公告本

申請日期	91 3 19
案　　號	91105207
類　　別	C08F220/00

A4
C4

（以上各欄由本局填註）

發明 ~~新型~~ 專利說明書

一、發明 ~~新型~~ 名稱	中　文	具有產生陽離子的片段之新穎氟烷基聚合物
	英　文	NOVEL FLUOROALKYL POLYMERS CONTAINING A CATIONOGENIC SEGMENT
二、發明 創作人	姓　名	1.全頓 帕柏曲 加瓜拉 CHETAN PRABODH JARIWALA 2.林達 結 寇特 LINDA GAY COTE 3.戴柏曲 珍 伊那 DEBORAH JEAN EILERS
	國　籍	1.- 3. 皆美國 U.S.A.
	住、居所	1.-3. 皆美國明尼蘇答州聖保羅市33247號信箱 POST OFFICE BOX 33427, SAINT PAUL, MINNESOTA 55133-3427 U.S.A.
三、申請人	姓　名 （名　稱）	美商3M新設資產公司 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
	國　籍	美國 U.S.A.
	住、居所 （事務所）	美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心 3M CENTER SAINT PAUL, MINNESOTA, U.S.A.
	代 表 人 姓　名	吉拉德 F. 柴爾尼維 GERALD F. CHERNIVEC

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

（由本局填寫）

承辦人代碼：	
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

A6
B6

本案已向：

國（地區）	申請專利，申請日期：	案號：	，□有 □無主張優先權
美國	2001年05月08日	09/850,699	☑有 □無 主張優先權

有關微生物已寄存於：　　寄存日期：　　，寄存號碼：

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 1 ）

發明範圍

本發明係關於一種氟化聚合物，用以提供去污性質予基材。在另一方面，本發明關於一種氟化聚合物，其含有全氟脂族及產生陽離子的基團。本發明亦關於當施加至基材時，具改良的去污耐久性之氟化聚合物。

發明背景

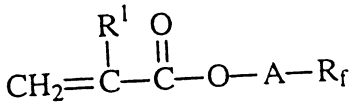
處理與改質織物以改良其性質，係為紡織工業中之例行工作。織物可經處理，以降低其親油性及促進洗滌過程之去污作用。此種處理包含以氟化物為基底之聚合物，其同時含氟化疏油及非氟化親水部分。

氟化物包含含有本質上為氟碳化合物部分及本質上為有機碳氫化合物部分之物質。此類氟化物是常見的，並且具許多工業用途，包含降低液體的表面張力、降低揮發性有機液體之蒸發及易燃性以及改良有機聚合物塗層之均勻性。

根據H.C. Fielding, "Organofluorine Compounds and Their Application(有機氟化合物及其應用)", R.E. Banks編, Society of Chemical Industry(化學工業協會), 第214頁(1979)，使用有機氟化合物作為表面活性劑及表面處理劑，大部分是由於C_6-C_{12}氟碳化合物基團之極低的自由表面能之緣故。

發明概述

大體上，本發明關於一種用以提供去污性質予基材之氟化聚合物。一個具體實施例為含有以下單體之聚合物，i)下式之全氟脂族單體

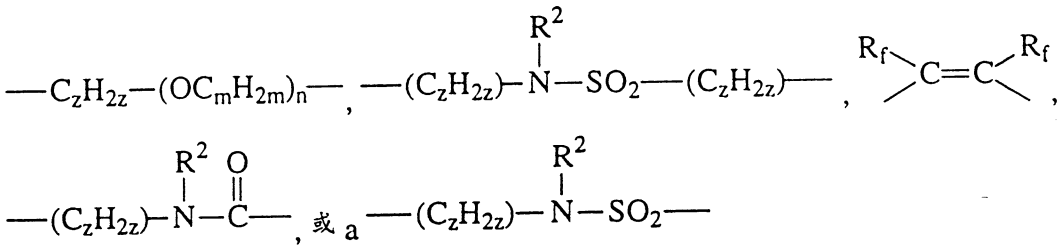


本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

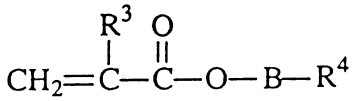
裝 訂 線

五、發明說明（ 2 ）

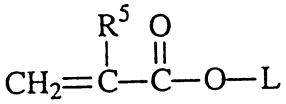
其中R_f為C_1-C_{20}全氟化基團，A為二價鏈接基團，



基團，z為1至12，m為1至6，n為1至12，R^1為H或CH_3-，且R^2為H、CH_3-或C_2H_5-；ii)下式之親水性單體



其中B為二價鏈接基團，R^3為H或CH_3，p為1至25，R^4為C_1-C_{12}烷基、芳基、芳烷基或烷芳基；iii)下式之產生陽離子的單體



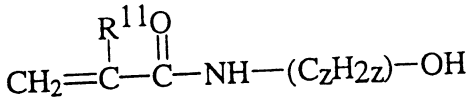
其中L為-(C_qH_{2q})-Y及其鹽類，即-(C_qH_{2q})-Y^+X^-，q為1至8，Y為產生陽離子的基團，X^-為陰離子，R^5為H或CH_3-，且R^6及R^7獨立地為C_1-C_{12}烷基或C_1-C_{12}羥烷基；及

iv)下式之N-羥烷基丙烯醯胺單體

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

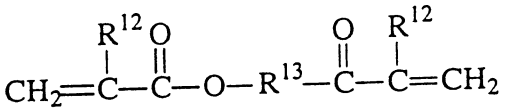
裝 訂 線

五、發明說明（ 3 ）



其中z為1至12，且R^{11}為H或CH_3-；

及/或v)下式之二丙烯酸酯單體



其中R^{12}為H或CH_3-，且R^{13}包含—$(CH_2CH_2O)_p$—，其中p為1至25。

本發明之一個具體實施例包含上述之聚合物，其中單體(i)之存在量為20至70重量%，單體(ii)之存在量為25至60重量%，單體(iii)之存在量為1至20重量%，且單體(iv)之存在量為1至10重量%。

本發明之另一個具體實施例包含上述之聚合物，其中單體(i)之存在量為45至70重量%，單體(ii)之存在量為25至50重量%，單體(iii)之存在量為1至10重量%，且單體(iv)之存在量為1至8重量%。

本發明之再一個具體實施例包含上述之聚合物，其中單體(i)之存在量為50至65重量%，單體(ii)之存在量為35至40重量%，單體(iii)之存在量為1至5重量%，且單體(iv)之存在量為1至5重量%。

本發明之一個具體實施例包含上述之聚合物，其中單體(i)之存在量為20至70重量%，單體(ii)之存在量為25至60重

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 4 ）

量%，單體(iii)之存在量為1至20重量%，且單體(v)之存在量為0.001至5重量%。

本發明之另一個具體實施例包含上述之聚合物，其中單體(i)之存在量為45至65重量%，單體(ii)之存在量為30至50重量%，單體(iii)之存在量為1至10重量%，且單體(v)之存在量為0.01至2重量%。

本發明之再一個具體實施例包含上述之聚合物，其中單體(i)之存在量為50至60重量%，單體(ii)之存在量為35至45重量%，單體(iii)之存在量為1至5重量%，且單體(v)之存在量為0.1至1重量%。

本發明之更一具體實施例包含一種提供水、油及沾污排斥性以及去污性質予基板之組合物，其含有上述聚合物之實質上不含有機溶劑之水溶液或分散液。

有利地，本發明之聚合物可施於基板(例如紡織品)，以便提供耐沾污性、去污及抗油性，不需使用其他常見的紡織品添加劑(例如耐久壓製樹脂及其類似物)。然而，需要時可添加此類添加劑。此類添加劑可與本發明之聚合物混合，並且施於基板或分開地施加。

