度升至85℃並保持3 h。添加含有AEROXIDE LE1發煙二氧化矽顆粒(0.05 g，自Evonik Industries，Essen，Germany購得)並在MIBK (38.3 g)及水(0.8 g)中經超音波處理之溶液並將所得混合物在85℃下再加熱及攪拌12 h。隨後將混合物冷卻至70℃並隨後添加加熱至70℃之WITCO C-6094(8.3 g，自Witco Corporation，Greenwich，CT購得)與去離子水(87.6 g)之混合物。對混合物實施超音波處理，隨後在減壓下蒸餾出MIBK並藉助濾乳器實施重力過濾以得到期望乳液聚合物。

將實例3之產物施加至地毯上，該地毯為28 oz/平方碼(0.95 kg/平方米)之黃色耐綸6,6商業級別起圈地毯。將組合物用水稀釋並利用噴霧施加方法以25%吸濕率施加至地毯上並達到氟佔地毯纖維重量之800 ppm及400 ppm(微克/克)之目標。隨後烘箱固化至少一分鐘以使表面纖維溫度達到250°F (121℃)。按照測試方法1、2及3測試地毯之拒水性、拒油性及防污性。結果在表5中。

比較實例E

該實例展示與實例3中相同但無微粒組份添加至反應中而製備之組合物。向燒瓶中裝入N3300A HDI為主之異氰酸酯(20.6 g，自Bayer公司，Pittsburgh，PA購得)、MIBK (12.1 g)及存於MIBK中之0.005 M二月桂酸二丁基錫溶液

(2.5 g)。將混合物加熱至 60℃，隨後穩定逐滴添加 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (32.1 g)。添加完成後，將反應溫度升至 85℃ 並保持 3 h。3 h 後，添加 MIBK (38.3 g) 及水 (0.79 g) 並將所得混合物在 85℃ 下再加熱及攪拌 12 h。隨後將混合物冷卻至 70℃ 並隨後添加加熱至 70℃ 之 WITCO C-6094 (8.3 g，自 Witco Corporation，Greenwich，CT 購得) 與去離子水 (87.6 g) 之混合物。對混合物實施超音波處理並在減壓下蒸餾出 MIBK。藉助濾乳器對所得混合物實施重力過濾，並得到期望乳液聚合物。

將比較實例 E 之產物施加至地毯上，該地毯為 28 oz/平方碼 (0.95 kg/平方米) 之黃色耐綸 6,6 商業級別起圈地毯。將組合物用水稀釋並利用噴霧施加方法以 25% 吸濕率施加至地毯上並達到氟佔地毯纖維重量之 800 ppm 及 400 ppm (微克/克) 之目標。隨後烘箱固化至少一分鐘以使表面纖維溫度達到 250°F (121℃)。按照測試方法 1、2 及 3 測試地毯之拒水性、拒油性及防污性。結果在表 5 中。

比較實例 F

該實例展示與實例 3 中相同但其中微粒組份不與聚合物反應而是在其形成之後與聚合物簡單物理混合而製備之組合物。向燒瓶中裝入 N3300A HDI 為主之異氰酸酯 (20.6 g，自 Bayer 公司，Pittsburgh，PA 購得)、MIBK (12.1 g) 及存於 MIBK 中之 0.005 M 二月桂酸二丁基錫溶液 (1.5 g)。將混合物加熱至 60℃，隨後穩定逐滴添加 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (27.0 g)。添加完成後，將反應溫度升至 85

℃並保持3 h。3 h後，添加MIBK (35.0 g)及水(0.8 g)並將所得混合物在85℃下再加熱及攪拌12 h。隨後將混合物冷卻至70℃，隨後添加WITCO C-6094(8.3 g，自Witco Corporation，Greenwich，CT購得)與去離子水(87.6 g)之加熱混合物(70℃)。對混合物實施超音波處理，隨後在減壓下蒸餾出MIBK並藉助濾乳器實施重力過濾以得到期望乳液聚合物。隨後向最終乳液中添加AEROXIDE LE1發煙二氧化矽顆粒(0.05 g，自Evonik Industries，Essen，Germany購得)，隨後實施超音波處理。

將比較實例F之產物施加至地毯上，該地毯為28 oz/平方碼(0.95 kg/平方米)之黃色耐綸6,6商業級別起圈地毯。將組合物用水稀釋並利用噴霧施加以25%吸濕率以基於地毯纖維重量800 ppm(微克/克)氟為目標施加至地毯上。隨後烘箱固化至少一分鐘以使表面纖維溫度達到250°F (121℃)。按照測試方法1、2及3測試地毯之拒水性、拒油性及防污性。結果在表5中。

