



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109689623 A

(43)申请公布日 2019.04.26

(21)申请号 201780055171.6

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

(22)申请日 2017.08.29

11256

代理人 李勇 徐志明

(30)优先权数据

62/385,457 2016.09.09 US

(51)Int.Cl.

C07C 311/09(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08K 5/17(2006.01)

2019.03.07

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/049082 2017.08.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/048675 EN 2018.03.15

(71)申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 G·特维罗维斯基

C·P·贾里瓦拉 T·P·科伦

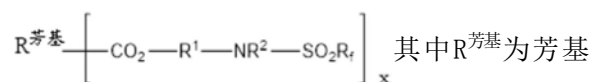
权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

部分氟化的芳族酯

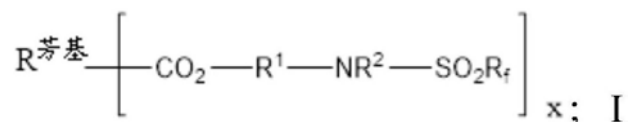
(57)摘要

本发明描述了下式的化合物：



其中R^{芳基}为芳基基团；R¹为直链或支链的C₂-C₄₀烃基基团；R²为C₁-C₄烷基；R_f为具有平均3至5个碳原子的全氟化基团；并且下标x为1至3。

1. 一种组合物,所述组合物包含热塑性聚合物和下式的添加剂:



其中

$\text{R}^{\text{芳基}}$ 为芳基基团;

R^1 为直链或支链的 C_2 - C_{40} 烃基基团;

R^2 为 C_1 - C_4 烷基;

R_f 为具有平均3至5个碳原子的全氟化基团;

并且

下标x为1至3。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述添加剂含有至少95%的直链全氟丁基基团。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述添加剂含有少于5%的其它全氟烷基基团。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述热塑性聚合物选自由聚酰胺、聚酯、聚氨酯、环氧化物、环氧树脂、(甲基)丙烯酸酯、聚苯乙烯、有机硅和聚烯烃组成的组。

5. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述添加剂占所述组合物的0.1重量%至5重量%。

6. 根据权利要求1所述的组合物,其中 R^1 为 C_1 - C_{40} 烷基或亚烷基。

7. 根据权利要求1所述的组合物,其中 R^1 为 C_2 - C_{30} 烷基或亚烷基。

8. 根据权利要求1所述的组合物,其中 $\text{R}^{\text{芳基}}$ 选自苯基、萘基、蒽基、菲基苯并萘基和茚基。

9. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述 $\text{R}^{\text{芳基}}$ 选自邻位-或间位-取代的苯基。

10. 一种成形制品,所述成形制品包含根据权利要求1-9中任一项所述的组合物。

11. 根据权利要求10所述的成形制品,所述成形制品选自膜、片材和纤维的组。

部分氟化的芳族酯

背景技术

[0001] 本发明涉及部分氟化的具有氟代脂族和无氟脂族基团的磺酰胺化合物。本发明还涉及聚合物组合物,该聚合物组合物包含含氟组合物和由热塑性组合物制成的成形制品。

[0002] 根据H.C.Fielding的《有机氟化合物及其应用》(“Organofluorine Compounds and Their Applications,”),R.E.Banks编辑,化学工业协会(Society of Chemical Industry),第214页,1979年,有机氟化合物作为表面活性试剂(即表面活性剂)和表面处理剂的实用性大部分是由于C₆-C₁₂氟碳基团的极低表面自由能。一般来讲,上述有机氟物质为具有碳键合的氟的那些,所述碳键合的氟呈一价氟代脂族基团(诸如全氟烷基基团)形式,通常为-C_nF_{2n+1},其中n为至少3,所述基团的末端部分为三氟甲基,-CF₃。

[0003] 许多专利已经提出向热塑性塑料中添加某些含氟化合物赋予热塑性制品诸如纤维拒油性和拒污性。例如,美国专利5,025,052 (Crater等人)描述了使用含氟代脂族基团的2-噁唑烷酮化合物,所述化合物具有利用有机连接基团键合到其5-位的一价附带脂族基团。据说所述化合物可用于纤维材料,诸如纺织物的表面处理,并且也用于通过熔融挤出或注塑来制备纤维、膜和模塑制品。

[0004] 美国专利5,380,778 (Buckanin)描述了在热塑性组合物中使用含氟氨基醇,所述热塑性组合物可例如通过挤出或模塑来熔融和成型,以提供具有期望的拒油性和防水性特性的纤维和膜。

[0005] 美国专利5,451,622 (Boardman等人)描述了通过含氟哌嗪化合物和热塑性聚合物的熔融挤出混合物制得的成型制品,诸如纤维和膜。

[0006] 美国专利5,898,046描述了由热塑性聚合物和氟碳化物/脂族烃单酯的混合物形成的抗性组合物,其中所述脂族烃部分可具有约12至约76个碳原子。

[0007] 国际公布专利申请W0 97/22576 (Raiford等人)描述了向热塑性聚合物中添加含氟二酯,其赋予所得的纤维、织物、非织造材料、膜或模塑制品对低表面张力流体的排斥性。