本發明之另一個優點為此中所述聚合物之水溶液維持類似水的黏度特性，使得可便利地處理及輸送材料(甚至在或超過15重量%固形物下)。此提供更有效率的聚合物溶液輸送，因為較高百分比固形物之水性調配物必然需要運輸較少的水。

本發明之以上概述非用以說明本發明每一揭示之具體實

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 5 ）

施例或每一實施。此中所用之聚合物一詞應包含低聚物。以下詳細說明將更特別地例示這些具體實施例。

較佳具體實施例詳述

咸信本發明可應用於氟化聚合物，以便用以提供抗沾污及/或去污性質至基材。特別地，本發明關於含有懸吊之氟脂族及產生陽離子的基團之氟化聚合物。由於本發明不欲受限制，因此本發明個方面得經由以下提供實例之討論而得到理解。

應瞭解以端點引述之數字範圍包含所有的數字及包含於該範圍內之小數(例如1至5包含1、1.5、2、2.75、3、3.80、4及5)。

應瞭解所有的數字及其小數假設以“約”一詞修正。

應瞭解此中“一”同時代表單數及複數。

此中所用之一般定義具以下本發明範圍內之意義。

“烷基”一詞代表線型或具支鏈之碳氫化合物基團，例如甲基、乙基、丙基、丁基、辛基、異丙基、第三丁基、第二戊基等。烷基基團可未經取代，或者以一或多個取代基(例如鹵素、烷氧基、芳基、芳烷基、芳烷氧基等)取代。烷基基團含有例如1至12個碳原子，1至8個碳原子，或1至6個碳原子。

“烯基”一詞代表線型或具支鏈之具一或多個雙鍵之不飽和碳氫化合物基團，例如乙烯、丙烯、丁烯、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯等。烯基基團可未經取代，或者以一或多個取代基(例如鹵烷基、鹵素、烷氧基、芳基、芳烷基、芳烷氧基

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（6　）

等)取代。烯基基團含有例如2至12個碳原子，或2至9個碳原子。

“伸烷基”一詞代表二價線型或具支鏈之飽和碳氫化合物基團，例如-CH_2-、-CH_2CH_2-、-$CH_2CH_2CH_2$-、-$CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2$-、-$CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2$-等。伸烷基基團包含例如1至20、1至12或1至4個碳原子。

“鹵素”一詞代表氟、氯、溴及碘基團。

“鹵烷基”一詞代表以如上定義之鹵素基團取代之烷基基團。

“羥烷基”一詞代表如上述以羥基部分取代之烷基基團。

“芳基”一詞代表單價不飽和芳族羧酸基團，其係具單環(例如苯基)或多稠合環(例如萘基或蒽基)，可視情況以取代基(例如鹵素、烷氧基、芳基、芳烷基、烷氧基、芳烷氧基等)取代。

“烷氧基”一詞代表具如上述之-O-烷基。烷氧基包含例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基等。

“芳烷基”一詞代表以如上述烷基基團(例如芳基-烷基-)取代之如上述芳基基團。芳烷基基團包含例如苯乙基、苄基及萘乙基。

“烷芳基”一詞代表鍵結至如上述芳基基團(例如烷基-芳基-)之如上述烷基基團。

“芳伸烷基”一詞代表以如上述伸烷基基團取代，因而產生二價部分(例如-芳基-烷基-)之如上述芳基基團。芳伸烷基基團包含例如苯乙基、苄基及萘乙基。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 7 ）

“烷芳基”一詞代表鍵結至如上述芳基基團，因而產生二價部分(例如-烷基-芳基-)之如上述烷基基團。

“重量百分比”一詞代表個別成分之質量於總系統中之百分比。例如，於聚合物中之個別單體的重量百分比係為個別單體之質量除以總聚合物之質量乘以100。

R_f為含有至少一個碳原子之全氟化芳族或脂族基團。於骨架鏈上基團含有複數個碳原子時，此鏈可為線型、具支鏈、非環狀、環狀、飽和或不飽和的。碳原子之骨架鏈可以雜原子(例如二價氧或三價氮原子(每一者僅連接至碳原子)或六價硫原子(每一者可連接至碳原子、氟或氧原子))中斷，但較佳為此類雜原存在時，對每二個碳原子而言，此骨架鏈不含超過一個該雜部分。

可改變R_f中之碳原子總數，且可為例如1至20，較佳為1至8，更佳為1至4。於R_f為或含有環狀結構時，此類結構較佳為具5或6環構件，其中之一或二可為該雜原子(例如氧及/或氮)。於二或多個R_f基團出現於單一化學式中時，其可相同或不同，且可一起鏈接而形成環結構。

“產生陽離子的”一詞代表可形成產生陽離子的非離子取代基。產生陽離子的基團包含吡啶鎓離子、鏻離子、銃離子、四級胺鹽或產生陽離子的產生胺之基團(包含烷基取代胺、氧化胺及無氧胺(例如-NH_2))。

“實質上不含有機溶劑”一詞代表含有小於30%有機溶劑之溶液。

“基板”一詞代表溶液可施敷之任何結構表面，例如紡織

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

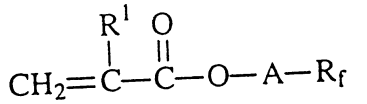
五、發明說明（ 8 ）

品、紙、木材、皮革、天然或合成纖維及薄膜。

本發明提供一種聚合的氟化聚合物，其含有全氟脂族、親水、產生陽離子的及N-羥烷基丙烯醯胺及/或二丙烯酸酯單體。較佳地，聚合物含有N-羥烷基丙烯醯胺或二丙烯酸酯單體。

全氟脂族單體

本發明之全氟單體包含例如式I之酯類



$$CH_2=C(R^1)-C(=O)-O-A-R_f \quad (I).$$

請參照式I，R_f代表全氟脂族基團。本發明之聚合的氟化聚合物含有複數個懸吊R_f基團(例如4至10個)，且含有以聚合物之總重量計為5重量%至80重量%之氟，其中氟之位置係主要在R_f基團中。此外，本發明之聚合的氟化聚合物可含有例如以聚合物之總重量計為10重量%至70重量%，20重量%至65重量%，或30重量%至60重量%之氟，其中氟之位置係主要在R_f基團中。每一R_f為安定、惰性、非極性的，較佳為飽和單價部分(兼具疏油及疏水性)。R_f含有例如至少一個碳原子。R_f可含有例如1至20個碳原子，1至12個碳原子，1至8個碳原子，3至8個碳原子，或3至6個碳原子。此外，R_f基團之末端部分含有完全氟化之端基，例如$CF_3CF_2CF_2$-、$(CF_3)_2CF$-等。例如，R_f為C_3-C_4全氟烷基部分，例如C_4全氟烷基部分。

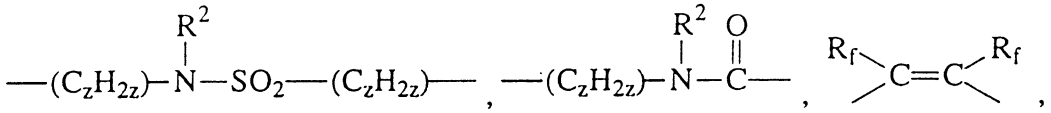
請參照式I，“A”為鏈接R_f基團至全氟脂族單體之丙烯酸酯

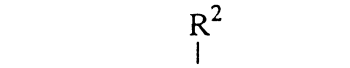
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