表 5

實例	微克/克F	拒水性	拒油性	防污性 ΔE	ΔΔE
實例3	800	4	4	28.60	
比較實例E	800	5	4	33.82	+5.22
比較實例F	800	5	4	30.91	+2.31
未經處理之地毯樣品	0	0	0	23.29	-5.31
實例3	400	4	4	25.31	
比較實例E	400	5	4	31.79	+6.48

表5顯示實例3(顆粒參加反應)、比較實例E(無顆粒)及F(比較實例E與顆粒摻和)、及未經處理之地毯樣品的拒水性、拒油性及拒污性結果。800微克/克氟裝載時，與比較實例E及F相比，實例3具有等效拒水性及拒油性及改良之防污性。儘管未經處理樣品之防污性較佳，但與未經處理之地毯樣品相比實例3顯示拒水性及拒油性提高。400微克/克裝載時，實例3具有與比較實例E等效之拒水性及拒油性，但在相同氟裝載時防污性有所改良。

實例4

向一加侖反應器中裝入全氟乙基乙基碘化物(PFEEI，850 g，自 E. I. du Pont de Nemours and Company，Wilmington，DE購得)。在冷卻抽真空後，以27:73比率添加乙烯及四氟乙烯直至壓力達到60 psig (413.7×10^3 Pa)。隨後將反應加熱至70°C。以27:73比率添加更多乙烯及四氟乙烯直至壓力達到160 psig (1103×10^3 Pa)。以1 mL/min速率添加過氧化月桂醯溶液(4 g過氧化月桂醯存於150 g全氟乙基乙基碘化物中)，持續1小時。將乙烯與四氟乙烯之氣體進料比調節至1:1並保持壓力為160 psig (1103×10^3 Pa)。在添加約67 g乙烯後，停止進料乙烯及四氟乙烯二者。將反應在70°C下再加熱8小時。藉由在室溫下真空蒸餾移除揮發性物質。獲得碘化物混合物(773 g)，該混合物含有1,1,2,2,5,5,6,6-八氫全氟-1-碘辛烷及1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-十二氫全氟-1-碘十二烷作為主要組份(比率為約2:1)。

將含有 1,1,2,2,5,5,6,6- 八氫全氟-1-碘辛烷及 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-十二氫全氟-1-碘十二烷(46.5 g)及 N-甲基甲醯胺(NMF) (273 mL)之碘化物混合物加熱至 150 °C，保持 19 小時。將反應混合物用水(4X500 mL)洗滌以得到殘留物。將該殘留物、乙醇(200 mL)與濃鹽酸(1 mL)之混合物緩慢回流(浴溫為 85 °C) 24 小時。將反應混合物傾倒至水(300 mL)中。將固體用水(2X75 mL)洗滌並在真空(2 托)中乾燥以得到 26.5 g 醇混合物，其含有 1,2,2,5,5,6,6-八氫全氟-1-辛醇及 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-十二氫全氟-1-十二烷醇作為主要組份。

向反應燒瓶中裝入 DESMODUR N3300A HDI 為主之異氰酸酯(20.6 g，自 Bayer 公司，Pittsburgh，PA 購得)、MIBK (12.1 g)及存於 MIBK 中之 0.005 M 二月桂酸二丁基錫溶液(1.5 g)。將混合物加熱至 60 °C，隨後穩定逐滴添加 1,2,2,5,5,6,6-八氫全氟-1-辛醇與 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-十二氫全氟-1-十二烷醇(33.3 g)之混合物。添加完成後，將反應溫度升至 85 °C 並保持 3 h。添加含有 AEROXIDE LE1(0.05 g，自 Evonik Industries，Essen，Germany 購得)並在 MIBK (38.3 g)及水(0.8 g)中經超音波處理之溶液並將所得混合物在 85 °C 下再加熱及攪拌 12 h。隨後將混合物冷卻至 70 °C 並隨後添加加熱至 70 °C 之 WITCO C-6094(8.3 g，自 Witco Corporation，Greenwich，CT 購得)與去離子水(87.6 g)之混合物。對混合物實施超音波處理，隨後在減壓下蒸餾出 MIBK 並藉助濾乳器實施重力過濾以得到期望