[0008] 国际公布专利申请W0 99/05345 (Gasper等人)公开了疏水和疏油纤维,所述纤维包含合成有机聚合物和为衍生自二聚体或三聚体酸的含氟酯或酰胺的化合物。

[0009] 美国专利5,411,576 (Jones等人)描述了一种油性防雾驻极体过滤介质,其包含熔喷驻极体微纤维和可熔融加工的含氟化合物,所述含氟化合物具有至少25℃的熔点和约500至2500的分子量,所述含氟化合物为具有15至50个碳原子的含氟哌嗪、噁唑烷酮或全氟化烷烃。美国专利5,300,587 (Macia等人)描述了通过将全氟聚醚和热塑性聚合物共混制备的拒油性聚合物组合物。美国专利5,336,717 (Rolando等人)公开了衍生自具有末端烯属双键的单体与具有氟代脂族基团和可聚合双键的含氟烯烃的反应的含氟化合物接枝共聚物。

[0010] 国际公布申请W0 98/15598 (Yamaguchi等人)描述了例如可用于厨具和浴室用具的拒水性和拒油性树脂组合物,其包含热塑性或热固性树脂和全氟烷基化聚合物,此类组合物表现出优异的抗污性和可模塑性。全氟烷基聚合物可以是含有5至18个碳的全氟烷基基团的(甲基)丙烯酸酯和亲水性基团的(甲基)丙烯酸酯的共聚物,与任意的可共聚的共聚单体,其可以是C₁-C₂₅(甲基)丙烯酸烷基酯,优选C₈-C₂₂烷基酯。

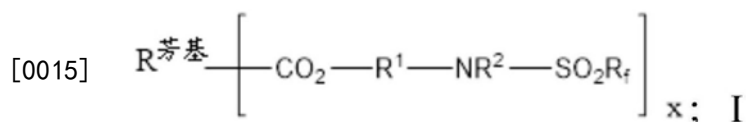
[0011] 虽然这些含氟化合物熔融添加剂可在一些情况下赋予热塑性树脂令人满意的疏水性和/或疏油性,但它们在300℃(在工业中经常遇到的熔体加工温度)以上通常具有差的热稳定性,并且它们还可以是非常昂贵的,从而导致其商业效用的局限性。

[0012] 多年来,已经使用由Van Wente等人于1954年5月25日公布的,题目为“超细有机纤维的制造”(“Manufacture of Super Fine Organic Fibers”)的美国海军研究实验室(Naval Research Laboratories)第4364号报告中所述的熔喷装置类型,由聚丙烯制备非织造纤维填料纤维网。此类熔喷微纤维纤维网持续广泛用于过滤颗粒状污染物,例如,作为面罩和滤水器,以及用于其它目的,例如从水中除去油。

[0013] 用于从空气中移除颗粒状污染物的纤维过滤器还由原纤化聚丙烯膜制成。在将膜原纤化之前,可通过对所述膜静电充电来提供驻极体过滤增强。可处理普通聚合物诸如聚酯、聚碳酸酯等以产生高带荷的驻极体,但这些电荷通常是短暂存在的,尤其是在潮湿条件下。所述驻极体结构可以是膜或片材,其可用作电声装置(诸如麦克风、耳机和扬声器)以及尘埃粒子控制、高压静电发生器、静电记录仪和其它应用中的静电元件。

发明内容

[0014] 本公开提供了下式的部分氟化的磺酰胺化合物:



[0016] 其中

[0017] $R^{\text{芳基}}$ 为芳基基团;

[0018] R^1 为直链或支链的 C_2 - C_{40} 烷基(烷基或芳基?基团两者);

[0019] R^2 为 C_1 - C_4 烷基;

[0020] R_f 为具有平均3至5个碳原子的全氟化基团;

[0021] 并且

[0022] 下标 x 为1至3。

[0023] 已报告,某些含全氟辛基(C_8F_{17} -)的化合物可趋于在活生物体内生物积累。该趋势已作为关于一些含氟组合物的潜在问题而被引用。例如,参见U.S. 5,688,884(Baker等人)。因此,人们期望一种含氟组合物,其在从生物体系中更有效消除的同时有效提供期望功能特性(例如,斥水性和斥油性,表面活性剂特性等)。然而,已宣称具有六个或更多个碳的由式 $\text{F}(\text{CF}_2)_n$ -表示的全氟烷基基团具有获得可用性能的自对准能力,而较短的链(例如 C_4F_9 -)缺少良好性能所需的自对准。参见Phillips和Dettree, J. Col和Interface Sci., 第56(2)卷,1976年8月。

[0024] 因此,对于提供较短链的全氟烷基组合物(其具有较低的生物累积,同时保持必需的性能)仍然存在挑战。

[0025] 本发明还提供一种聚合物组合物,该聚合物组合物包含部分氟化的式I的化合物和热塑性或热固性聚合物。本发明的聚合物组合物可例如通过挤出或模塑来熔融或成型,以产生成型制品,诸如纤维、膜和模塑制品,其表面表现出优异的拒油性和拒水性。拒斥性聚合物组合物尤其可用于制备用于医用手术服和医用手术洞巾的非织造织物,其中要求对