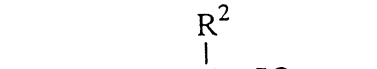
五、發明說明（ 9 ）

基團。"A"包含例如1至20個碳原子，且可視情況含有懸鏈氧、氮、硫或含矽基團或其組合。A基團之實例包含例如共價鍵、線型、具支鏈或環狀伸烷基基團、伸芳基、烷伸芳基、羰基、氧基、硫基、磺醯基、胺基、亞胺基、磺醯胺基、羧醯胺基、羰氧基、伸脲烷基、伸脲基及其組合(例如磺醯胺基伸烷基基團)。"A"包含例如C_1-C_{20}伸烷基、—(C_zH_{2z})—$(OC_mH_{2m})_n$—，



或  基團，z為1至20，m為1至6，且n為1至12。在另一個實例中，A包含C_2-C_6伸烷基

或  基團，其中z為1至6。在更一個實例中，A包含C_2-C_4伸烷基基團，例如-CH_2CH_2-或

 基團，其中z為2。

請參照式I，R^1及R^2包含例如氫或C_1-C_{12}烷基。在另一個實例中，R^1及R^2包含氫或C_1-C_4烷基。在更一個實例中，R^1包含氫或CH_3-，且R^2包含氫、CH_3-或CH_3CH_2-。

全氟脂族單體之實例包含如下：

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 10 ）

TELOMER-A-(FLUOWET™-AC-812)(CH_2=CHC(O)$OCH_2CH_2(CF_2)_nCF_3$)，其中n為範圍從3至20且平均為8之值；

- (FLUOWET™-AC-600) ($C_6F_{13}C_2H_4OC(O)CH=CH_2$)
- $C_2F_5C_6F_{10}CH_2OC(O)CH=CH_2$;
- $C_7F_{15}CH_2OC(O)CH=CH_2$;
- $C_7F_{15}CON(CH_3)C_2H_4OC(O)CH=CH_2$;

MeFOSEA - $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_2H_4OC(O)CH=CH_2$;

EtFOSEA - $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)C_2H_4OC(O)CH=CH_2$;.

Me FHSEA - $C_6F_{13}SO_2N(CH_3)C_2H_4OC(O)CH=CH_2$;

MeFBSEMA - $C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$;

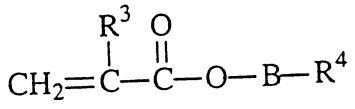
MeFBSEA - $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$;

MeFOSEMA - $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$, 及

HFP Trimer $[(CF_3)_2CF]_2C=CHCF(CF_3)_2$.

親水性單體

本發明之親水性單體包含例如式II之丙烯酸酯類



(II).

請參照式II，R^4包含例如C_1-C_{12}烷基、芳基、芳烷基及烷芳基。在另一個實例中，R^4包含C_1-C_8烷基或C_1-C_8烷氧基基團。在更一個實例中，R^4包含C_1烷基或C_1烷氧基基團。

請參照式II，B通常為鏈接R^4至丙烯酸酯基團之部分。B包含可為共價鍵、伸烷基之鏈接基團，或可自親核(例如醇、胺或硫醇)與親電子(例如酯、酸鹵化物、異氰酸酯、鹵化

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 11 ）

磺醯、磺醯基酯)之縮合反應產生或可自親核與脫離基團間之取代反應產生之基團。B含有例如1至20個碳原子，且可視情況含有懸鏈氧、氮、硫或含矽基團或其組合。B較佳為不含實質上妨礙自由基低聚反應之官能基團(例如可聚合之烯烴系雙鍵、硫醇、易分離的氫原子(例如異丙苯基氫)及其他熟悉此技藝人士已知之此類官能)。B之實例包含例如線型、具支鏈或環狀伸烷基基團、伸芳基、烷伸芳基、羰基、氧基、硫基、磺醯基、胺基、亞胺基、磺醯胺基、羧醯胺基、羰氧基、伸脲烷基、伸脲基及其組合(例如氧基伸乙基基團)。B包含例如，

$—(CH_2CH_2O)_p—$，其中p為1至25。在另一個實例中，B包含$—(CH_2CH_2O)_p—$，其中p為10至20。在更一個實例中，B包含$—(CH_2CH_2O)_p—$，其中p為17。

請參照式II，R^3包含例如氫或CH_3-。

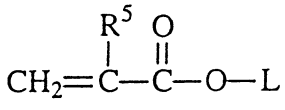
親水性單體之實例包含如下：

CW-750A $-CH_3O(CH_2CH_2O)_nC(O)CH=CH_2$；其中$n_{avg}=16$

CW-450A $-CH_3O(CH_2CH_2O)_nC(O)CH=CH_2$；其中$n_{avg}=9$

<u>產生陽離子的單體</u>

本發明之產生陽離子的單體包含例如式III之丙烯酸酯類



(III).

請參照式III，L代表產生陽離子的基團。本發明之聚合的氟化聚合物含有複數個懸吊產生陽離子的基團(例如4至10

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 12 ）

個)。每一產生陽離子的基團較佳含有至少3個碳原子，更佳為3至20個碳原子，且最佳為4至8個碳原子。另外地，每一產生陽離子的基團視情況含有氧、氮或硫基團或其組合。L包含二烷基胺基烷基部分(以自由鹼或胺鹽形式)以及四級胺及氧化胺部分。

L為$-(C_qH_{2q})-Y$及其鹽類，包含式V之鎓部分

$$-(C_qH_{2q})-\overset{+}{Y}\ X^- \quad (V)$$

q為1至8，Y為產生陽離子的基團，例如吡啶鎓離子、鏻離子、銃離子或$N(R^8)_3$，其中每一R^8獨立地為H或C1-C4烷基，或其中任二個R^8結合而形成具有4至5鏈碳原子之伸烷基部份，或任二個R^8為$-CH_2CH_2-$且與氧原子一起形成$-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$部分。X^-為水溶性陰離子，且包含硫酸烷酯離子(例如$CH_3OSO_3^-$)及鹵離子(例如Cl^-、Br^-、F^-及I^-)。式(V)之四級胺部分之另一個實例包含其中q為1至4且每一R^8獨立地為C_1-C_4烷基者。式(V)之四級胺部分之更一個的實例包含其中q為2且每一R^8獨立地為C_1烷基者。

在一個實例中，L為式IV之二烷基胺基烷基部分

$$-(C_qH_{2q})-\overset{\overset{R^6}{|}}{N}-R^7 \quad (IV),$$

其中q為1至8，且R^6及R^7獨立地為C_1-C_{12}烷基或C_1-C_{12}羥烷基。式IV之二烷基胺基烷基部分之另一個實例包含其中q為1至4且R^6及R^7獨立地為C_1-C_4烷基者。式IV之二烷基胺基烷

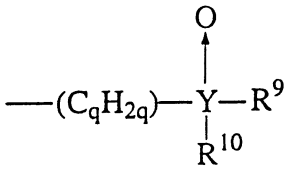
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 13 ）

基部分之更一個的實例包含其中q為2且R^6及R^7每一為C_1烷基者。

在又一個實例中，L為式VI之氧化胺部分



(VI)

其中q為1至8，且R^9及R^{10}獨立地為C_1-C_{12}烷基或C_1-C_{12}羥烷基。式VI之氧化胺部分之另一個實例包含其中q為1至4且R^9及R^{10}獨立地為C_1-C_4烷基者。式VI之氧化胺部分之更一個的實例包含其中q為2且R^9及R^{10}每一為CH_3者。

請參照式III，R^5包含氫或甲基。

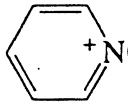
產生陽離子的單體之實例包含以下：

DMAEMA - $(CH_3)_2NC_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$;

DEAEMA - $(CH_3CH_2)_2NC_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$;

DMAEA - $(CH_3)_2NC_2H_4OC(O)CH=CH_2$;

DEAEA - $(CH_3CH_2)_2NC_2H_4OC(O)CH=CH_2$;

- $Cl^-(CH_3)_3{}^+NC_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$;
- $Cl^-(CH_3)_3{}^+NC_2H_4OC(O)CH=CH_2$;
- $CH_3SO_3O^-(CH_3)_3{}^+NC_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$;
- $CH_3SO_3O^-(CH_3)_3{}^+NC_2H_4OC(O)CH=CH_2$;
- $Cl^-H(CH_3CH_2)_2{}^+N\ C_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$;
- $Cl^-H(CH_3CH_2)_2{}^+N\ C_2H_4OC(O)CH=CH_2$;
- $I^-CH_3(CH_3CH_2)_2{}^+N\ C_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$;
- Br^-  $NC_2H_4OC(O)CH=CH_2$;
- $O \leftarrow N(CH_3)_2C_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$; 及
- $(CH_3)_2N(CH_2)_3N(H)C(O)CH=CH_2$.