乳液聚合物。

將實例4之產物施加至地毯上，該地毯為28 oz/平方碼(0.95 kg/平方米)之黃色耐綸6,6商業級別起圈地毯。將組合物用水稀釋並利用噴霧施加方法以25%吸濕率施加至地毯上並達到氟佔地毯纖維重量之800 ppm及400 ppm(微克/克)之目標。隨後烘箱固化至少一分鐘以使表面纖維溫度達到250°F (121°C)。按照測試方法1、2及3測試地毯之拒水性、拒油性及防污性。結果在表6中。

比較實例G

該實例展示與實例4中相同但無微粒組份添加至反應中而製備之組合物。向燒瓶中裝入N3300A HDI為主之異氰酸酯(20.6 g，自Bayer公司，Pittsburgh，PA購得)、MIBK(12.1 g)及存於MIBK中之0.005 M二月桂酸二丁基錫溶液(2.5 g)。將混合物加熱至60°C，隨後穩定逐滴添加1,2,2,5,5,6,6-八氫全氟-1-辛醇與1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-十二氫全氟-1-十二烷醇(33.3 g)之混合物。添加完成後，將反應溫度升至85°C並保持3 h。3 h後，添加MIBK (38.3 g)及水(0.79 g)並將所得混合物在85°C下再加熱及攪拌12 h。隨後將混合物冷卻至70°C並隨後添加加熱至70°C之WITCO C-6094(8.3 g，自Witco Corporation，Greenwich，CT購得)與去離子水(87.6 g)之混合物。對混合物實施超音波處理並在減壓下蒸餾出MIBK。藉助濾乳器對所得混合物實施重力過濾，並得到期望乳液聚合物。

將比較實例G之產物施加至地毯上，該地毯為28 oz/平

方碼(0.95 kg/平方米)之黃色耐綸6,6商業級別起圈地毯。將組合物用水稀釋並利用噴霧施加方法以25%吸濕率施加至地毯上並達到氟佔地毯纖維重量之800 ppm及400 ppm(微克/克)之目標。隨後烘箱固化至少一分鐘以使表面纖維溫度達到250°F (121°C)。按照測試方法1、2及3測試地毯之拒水性、拒油性及防污性。結果在表6中。

比較實例H

該實例展示與實例4中相同但其中微粒組份不與聚合物反應而是在其形成之後與聚合物簡單物理混合而製備之組合物。向燒瓶中裝入N3300A HDI為主之異氰酸酯(20.6 g, 自Bayer公司, Pittsburgh, PA購得)、MIBK (12.1 g)及存於MIBK中之0.005 M二月桂酸二丁基錫溶液(1.5 g)。將混合物加熱至60°C, 隨後穩定逐滴添加1,2,2,5,5,6,6-八氫全氟-1-辛醇與1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-十二氫全氟-1-十二烷醇(33.3 g)之混合物。添加完成後, 將反應溫度升至85°C並保持3 h。3 h後, 添加MIBK (35.0 g)及水(0.8 g)並將所得混合物在85°C下再加熱及攪拌12 h。隨後將混合物冷卻至70°C, 隨後添加WITCO C-6094(8.3 g, 自Witco Corporation, Greenwich, CT購得)與去離子水(87.6 g)之加熱混合物(70°C)。對混合物實施超音波處理, 隨後在減壓下蒸餾出MIBK並藉助濾乳器實施重力過濾以得到期望乳液聚合物。隨後向最終乳液中添加AEROXIDE LE1發煙二氧化矽顆粒(0.05 g, 自Evonik Industries, Essen, Germany購得), 隨後實施超音波處理。

將比較實例H之產物施加至地毯上，該地毯為28 oz/平方碼(0.95 kg/平方米)之黃色耐綸6,6商業級別起圈地毯。將組合物用水稀釋並利用噴霧施加方法以25%吸濕率施加至地毯上並達到氟佔地毯纖維重量之800 ppm及400 ppm(微克/克)之目標。隨後烘箱固化至少一分鐘以使表面纖維溫度達到250°F (121°C)。按照測試方法1、2及3測試地毯之拒水性、拒油性及防污性。結果在表6中。

表 6

實例	微克/克F	拒水性	拒油性	防污性 ΔE	$\Delta \Delta E$
實例4	800	3	5	17.10	
比較實例G	800	2	5	18.23	+1.13
比較實例H	800	1	4	22.36	+5.26
未經處理之地毯樣品	0	0	0	24.50	+7.4
實例4	400	2	5	16.56	
比較實例G	400	2	5	17.98	+1.42

表6顯示實例4(顆粒參加反應)、比較實例G(無顆粒)及H(比較實例G與顆粒摻和)、及未經處理之地毯樣品的拒水性、拒油性及拒污性結果。800微克/克氟裝載時，與未經處理之地毯樣品及比較實例G及H相比，實例4具有改良之拒水性及拒油性及改良之防污性。400微克/克裝載時，與相同氟裝載之比較實例G相比，實例4具有等效拒水性及拒油性及較高之防污性。