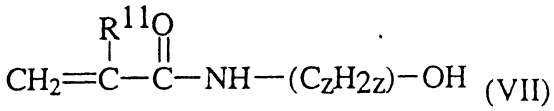
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 14 ）

N-羥烷基丙烯醯胺單體

本發明之N-羥烷基丙烯醯胺單體包含例如式VII之單體



(VII)

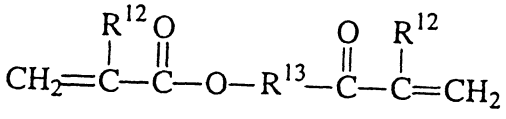
其中z為1至12，且R^{11}包含例如氫、C_1-C_{12}烷基。在另一個實例中，z為1至6，且R^{11}包含例如氫或甲基。

N-羥烷基丙烯醯胺單體之實例包含如下：

-$HOCH_2HNC(O)CH=CH_2$

二丙烯酸酯單體

本發明之二丙烯酸酯單體包含例如式VIII之單體



(VIII)

其中R^{12}包含H或CH_3-，且R^{13}包含—$(CH_2CH_2O)_p$—，其中p為1至25。在另一個實例中，R^{12}為H，且p為1至20。在更一個實例中，p為5至15。

二丙烯酸酯單體之實例包含如下：

CW-400-二丙烯酸酯-$CH_2=CHC(O)O(C_2H_4)_nC(O)CH=CH_2$；其中$n_{avg}=9$

合成

本發明之氟化聚合物可於自由基引發劑存在下，使用熟悉本技藝中人士已知之溶劑聚合技術，藉由式I、II、III及VII或者VIII之聚合反應製備。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（ 15 ）

本發明之氟化聚合物可在任何適用於有機自由基反應之溶劑中製備。反應物可以任何濃度存在於溶劑中，例如以反應混合物之總重量計為約5重量%至約90重量%。適合的溶劑之實例包含脂族及非環狀之碳氫化合物(例如己烷、庚烷、環己烷)、芳族溶劑(例如苯、甲苯、二甲苯)、醚(例如二乙基醚、glyme(乙二醇之二甲基醚)、diglyme(一縮二乙二醇之二甲基醚)、二異丙基醚)、酯類(例如醋酸乙酯、醋酸丁酯)、醇類(例如乙醇、異丙醇)、酮類(例如丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮)、亞碸(例如二甲基亞碸)、胺類(例如N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺)、鹵化之溶劑(例如甲基氯仿、FREON^{TM}113、三氯乙烯、α,α,α-三氟甲苯)、氟化之醚類(例如$C_4F_9OCH_3$)等及其混合物。

另外地，可使用任何可溶於溶劑系統中之習知的自由基觸媒。自由基觸媒包含習知化合物中任一種，例如有機偶氮化合物、有機過氧化物(例如二醯基過氧化物、過氧基酯及二烷基過氧化物)，其於同系化系統過程提供引發基團。自由基觸媒包含過硫酸酯、偶氮化合物(例如偶氮雙(異丁腈)及偶氮-2-氰基戊酸等)、過氧化氫(例如異丙苯、第三丁基過氧化氫及第三戊基過氧化氫)、二烷基過氧化物(例如二-第三丁基過氧化物及二異丙苯基過氧化物)、過氧酯(例如過苯甲酸第三丁酯及二-第三丁基過氧基酞酸酯)、二醯基過氧化物(例如苯甲醯過氧化物及月桂醯過氧化物)。自由基觸媒之適合量取決於使用之特殊觸媒及其他的反應物。可使用約0.1重量%至約5重量%，較佳為約0.1重量%至約0.8重量%

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 16 ）

，最佳為約0.2重量%至約0.5重量%之觸媒(以反應中所有其他的反應物總重計)。

本發明之氟化聚合物可另外地於自由基引發劑及鏈轉移觸媒存在下，使用熟悉本技藝之人士已知之聚合技術製備。可使用官能化或者非官能化鏈轉移劑。

官能化鏈轉移劑為含有可終止基團鏈反應(例如氫硫基)，但尚含有可與親核、親電子反應或可經歷取代反應之官能基團者。選擇鏈轉移劑及單體二者上之官能基團的本性，以致其對彼此具反應性。相互反應對之實例包含與醇或胺反應之醯基基團(例如羧基、醯基鹵化物或酯)、與"脫離基"(例如鹵化物或甲苯磺酸酯)反應之醇或胺及與醇或胺反應之異氰酸酯。包含於鏈轉移劑之適合的官能基團包含羥基、胺基、鹵素、環氧基、鹵甲醯基、氮丙啶基、酸基團及其鹽類，係與親核、親電子反應或可進一步轉變為此類基團。此種官能化鏈轉移劑之實例包含2-巰基乙醇、巰基醋酸、2-巰基苯并咪唑、2-巰基苯甲酸及2-巰基苯并噻唑。

非官能化鏈轉移劑為含有可終止基團鏈反應(例如氫硫基)，但無可與親核、親電子反應或可經歷取代反應之官能基團者。此種非官能化鏈轉移劑之實例包含單、二及聚硫醇，例如乙烷硫醇、丙烷硫醇、丁烷硫醇、己烷硫醇、正辛基硫醇、正-十二烷基硫醇、2-巰基乙基醚及2-巰基咪唑。

無論官能化與否，鏈轉移劑可存在足以控制低聚物中聚合單體單元數目之量。於本發明之化合物合成中有效之習用的鏈轉移劑包含例如十二烷基硫醇及異辛基巰基醋酸酯

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 17 ）

。可使用用量為0.1重量%至5重量%，0.1重量%至2重量%，或0.2重量%至0.5重量%之觸媒(以反應中所有其他的反應物總重計)。

本發明之聚合的氟化聚合物之單體重量比，以聚合物之總重量計，包含例如20至70重量%式I之全氟脂族單體、25至60重量%式II之親水性單體、1至20重量%式III之產生陽離子的單體，及/或1至10重量%式VII之羥烷基醯胺單體，或0.001至5重量%式VIII之二丙烯酸酯單體。

在一個實例中，本發明之聚合的氟化聚合物之單體重量比，以聚合物之總重量計，包含例如45至70重量%式I之全氟脂族單體、25至50重量%式II之親水性單體、1至10重量%式III之產生陽離子的單體，及1至8重量%式VII之羥烷基醯胺單體。

在另一個實例中，本發明之聚合的氟化聚合物之單體重量比，以聚合物之總重量計，包含例如45至65重量%式I之全氟脂族單體、30至50重量%式II之親水性單體、1至10重量%式III之產生陽離子的單體，及0.01至2重量%式VIII之二丙烯酸酯單體。

在又一個實例中，本發明之聚合的氟化聚合物之單體重量比，以聚合物之總重量計，包含例如50至65重量%式I之全氟脂族單體、35至40重量%式II之親水性單體、1至5重量%式III之產生陽離子的單體，及1至5重量%式VII之羥烷基醯胺單體。

在更一個實例中，本發明之聚合的氟化聚合物之單體重

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 18 ）

量比，以聚合物之總重量計，包含例如50至60重量%式I之全氟脂族單體、35至45重量%式II之親水性單體、1至5重量%式III之產生陽離子的單體，及0.1至1重量%式VIII之二丙烯酸酯單體。

實例

全氟脂族單體

TELOMER-A-FLUOWET™-AC-812氟丙烯酸酯單體，(CH_2=CHC(O)O$CH_2CH_2(CF_2)_nCF_3$，其中n為範圍從3至20且平均為8之值，係售自德國法蘭克福Clariant Gmbh)。

(FLUOWET™-AC-600)($C_6F_{13}C_2H_4OC(O)CH=CH_2$)，係售自德國法蘭克福Clariant Gmbh。

MeFOSEA-$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_2H_4OC(O)CH=CH_2$，可使用美國專利第2,803,615號中所述之一般程序製備。

EtFOSEA-$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)C_2H_4OC(O)CH=CH_2$，可使用美國專利第2,803,615號中所述之一般程序製備。

MeFBSEMA-$C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$，可使用美國專利第2,803,615號中所述之一般程序製備。

MeFBSEA-$C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$，可使用美國專利第2,803,615號中所述之一般程序製備。

MeFOSEMA-$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$，可使用美國專利第2,803,615號中所述之一般程序製備。

FC-248-可藉由美國專利第5,574,749號中所述之一般程序製備。

C4-FC-248-可藉由美國專利第5,574,749號中所述之一般

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 19 ）

程序，取代MeFBSEA為MeFOSEA而製備。

親水性單體

CW-750-A-$CH_3O(CH_2CH_2O)_{17}C(O)CH=CH_2$，可藉由美國專利第3,728,151號中實例17之程序製備。

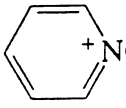
產生陽離子的單體

DMAEMA - $(CH_3)_2NC_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$;

DEAEMA - $(CH_3CH_2)_2NC_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$;

DMAEA - $(CH_3)_2NC_2H_4OC(O)CH=CH_2$;

DEAEA - $(CH_3CH_2)_2NC_2H_4OC(O)CH=CH_2$;

- $Cl^-(CH_3)_3{}^+NC_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$;
- $Cl^-(CH_3)_3{}^+NC_2H_4OC(O)CH=CH_2$;
- $CH_3SO_3O^-(CH_3)_3{}^+NC_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$;
- $CH_3SO_3O^-(CH_3)_3{}^+NC_2H_4OC(O)CH=CH_2$;
- $Cl^-H(CH_3CH_2)_2{}^+N\ C_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$;
- $Cl^-H(CH_3CH_2)_2{}^+N\ C_2H_4OC(O)CH=CH_2$;
- $I^-CH_3(CH_3CH_2)_2{}^+N\ C_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$;
- Br^-  $NC_2H_4OC(O)CH=CH_2$;
- $O \leftarrow N(CH_3)_2C_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$; 及
- $(CH_3)_2N(CH_2)_3N(H)C(O)CH=CH_2$.

N-羥烷基丙烯醯胺單體

$-HOCH_2(H)NC(O)CH=CH_2$

二丙烯酸酯單體

CW-400-二丙烯酸酯 $-CH_2=C(H)C(O)O(C_2H_4O)_nC(O)C(H)=CH_2$；其中$n_{avg}=9$。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 20 ）

實例1

MeFBSEA/CW-750-A/DMAEMA/NMA之製備(以重量%比為60.0/35.0/2.5/2.5)

250毫升玻璃瓶裝填乙基甲基丙烯酸N-甲基全氟丁烷磺醯胺基酯(MeFBSEA，60.0克，0.15莫耳，售自3M，St Paul，MN)、聚(氧化乙烯)單甲基丙烯酸酯(CW-750-A，35.0克，0.042莫耳，售自3M，St Paul，MN)、甲基丙烯酸二甲基胺基乙基酯(DMAEMA，2.50克，0.016莫耳，售自Aldrich，Milwaukee，WI)、N-羥甲基丙烯醯胺(NMA，5.20克之48%水溶液，0.025莫耳，售自Aldrich，Milwaukee，WI)及醋酸乙酯(120克，售自Aldrich，Milwaukee，WI)。震盪此混合物約1-2分鐘，使得單體溶解於醋酸乙酯中。使氮氣泡流通過所生成之溶液約5分鐘，同時添加偶氮雙(異丁腈)(AIBN，1.0克，0.006莫耳，售自Aldrich，Milwaukee，WI)，且使氮氣泡流通過所生成之溶液又1分鐘。接著使含有溶液之瓶子加蓋，並且使其在70℃下，於Launder-Ometer™(售自Atlas Electric Device Co., Chicago, IL)中旋轉12-15小時。當自Launder-Ometer™去除時，攪拌溶液，並且添加醋酸(0.95克)及200毫升溫水之混合物。使用Rotavapor™ Model EL-131(售自瑞士Buchi)自溶液蒸發醋酸乙酯。確保所得之膠乳產物具從乳白至半透明的外觀。

實例2

MeFBSEA/CW-750-A/DMAEMA/NMA之製備(以重量%比為52.0/44.0/2.0/2.0)

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 21 ）

進行實例1之程序，除了以以下材料之重量替代外：

MeFBSEA，52.0克，0.13莫耳，售自3M，St Paul，MN

CW-750-A，44.0克，0.052莫耳

DMAEMA，2.00克，0.013莫耳

NMA，4.17克之48%水溶液，0.020莫耳

醋酸，0.76克。

實例3

AC-600/CW-750-A/DMAEMA/NMA之製備(以重量比為60.0/35.0/2.5/2.5)

進行實例1之程序，除了以以下材料之重量替代外：

AC-600(60.0克，0.14莫耳，售自德國法蘭克福Clariant Gmbh)取代MeFBSEA，且以下材料之重量經替代：

CW-750-A，35.0克，0.042莫耳

DMAEMA，2.50克，0.016莫耳

NMA，5.20克之48%水溶液，0.025莫耳。

實例4

MeFBSEA/CW-750-A/DMAEMA之製備(以重量%比為54.0/44.0/2.0)