實例5

藉由向 62.5 g MIBK 中添加 0.25 g 錫化合物製備二月桂酸二丁基錫/甲基異丁基酮(MIBK)溶液(0.004 g/g MIBK)。4-頸 250 mL 圓底燒瓶配備有加料漏斗、熱電偶、機械攪拌器、氮氣入口、冷凝器及氣體出口。將燒瓶用氮氣吹掃，加熱至 60 °C，並隨後冷卻。向燒瓶中裝入 50 g 1H,1H,2H,2H-全氟己醇、33.57 g DESMODUR N100(異氰酸酯，自 Bayer 公司，Pittsburgh，PA 購得)及 19.71 g MIBK。將反應混合物加熱至 60 °C，隨後經由加料漏斗逐滴添加 3.48 g 錫溶液。觀察到 60.0 °C 至 104.4 °C 之放熱曲線。隨後將反應混合物溫度升至 85 °C 並保持 4 小時。4 小時後，在 70.09 g MIBK 中對 AEROXIDE LE1 顆粒(83.6 mg，自 Evonik Industries，Essen，Germany 購得)實施兩次超音波處理，每次 20 秒。隨後將該混合物添加至溶液中，繼之添加 12.36 g 水並在 85 °C 下加熱過夜。當認為所有反應性異氰酸酯皆完全反應時，將所得溶液隨後冷卻至 70 °C 以獲得中間體物質。

在 250 mL 愛倫美氏燒瓶(Erlenmeyer flask)中添加 6.8 g Witco C-6094 及 54.75 g 去離子水並在水浴中加熱至 70 °C。隨後將該溶液添加至在上文段落中產生之存於塑料燒杯中 之 85 g 中間體物質中並實施兩次超音波處理，每次 1 分鐘。隨後對溶液實施旋轉蒸發以移除 MIBK。隨後經由濾乳器對所得溶液進行過濾。該聚合物之固體百分比為約 30% 且 %F 為約 10%。

將實例 5 之產物施加至地毯上，該地毯為 28 oz/平方碼

(0.95 kg/平方米)之黃色耐綸 6,6 商業級別起圈地毯。將組合物用水稀釋並利用噴霧施加以 25% 吸濕率以基於地毯纖維重量 600 ppm(微克/克)氟為目標施加至地毯上。隨後烘箱固化至少一分鐘以使表面纖維溫度達到 250 °F (121 °C)。按照測試方法 1、2 及 3 測試地毯之拒水性、拒油性及防污性。結果在表 7 中。

實例 6

在實例 6 中使用 AEROXIDE LE2 代替 AEROXIDE LE1 重複實例 5 之程序。藉由向 62.5 g MIBK 中添加 0.25 g 錫化合物製備二月桂酸二丁基錫/甲基異丁基酮(MIBK)溶液(0.004 g /g MIBK)。4-頸 250 mL 圓底燒瓶配備有加料漏斗、熱電偶、機械攪拌器、氮氣入口、冷凝器及氣體出口。將燒瓶用氮氣吹掃，加熱至 60 °C，並隨後冷卻。向燒瓶中裝入 50 g 1H,1H,2H,2H-全氟己醇、33.57 g DESMODUR N100(異氰酸酯，自 Bayer 公司，Pittsburgh，PA 購得)及 19.71 g MIBK。將反應混合物加熱至 60 °C，隨後經由加料漏斗逐滴添加 3.48 g 錫溶液。觀察到 60.0 °C 至 104.4 °C 之放熱曲線。隨後將反應混合物溫度升至 85 °C 並保持 4 小時。4 小時後，在 70.09 g MIBK 中對 AEROXIDE LE2 顆粒(83.6 mg，自 Evonik Industries，Essen，Germany 購得)實施兩次超音波處理，每次 20 秒。隨後將該混合物添加至溶液中，隨後添加 12.36 g 水並在 85 °C 下加熱過夜。當認為所有反應性異氰酸酯皆完全反應時，將所得溶液隨後冷卻至 70 °C 以獲得中間體物質。

在 250 mL 愛倫美氏燒瓶(Erlenmeyer flask)中添加 6.8 g Witco C-6094 及 54.75 g 去離子水並在水浴中加熱至 70°C。隨後將該溶液添加至在上文段落中產生之存於塑料燒杯中之 85 g 中間體物質中並實施兩次超音波處理，每次 1 分鐘。隨後對溶液進行旋轉蒸發以移除 MIBK。隨後經由濾乳器對所得溶液進行過濾。該聚合物之固體百分比為約 30% 且 %F 為約 10%。