進行實例1之程序，除了以以下材料之重量替代外：

MeFBSEA，54.0克，0.13莫耳

CW-750-A，44.0克，0.052莫耳

DMAEMA，2.00克，0.013莫耳

醋酸，0.76克

且自組合物中排除NMA。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 22 ）

實例5

自CW-750™單官能醇及CW-400™二官能醇(以重量比為98/2)製備CW-750-A+CW-400二丙烯酸酯單體混合物

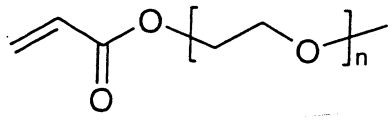
於設有加熱罩、Dean-Stark彎管(填充甲苯(售自Aldrich，Milwaukee，WI)至臂部)、冷凝器、混合器及溫度計之1升圓底燒瓶中，添加聚(氧化乙烯)單甲基醚(CARBOWAX 750™, 228.53克)(售自Union Carbide，Danbury CT)及CARBOWAX™ 400(4.66克)(售自Union Carbide，Danbury CT)。緩慢地施熱，以便熔化CARBOWAX混合物，並且使於約115.0克甲苯中之酚噻(0.1181克，$6x10^{-4}$莫耳)(售自Aldrich，Milwaukee，WI)溶液加入熔體中。接著進一步加熱反應混合物，且當添加於約115.0克甲苯中之對-甲苯磺酸(9.52克，0.05莫耳)(售自Aldrich，Milwaukee，WI)及丙烯酸(27.45克，0.38莫耳)(售自Aldrich，Milwaukee，WI)之懸浮液時，圓底燒瓶之內容物轉為棕色。確保混合物在迴流溫度下(約120℃)加熱6小時。於迴流期間，將約6毫升水收集於Dean-Stark彎管中。當冷卻反應混合物至65℃時，緩慢地添加氫氧化鈣(9.52克，莫耳)至攪拌經混合物中，並且於添加後使其攪拌15分鐘。接著過濾此混合物，產生半透明之棕色濾液(加入酚噻(0.07克，$3.5x10^{-4}$莫耳))。將濾液放在Rotavapor™(具有設定於90℃之熱浴)上，以便自混合物蒸發甲苯(通常為170-230克)。所生成之材料為以下化合物之混合物

CW-750-A：

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

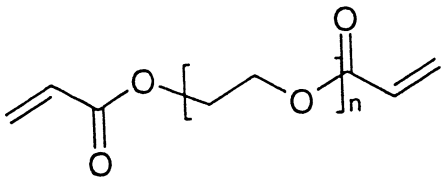
五、發明說明（ 23 ）



其中 $n_{avg}=16$

及

CW-400二丙烯酸酯：



其中 $n_{avg}=9$

實例6

CW-2000A之製備：

進行實例5之程序，除了以以下材料之重量替代外：

CW-2000™(售自Union Carbide，Danbury CT)取代CW-750及CW-400。

實例7

MeFBSEA/CW-750-A+CW-400二丙烯酸酯/DMAEMA之製備(以重量比為52.5/45/2.5)

進行實例1之程序，除了以以下材料之重量替代外：

CW-750-A+CW-400二丙烯酸酯(45.0克，0.022莫耳，98/2混合物，請參見實例5)替代CW-750A

MeFBSEA，52.5克，0.13莫耳

DMAEMA，2.50克，0.016莫耳

且自組合物中排除NMA。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 24 ）

實例8

MeFBSEA/CW-2000A/DMAEMA之製備(以重量%比為52.5/45.0/2.5)

進行實例1之程序，除了以以下材料之重量替代外：

CW-2000A(45.0克，0.022莫耳，請參見實例6)替代CW-750A

以下材料之重量經替代：

MeFBSEA，52.0克，0.13莫耳

DMAEMA，2.50克，0.016莫耳

且自組合物中排除NMA。

實例9

MeFBSEA/CW-450-A/DMAEMA之製備(以重量%比為52.5/45.0/2.5)

進行實例1之程序，除了以以下材料之重量替代外：

CW-450-A(45.0克，0.084莫耳，售自Aldrich，Milwaukee，WI)替代CW-750-A

以下材料之重量經替代：

MeFBSEA，52.0克，0.13莫耳

DMAEMA，2.50克，0.016莫耳

且自組合物中排除NMA。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 25 ）

表 1

No.	組成 (重量%比)	初去污				5次洗滌去污		
		K	E	C	O/R	K	E	C
C1	FC-248	7	7	6	5	7	7	6
C2	C4-FC-248	7	6.5	4	2	4	4	4
1	MeFBSEA/CW-750A/DMAEMA (52.5/45/2.5)	6.5	7	6	2	6.5	6.5	5.5
2	MeFBSEA/CW-750-A+CW-400Diacrylate/DMAEMA (52/45.5/2.5)	7	7.5	6.5	2	6.5	7	6.5
3	MeFBSEA/CW-2000A/DMAEMA (52.5,45.2.5)	6.5	6.5	5	0	5.5	5.5	4
4	MeFBSEA/CW-750A/DMAEMA (54/44/2)	6	6	6.5	2	7	7	6.5
5	MeFBSEA/CW-450A/DMAEMA (54/44/2)	6	6	6.5	0	6.5	6.5	6

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 26 ）

表1列出初去污及耐油性，以及五次洗滌後之去污。比較例1(表1，編號C1及C2)顯示，以全氟丁烷磺醯胺乙基丙烯酸酯(表1，編號C2)替代相當重量之全氟辛烷磺醯胺乙基丙烯酸酯(表1，編號C1)，展現出較差的初耐油性、較差的初去污以及五次洗滌後較差之去污。CW-400二丙烯酸酯之添加(表1，編號2，參見實例7)改良經處理織物優於不含CW-400二丙烯酸酯(表1，編號1)之初去污評分。CW-400二丙烯酸酯之添加(表1，編號2，參見實例7)亦維持或改良經處理織物優於不含CW-400二丙烯酸酯(表1，編號1)之五次洗滌去污評分。

以含有不同分子量聚(氧化乙烯)鏈之聚合物處理之樣品(表1，編號3、4及5)中，含CW-750A樣品(表1，編號4，參見實例4)於五次洗滌後，展現最佳的去污值及最佳的初耐油性(O/R)。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

表 2A

No.	組成 (重量%比)	初					5次洗滌					
		K	E	C	O/R	吸收時間 (秒)	K	E	C	O/R	吸收時間 (秒)	%F 保留
1	MeFBSEA/CW-750A/DMAEMA (60/35/5)	7.5	7	6.5	5	>30	6.5	6.5	5	0	7	32
2	MeFBSEA/CW-750A/DMAEMA/NMA (60/35/2.5/2.5)	7.5	7	7	5	> 30	7.5	7.5	6.5	1	> 30	42
3	MeFBSEA/CW-750A/DMAEMA/NMA (60/35/1.0/4.0)	7.5	7.5	7	5	> 30	7.5	8	7	1	> 30	62
4	MeFBSEA/CW-750A/DMAEMA (54/44/2)	7	8	6.5	5	30	6.5	7	4.5	0	11	20
5	MeFBSEA/CW-750A/DMAEMA/NMA (52/44/2/2)	8	8	7	4	>30	7.5	7	6.5	1	>30	32
6	AC600/CW-750A/DMAEMA (60/35/5)	7	7.5	6.5	4	16	6	6.5	6	0	6	25
7	AC600/CW-750A/DMAEMA/NMA (60/35/2.5/2.5)	7	7.5	6.5	4	> 30	6.5	6.5	6	1	> 30	49

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

表 2B

No.	組成 (重量%比)	10次洗滌						20次洗滌					
		K	E	C	O/R	吸收時間 (秒)	%F 保留	K	E	C	O/R	吸收時間 (秒)	%F 保留
1	MeFBSEA/CW-750A/DMAEMA (60/35/5)	6	6	6	0	4	28	6	6	6	0	3	22
2	MeFBSEA/CW-750A/DMAEMA/NMA (60/35/2.5/2.5)	6.5	7	5.5	0	30	34	6.5	6.5	5	0	30	29
3	MeFBSEA/CW-750A/DMAEMA/NMA (60/35/1.0/4.0)	7	6.5	6	0	30	38	7	8	6.5	0	30	40
4	MeFBSEA/CW-750A/DMAEMA (54/44/2)	6	6.5	4.5	0	2	20	6	6.5	4.5	0	2	21
5	MeFBSEA/CW-750A/DMAEMA/NMA (52/44/2/2)	6.5	7	6	0	30	25	6.5	6.5	6	0	16	18
6	AC600/CW-750A/DMAEMA (60/35/5)	6	6.5	6	0	7	22	6	6.5	5.5	0	7	22
7	AC600/CW-750A/DMAEMA/NMA (60/35/2.5/2.5)	6.5	6.5	6.5	0	29	35	6.5	7	5.5	0	14	35