將實例 6 之產物施加至地毯上，該地毯為 28 oz/平方碼 (0.95 kg/平方米) 之黃色耐綸 6,6 商業級別起圈地毯。將組合物用水稀釋並利用噴霧施加以 25% 吸濕率以基於地毯纖維重量 600 ppm(微克/克) 氟為目標施加至地毯上。隨後烘箱固化至少一分鐘以使表面纖維溫度達到 250°F (121°C)。按照測試方法 1、2 及 3 測試地毯之拒水性、拒油性及防污性。結果在表 7 中。

實例 7

在實例 7 中使用 AEROXIDE LE3 代替 AEROXIDE LE1 重複實例 5 之程序。藉由向 62.5 g MIBK 中添加 0.25 g 錫化合物製備二月桂酸二丁基錫/甲基異丁基酮(MIBK)溶液(0.004 g/g MIBK)。4-頸 250 mL 圓底燒瓶配備有加料漏斗、熱電偶、機械攪拌器、氮氣入口、冷凝器及氣體出口。將燒瓶用氮氣吹掃，加熱至 60°C，並隨後冷卻。向燒瓶中裝入 50 g 1H,1H,2H,2H-全氟己醇、33.57 g DESMODUR N100(異氰酸酯，自 Bayer 公司，Pittsburgh，PA 購得)及 19.71 g MIBK。將反應混合物加熱至 60°C，隨後經由加料漏斗逐

滴添加 3.48 g 錫溶液。觀察到 60.0°C 至 104.4°C 之放熱曲線。隨後將反應混合物溫度升至 85°C 並保持 4 小時。4 小時後，在 70.09 g MIBK 中對 AEROXIDE LE3 顆粒 (83.6 mg，自 Evonik Industries，Essen，Germany 購得) 實施兩次超音波處理，每次 20 秒。隨後將該混合物添加至溶液中，隨後添加 12.36 g 水並在 85°C 下加熱過夜。當認為所有反應性異氰酸酯皆完全反應時，將所得溶液隨後冷卻至 70°C 以獲得中間體物質。

在 250 mL 愛倫美氏燒瓶 (Erlenmeyer flask) 中添加 6.8 g Witco C-6094 及 54.75 g 去離子水並在水浴中加熱至 70°C。隨後將該溶液添加至在上文段落中產生之存於塑料燒杯中之 85 g 中間體物質中並實施兩次超音波處理，每次 1 分鐘。隨後對溶液進行旋轉蒸發以移除 MIBK。隨後經由濾乳器對所得溶液進行過濾。該聚合物之固體百分比為約 30% 且 %F 為約 10%。

將實例 7 之產物施加至地毯上，該地毯為 28 oz/平方碼 (0.95 kg/平方米) 之黃色耐綸 6,6 商業級別起圈地毯。將組合物用水稀釋並利用噴霧施加以 25% 吸濕率以基於地毯纖維重量 600 ppm (微克/克) 氟為目標施加至地毯上。隨後烘箱固化至少一分鐘以使表面纖維溫度達到 250°F (121°C)。按照測試方法 1、2 及 3 測試地毯之拒水性、拒油性及防污性。結果在表 7 中。

比較實例 J-L

使用與比較實例 A 相同之條件及濃度製備比較實例 J-L。

隨後將比較實例J以600微克/克裝載施加至地毯上並使用測試方法1、2及3進行測試，並與實例5進行比較。將比較實例K以600微克/克裝載施加至地毯上並使用測試方法1、2及3進行測試，並與實例6進行比較。將比較實例L以600微克/克裝載施加至地毯上並使用測試方法1、2及3進行測試，並與實例7進行比較。結果列示於表7中。

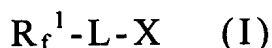
表 7

實例	微克/克F	拒水性	拒油性	防污性 ΔE	$\Delta \Delta E$
實例5	600	5	1	22.60	
比較實例J	600	5	2	28.27	+ 5.67
實例6	600	4	2	21.84	
比較實例K	600	4	2	25.22	+ 3.38
實例7	600	4	2	24.08	
比較實例L	600	5	2	26.96	+ 2.84

實例5-7與各比較實例J-L(其為經除了在聚合物中不存在微粒組份外其餘皆相同之組合物處理之相同地毯)具有類似拒水性及拒油性，但較比較實例J-L具有更佳轉筒抗污染特性。然而，實例5與實例6及實例7相比具有顯著更佳之轉筒抗污染特性。更多的性能特性可在微粒組份佔單體重量非常低之裝載量(0.1重量%)下發生。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種包含聚合物之組合物，其藉由以下製備：使(a)至少一種具有異氰酸酯基之二異氰酸酯、聚異氰酸酯或其混合物與(b)至少一種選自式(I)之氟化化合物反應：



其中

R_f^1 係單價的經部分或全部氟化之具有2個至100個碳原子之直鏈或具支鏈烷基基團；其視情況間雜有1個至50個氧原子；其中碳原子與氧原子之比至少為2:1且無氧原子彼此鍵結；

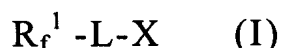
L係鍵或具有1個至20個碳原子之直鏈或具支鏈二價連接基團，該連接基團視情況間雜有1個至4個選自由下列組成之群之雜基團：-O-、-NR-、-S-、-SO-、-SO₂-、-N(R)C(O)-，其中R係H或C₁-C₆烷基，且該連接基團視情況經CH₂Cl取代；

X係選自由-OH、-N(R)H及-SH組成之群之異氰酸酯反應性基團，其中R係H或C₁-C₆烷基；

及隨後與(c)水及(d)異氰酸酯反應性未氟化微粒組份反應。

六、英文發明摘要：

A composition comprising a polymer prepared by: reacting (a) at least one diisocyanate, polyisocyanate, or mixture thereof, having isocyanate groups, and (b) at least one fluorinated compound selected from the formula (I):



wherein

R_f^1 is a monovalent, partially or fully fluorinated, linear or branched, alkyl radical having 2 to 100 carbon atoms; optionally interrupted by 1 to 50 oxygen atoms; wherein the ratio of carbon atoms to oxygen atoms is at least 2:1 and no oxygen atoms are bonded to each other;

L is a bond or a linear or branched divalent linking group having 1 to 20 carbon atoms, said linking group optionally interrupted by 1 to 4 hetero-radicals selected from the group consisting of -O-, -NR-, -S-, -SO-, -SO₂-, -N(R)C(O)- wherein R is H or C₁-C₆ alkyl, and said linking group optionally substituted with CH₂Cl;

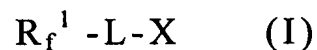
X is an isocyanate-reactive group selected from the group consisting of -OH, -N(R)H, and -SH wherein R is H or C₁-C₆ alkyl;

and thereafter reacting with (c) water and (d) an isocyanate-reactive non-fluorinated particulate component.

十、申請專利範圍：

1. 一種用於賦予基材表面特性之組合物，其包含至少一種具有至少一個脛鍵之聚胺基甲酸酯之水性溶液或分散液，其藉由以下製備：

- (i) 使(a)至少一種具有異氰酸酯基之二異氰酸酯、聚異氰酸酯或其混合物與(b)至少一種選自式(I)之氟化合物反應：



其中

R_f^1 係單價的經部分或全部氟化之具有2個至100個碳原子之直鏈或具支鏈烷基基團；其視情況間雜有1個至50個氧原子；其中碳原子與氧原子之比至少為2:1且無氧原子彼此鍵結；

L係鍵或具有1個至20個碳原子之直鏈或具支鏈二價連接基團，該連接基團視情況間雜有1個至4個選自由下列組成之群之雜基團：-O-、-NR-、-S-、-SO-、-SO₂-、-N(R)C(O)-，其中R係H或C₁-C₆烷基，且該連接基團視情況經CH₂Cl取代；

X係選自由-OH、-N(R)H及-SH組成之群之異氰酸酯反應性基團，其中R係H或C₁-C₆烷基；及隨後

- (ii) 與(c)水及(d)以該組合物總乾重計為0.05重量%至約2.0重量%之異氰酸酯反應性未氟化微粒組份反應。

2. 如請求項1之組合物，其中 R_f^1 係 F(CF₂)_n、

$F(CF_2)_n(CH_2CF_2)_p$ 、 $F(CF_2)_n(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p-(CH_2CH_2)_q]_m$ 、 $F(CF_2)_nOF(CF_2)_n$ 、 $F(CF_2)_nOCFHCFCF_2$ 或 $F(CF_2)_n[OCF_2CF(CF_3)]_p[OCF_2CF_2]_q$ ，其中 n 係 1 至約 6； x 係 1 至約 6；且 p 、 q 及 m 各自獨立為 1 至約 3。