A7
B7

I252237

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（ 29 ）

表2A及2B列出初去污、初耐油性、初吸收數據以及於五、十及二十次洗滌後之去污、耐油吸收時間及保留在織物上之%氟(%F)。於五次洗滌後，以含NMA組合物處理之織物樣品(表2A，編號2、3、5及7)，較不含NMA之比較樣品(表2A，編號1、4及6)，產生較高的耐油性評分及經改良的去污評分。於二十次洗滌後，以含NMA組合物處理之織物樣品(表2B，編號2、3、5及7)，較不含NMA之比較樣品(表2B，編號1、4及6)，產生較長的吸收時間及去污評分。含NMA之組合物(表2A及2B，編號2、3、5及7)通常較不含NMA之比較組合物(表2A及2B，編號1、4及6)，展現較高的%F保留值。

表3

No.	MeFBSEA/CW-750/DMAEMA/NMA	%固形物	黏度
1	65/35/0/0	15	似蜂蜜
2	65/33/0/2	21	似蜂蜜
3	50/50/0/0	25	似水
4	60/35/2.5/2.5	15	似水
5	64/34/2/0	25	似水

列於表3中之定性黏度觀測顯示，在固形物≥15%下，具高MeFBSEA(>60%)之調配物需要DMAEMA以獲致似水之黏度，其於製造過程中提供水性聚合物之經濟的傳送及便利的輸送。

組合物之應用及試驗

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 30 ）

施敷組合物至聚酯/棉織物

將65%聚酯、35%膜斜紋織物浸入稀釋聚合物浴中，並且送經夾頭。調整浴中濃度，以製造當乾燥時具氟化物固態塗層佔織物總重0.4%或1.0%之織物。聚合物浴亦含有乙二醛型樹脂Permafresh™ ULF(Omnova Solutions, Inc.)及檸檬酸活化之氯化鎂觸媒Catalyst 531™(Omnova Solutions, Inc.)或預催化之樹脂Permafresh™ EFC(Omnova Solutions, Inc.)、以浴中重量計為0.1%至0.3%之非離子界面活性劑Pat-Wet LF-55(Yorkshire Pat-Chem Inc.)及以浴中重量計為2%之矽酮乳液Siltouch SRS™(Yorkshire Pat-Chem Inc.)或者以浴中重量計為2%之聚烯烴乳液Pat-Soft PHD(Yorkshire Pat-Chem Inc.)。在150C下乾燥及硬化織物10分鐘。對織物進行許多性能試驗。

性能試驗-油排斥性

本試驗測定經處理織物對油系侵襲物之抵抗性。將一滴標準表面張力流體(一組8個，具減少的表面張力)滴在經處理的織物上。倘若30秒後未潤濕，則試驗次高標準數之流體(次低的表面張力)。當較低數之流體浸泡在織物中時，評定為次低數。例如，倘若第四號流體潤濕織物，則織物將接受評分3。本試驗之更詳細的說明描述於3M Protective Material Division's "Oil Repellency Test I"法(文件編號#98-0212-0719-0)。

性能試驗-油排斥性-耐久性

在接著已經5、10或20次接續清洗，接著滾動乾燥處理織

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 31 ）

物上進行油排斥性試驗(如家庭洗滌模擬之3M Protective Material Division "Laboratory Laundering Procedures(實驗室洗滌程序)"(文件編號#98-0212- 0703-4)。

性能試驗-去污

本試驗評估於模擬家庭洗滌期間強迫於油系中之沾污自經處理織物之釋放。以單一攪煉將5滴礦物油Stain K(Kaydol, Witco Chemical Co.)滴在織物表面上，將分開攪煉之5滴玉米油Stain E滴在織物上，並且將另外攪煉之5滴混合標準污物之馬達油Stain E滴在織物上。以玻璃紙覆蓋攪煉，且每一者以5磅重加重60秒。將重物及玻璃紙自織物去除。吊著樣品15-60分鐘，接著清洗及乾燥。以評分板評估樣品，且指定1至8之數字。8代表完全去除沾污，其中1代表非常暗的沾污。本試驗之更詳細的說明描述於3M Protective Material Division's "Stain Release Test I"法(文件編號#98-0212-0725-7)。

性能試驗-去污-耐久性

在接著已經5、10或20次接續清洗，接著滾動乾燥處理織物上進行去污試驗(如家庭洗滌模擬之3M Protective Material Division "Laboratory Laundering Procedures(實驗室洗滌程序)"(文件編號#98-0212- 0703-4)。

性能試驗-織物吸收力

本試驗提供織物吸收力之粗指標。將一滴水放在織物表面上，並且記錄該滴吸入織物，留下不光滑的濕表面所花的時間總和。本試驗之更詳細的說明描述於3M Protective

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 32 ）

Material Division's "Fabric Absorbency Test"法。此"吸收力時間"亦稱為"毛細時間"(文件編號#98-0212-0710-9)。

氟分析-燃燒試驗

本試驗經設計使用燃燒技術以決定存在於基板上之氟量。

著火組件：將二個尺度18鉑絲線嵌入#9橡膠塞，使每一絲線之1/4英吋突出在塞子的一側，以便利電源供應器之安裝，且使每一絲線之6英吋突出在橡膠塞的另一側。將6英吋長度連接在45網眼白金樣品圓筒容器(長度=1英吋，周長=$1^1/_2$英吋)之相反端。

程序：秤取0.10至0.12克織物基板，同時將樣品置於著火組件之樣品圓筒容器中。用移液管移15毫升去離子水至乾淨乾燥的1升聚碳酸酯燒瓶。以氧氣迫淨燒瓶30秒，且立即將白金電極組件放入燒瓶中，關緊塞子。倒置燒瓶，同時將其以微角度置於支持於環架上之環中。確定樣品不弄濕。

將絲線自10,000伏特電源供應器連接至白金電極。開啟Variac™及順時針地轉刻度盤，直到樣品著火為止。當樣品完全燃燒時，將Variac™刻度盤轉回零，並且自電極分離絲線。自環架移走燒瓶，並且震盪2分鐘，確定白金圓筒容器經完全地沖洗。使燒瓶靜置30分鐘，偶爾震盪。

用移液管將5毫升從燃燒瓶回收之溶液及5毫升總離子強度調整緩衝(TISB IV)緩衝溶液(84毫升濃縮HCl、242克三(羥甲基)胺基甲烷、230克酒石酸鈉，以水稀釋至1升)移至乾淨的50毫升塑膠燒杯中。將電極放入燒杯(Model #94-09氟離子電極及Model #90-01 單接合參考電極，售自Orion

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 33 ）

research Inc, Boston, MA)，開啟攪拌器，並且記錄儀器穩定後之微克讀值。沖洗及乾燥電極，並且自如下之微克讀值記錄氟離子(F^-)之ppm濃度。

$$\frac{\text{微克讀值} \times 3}{\text{樣品重}} = \text{樣品中之ppm } F^-$$

本試驗之更詳細的說明描述於3M Protective Material Division's "Fluorine Analysis Combustion Test"法(文件編號#98-0212-0723-2，1999年五月)。

本發明不應視為受限於上述之特例，而應瞭解其涵蓋完全地如附申請專利範圍所述之本發明各方面。本發明可應用之各種變化、類似方法及各種結構，一旦檢視本說明書，熟悉本技藝之人士顯而易見瞭解與本發明有關。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：具有產生陽離子的片段之新穎氟烷基聚合物）

本發明揭示一種氟化聚合物，用以提供去污性質予基材。本發明提供一種聚合的氟化聚合物，其含有全氟脂族、親水性、產生陽離子的以及N-羥烷基丙烯醯胺及/或二丙烯酸酯單體。

英文發明摘要（發明之名稱：NOVEL FLUOROALKYL POLYMERS CONTAINING A CATIONOGENIC SEGMENT）

Fluorochemical polymers for use in providing stain-release properties to a substrate material are disclosed. The present invention provides for polymeric fluorochemical polymers that include perfluoroaliphatic, hydrophilic, cationogenic, and either N-hydroxyalkylacrylamide and/or diacrylate monomers.