3. 如請求項 1 之組合物，其中 R^1-L-X (I) 係選自由式 (Ia)、(Ib)、(Ic)、(Id) 及 (Ie) 組成之群：

(Ia) $F(CF_2)_n(CH_2)_tX$ 、

(Ib) $F(CF_2)_n(CH_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q(R^5)_rX$ 、

(Ic) $F(CF_2)_n(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q]_m(R^5)_rX$ 、

(Id) $F(CF_2)_nO(CF_2)_nCH_2(C_tH_{2t})X$ 、

(Ie) $F(CF_2)_n-OCFHCFCF_2(OCH_2CH_2)_vX$ 、

其中

t 係 1 至 10 之整數；

n 係約 1 至 6 之整數；

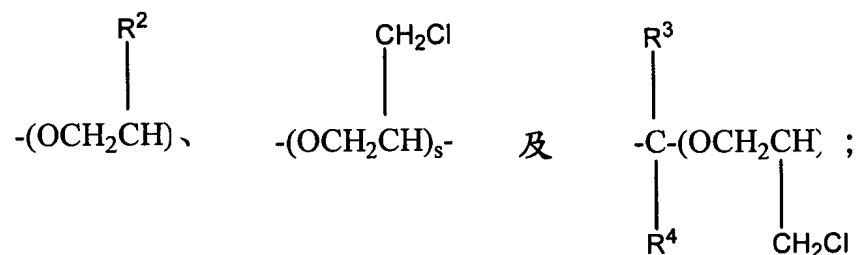
p 、 q 及 m 各自獨立為 1 至 3 之整數；

x 係 1 至 6 之整數；

r 係 0 或 1；

X 係 $-O-$ 、 $-NH-$ 或 $-S-$ ；

R^1 係選自由下列組成之群之二價基團： $-S(CH_2)_u-$ 、

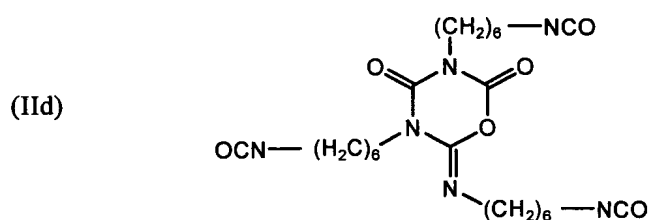
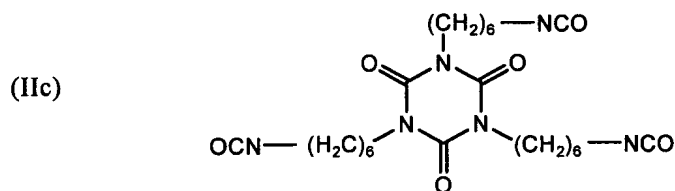
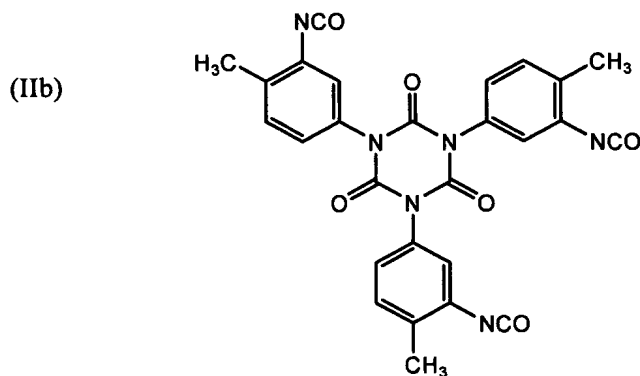
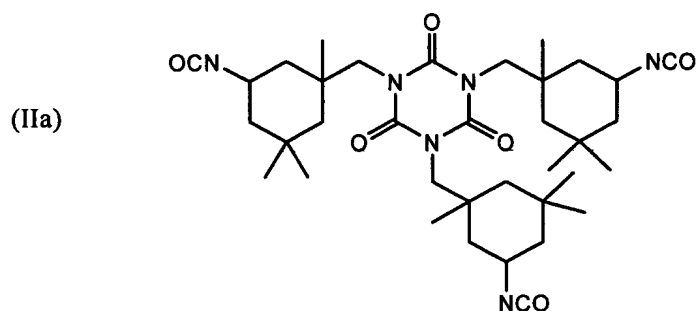


u 係 2 至 4 之整數；

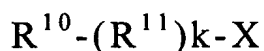
s係1至50之整數；且

R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立為氫或含有1個至6個碳原子之烷基。

4. 如請求項1之組合物，其中該二異氰酸酯或聚異氰酸酯係選自由下列組成之群：六亞甲基二異氰酸酯均聚物、3-異氰酸根合甲基-3,4,4-三甲基環己基異氰酸酯、雙-(4-異氰酸根合環己基)甲烷及式(IIa)、(IIb)、(IIc)及(IIId)之二異氰酸酯三聚體：