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

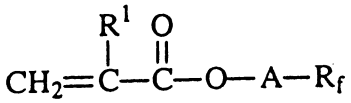
裝 訂 線

六、申請專利範圍

年 月 日修(更)正本

1. 一種聚合物，其包含：

i)45至70重量%之下式單體



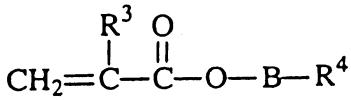
其中

R_f為全氟化基團，

R^1為H或CH_3-，且

A為二價鍵接基團，

ii)25至50重量%之下式單體



其中

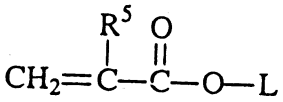
B為$—(CH_2CH_2O)_p—$，

R^3為H或CH_3-，

p為1至25，且

R^4為C_1-C_{12}烷基、芳基、芳烷基或烷芳基，

iii)1至10重量%之下式單體



其中

R^5為H或CH_3-，

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

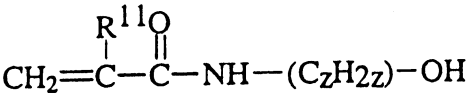
裝 訂 線

六、申請專利範圍

L為-(C_qH_{2q})-Y及其鹽類，且

Y為產生陽離子的部分，q為1至8，且

iv)1至8重量%之下式單體

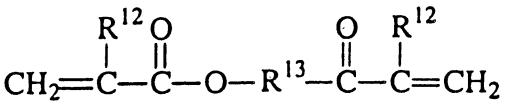


其中

z為1至12，且

R^{11}為H或CH_3-，及/或

v)0.001至5重量%之下式單體



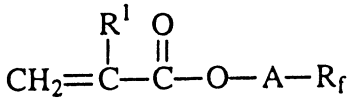
其中

R^{12}為H或CH_3-，

R^{13}為—(CH_2CH_2O)$_p$—，且

p為1至25。

2. 如申請專利範圍第1項之聚合物，其中該單體(i)為



其中

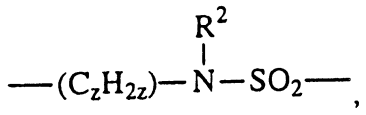
R_f為C_3-C_8全氟化基團，

A為C_2-C_6伸烷基或

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

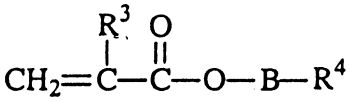
六、申請專利範圍



z為1至6，且

R^2為CH_3。

3. 如申請專利範圍第1項之聚合物，其中該單體(ii)為



其中

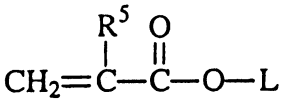
B為$—(CH_2CH_2O)_p—$，

R^3為H，

p為10至20，且

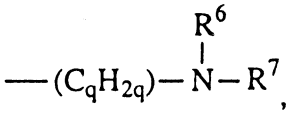
R^4為C_1-C_{12}烷基。

4. 如申請專利範圍第1項之聚合物，其中該單體(iii)為



其中

L為



q為1至4，

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

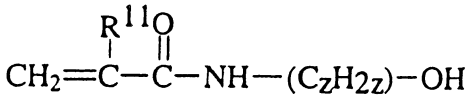
裝 訂 線

六、申請專利範圍

R^5為H或CH_3，且

R^6及R^7獨立地為C_1-C_{12}烷基。

5. 如申請專利範圍第1項之聚合物，其中該單體(iv)為

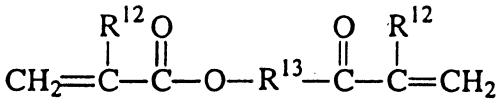


其中

z為1至6，且

R^{11}為H。

6. 如申請專利範圍第1項之聚合物，其中該單體(v)為



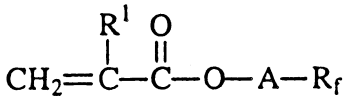
其中

R^{12}為H，

R^{13}為$—(CH_2CH_2O)_p—$，且

p為1至20。

7. 如申請專利範圍第1項之聚合物，其中該單體(i)為



其中

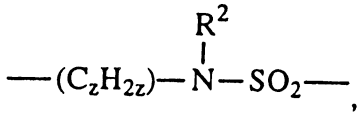
R_f為C_3-C_6全氟化基團，

A為C_2-C_4伸烷基或

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

六、申請專利範圍

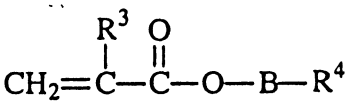


z為2，

R^1為H，且

R^2為CH_3。

8. 如申請專利範圍第1項之聚合物，其中該單體(ii)為



其中

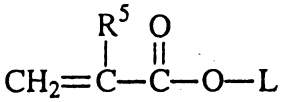
B為$—(CH_2CH_2O)_p—$，

R^3為H，

p為17，且

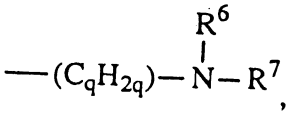
R^4為CH_3。

9. 如申請專利範圍第1項之聚合物，其中該單體(iii)為



其中

L為



本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

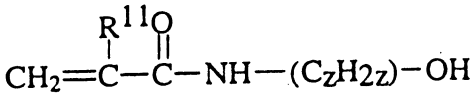
六、申請專利範圍

q為2，

R^5為CH_3，且

R^6及R^7為CH_3。

10. 如申請專利範圍第1項之聚合物，其中該單體(iv)為

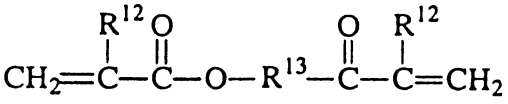


其中

z為1，且

R^{11}為H。

11. 如申請專利範圍第1項之聚合物，其中該單體(v)為



其中

R^{12}為H，

R^{13}為$—(CH_2CH_2O)_p—$，且

p為5-15。

12. 如申請專利範圍第1至11項中任一項之聚合物，其中該單體(i)之存在量為50至65重量%，該單體(ii)之存在量為35至40重量%，該單體(iii)之存在量為1至5重量%，且該單體(iv)之存在量為1至5重量%。

13. 如申請專利範圍第1至11項中任一項之聚合物，其中該單體(i)之存在量為45至65重量%，該單體(ii)之存在量為

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

六、申請專利範圍

30至50重量%，該單體(iii)之存在量為1至10重量%，且該單體(v)之存在量為0.01至2重量%。

14. 如申請專利範圍第1至11項中任一項之聚合物，其中該單體(i)之存在量為50至60重量%，該單體(ii)之存在量為35至45重量%，該單體(iii)之存在量為1至5重量%，且該單體(v)之存在量為0.1至1重量%。

15. 一種提供去污性質予基板之組合物，其含有至少一種如申請專利範圍第1至11項中任一項聚合物之實質上不含有機溶劑之水溶液或分散液。

16. 如申請專利範圍第15項之組合物，尚含有耐久壓製樹脂。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線