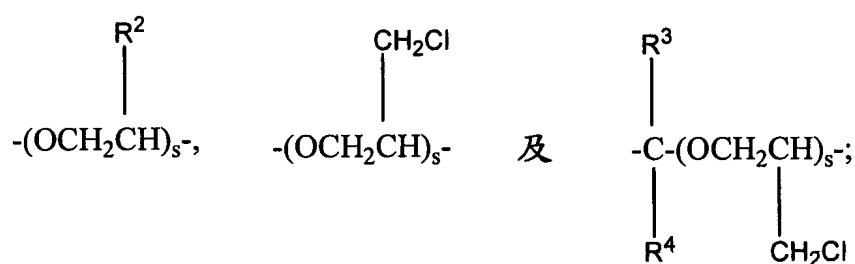
5. 如請求項1之組合物，其中步驟(i)反應進一步包含(e)，其選自由下式組成之群之未氟化有機化合物



其中

R^{10} 係 C_1 至 C_{18} 烷基、 C_1 至 C_{18} ω -烯基基團或 C_1 至 C_{18} ω -烯醯基(alkenoyl)；

R^{11} 係選自由下列組成之群



其中

R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立為H或 C_1 至 C_6 烷基；且

s 係1至50之整數；

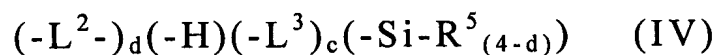
k 係0或1；

X 係選自由-OH、-N(R)H及-SH組成之群之異氰酸酯反應性基團，且 R 係H或 C_1 - C_6 烷基。

6. 如請求項1之組合物，其中該異氰酸酯反應性未氟化微粒組份包含平均粒徑為約10至500 nm之Si、Ti、Zn、Mn、Al、及Zr的無機氧化物。
7. 如請求項6之組合物，其中該等無機氧化物至少部分經疏水性基團表面修飾，該等疏水性基團係自無機氧化物與選自由下列組成之群之疏水性表面處理試劑反應獲得：烷基鹵代矽烷，包括 C_1 至 C_{18} 烷基三氯矽烷、 C_1 至

C_{18} 二烷基二氯矽烷、 C_1 至 C_{18} 三烷基氯矽烷；烷基烷氧基矽烷，包括 C_1 至 C_{18} 烷基三甲氧基矽烷、 C_1 至 C_{18} 二烷基二甲氧基矽烷、 C_1 至 C_{18} 三烷基甲氧基矽烷及 C_1 至 C_{18} 烷基三乙氧基矽烷；烷基二矽氮烷，包括六甲基二矽氮烷；聚二烷基矽氧烷，包括聚二甲基矽氧烷；及其混合物。

8. 如請求項6之組合物，其中該等無機氧化物係經表面修飾之無機氧化物顆粒，該等無機氧化物顆粒包含獨立選自由Si、Ti、Zn、Zr、Mn、Al及其組合組成之群之M原子的氧化物；至少一種顆粒具有與藉由式(IV)表示之至少一個基團共價鍵結之表面



其中：

L^2 表示與M共價鍵結之氧；且每一 L^3 獨立選自由H、 C_1 - C_2 烷基及OH組成之群；d及c係整數且使得： $d \geq 1$ ， $c \geq 0$ ，且 $d+c=2$ ；

R^5 係含有1個至18個碳原子之直鏈、具支鏈或環狀烷基。

9. 如請求項1之組合物，其中(ii)與(c)水及(d) 0.05重量%至約2.0重量%之異氰酸酯反應性未氟化微粒組份反應進一步包含作為二胺或聚胺之(f)連接劑。
10. 一種為基材提供拒水性、拒油性及防污性之方法，其包含使該基材與如請求項1之組合物接觸。
11. 一種按照如請求項10之方法處理之基材，其為由棉、纖

維素、羊毛、絲、人造絲、耐綸、芳族聚醯胺、醋酸纖維(acetate)、丙烯酸系纖維、黃麻、劍麻、海草、椰子殼纖維、聚醯胺、聚酯、聚烯烴、聚丙烯腈、聚丙烯、聚芳醯胺或其摻合物製成之纖維、紗線、織物、織物摻合物、紡織品、射流噴網法非織造物、地毯、紙或皮革。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)