体液的排斥性。由本发明的拒斥性聚合物组合物制成的膜可用于例如用于防潮和/或防油脂包装、防粘内衬和多层结构。

[0026] 在另一方面,本发明提供油性防雾驻极体过滤介质,其包含由本发明的拒斥性聚合物组合物制成的聚丙烯驻极体纤维,其中所述氟化合物具有至少25℃的熔融温度。优选地,纤维可以呈熔喷微纤维的形式。

[0027] 在另一方面,本发明提供了一种从含油性气溶胶颗粒中过滤颗粒状物质的方法,其包括使所述空气通过由本发明的拒斥性聚合物组合物制成的驻极体过滤介质。本发明的驻极体过滤介质具有改善的驻极体过滤增强,并且在暴露于油性气溶胶时保持该增强。此外,本发明的驻极体过滤介质在加速老化条件下维持功能性过滤增强电荷水平。

[0028] 目前可用的纤维聚丙烯驻极体过滤器,一些由熔喷聚丙烯微纤维制成,并且其它由原纤化聚丙烯膜制成,能够示出热稳定的驻极体过滤增强。遗憾的是,由聚丙烯制成的纤维驻极体过滤器(无论是熔喷微纤维还是原纤化膜)在暴露于油性气溶胶时趋于比一些目的所期望的更快地丧失其驻极体增强的过滤功效。需要改善空气过滤器在气溶胶油的存在下,尤其是在呼吸器中的长期功效。

[0029] 本发明的新型纤维驻极体过滤介质尤其可用作呼吸器的空气过滤元件,诸如面罩或用于诸如加热、通风和空调这样的目的。在呼吸器应用中,新型驻极体过滤介质可以呈模塑或折叠的半面罩、可替换的盒或罐、或预过滤器形式。在此类应用中,本发明的空气过滤元件令人惊讶地有效移除诸如存在于香烟烟雾中或来自内燃机的废气中的油性气溶胶。当用作空气过滤介质(诸如在呼吸器中)时,驻极体过滤介质令人惊讶地具有比由100%聚丙烯纤维制成的相当驻极体过滤介质更高的过滤性能。

[0030] 如本文所用:

[0031] “烷基”是指直链或支链、环状或非环状的饱和或不饱和单价烃。

[0032] “亚烷基”是指直链或支链的环状或非环状、饱和或不饱和的多价烃。

[0033] “烯基”是指直链或支链的不饱和烃。

[0034] “芳基”是指一价芳族,诸如苯基、萘基等。

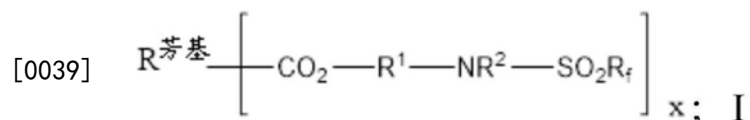
[0035] “亚芳基”是指多价芳族,诸如亚苯基、亚萘基等。

[0036] “亚芳烷基”是指具有附接到亚烷基的芳基基团的如上定义的基团,例如苄基、1-萘乙基等。

[0037] “烃基”包括所有指示价态的烃基烷基、亚烷基和芳基基团。除非另外指明,否则非聚合的烃基基团通常含有1至40个碳原子。

具体实施方式

[0038] 本公开提供下式的含氟化合物磺酰胺化合物:



[0040] 其中

[0041] $R^{\text{芳基}}$ 为芳基基团

[0042] R^1 为直链或支链的 C_2 - C_{40} 烃基基团;

[0043] R^2 为 C_1 - C_4 烷基；

[0044] R_f 为具有平均3至5个碳原子的全氟化基团；

[0045] 并且下标 x 为1至3。

[0046] 本公开提供含氟组合物，该含氟组合物包含热塑性或热固性聚合物和至少一种式I的氟化磺酰胺化合物。

[0047] 在一些优选的实施方案中，本发明的氟化磺酰胺化合物及其组合物即使在具有较短的 C_3 - C_5 全氟烷基基团的情况下仍提供必要的性能。此外，与较长链(C_8)同系物相比，短链全氟羧酸(假定的中间降解产物)具有较低的毒性和较低的生物累积。出于这些原因， R_f 基团选自 C_3 - C_5 全氟烷基基团。在优选的实施方案中， R_f 选自含有至少95%的直链 C_3 - C_5 基团和少于5%的其它全氟烷基基团。

[0048] $R^{\text{芳基}}$ 为具有1-3价的芳基基团，包括苯基、萘基、蒽基、菲基、苯并萘基和茚基。芳基基团还可被一个或多个烷基基团即亚烷芳基基团取代。优选的 $R^{\text{芳基}}$ 基团包括邻位或间位取代的苯基。

[0049] R^1 被选择为非氟化烃基部分时， R^1 可以是直链或支链的、饱和或不饱和的、环状或非环状的(或它们的任何组合)具有1至40个碳原子和1至20个链中氧原子的烷基或亚烷基基团。另选地， R 可含有芳基或亚芳基基团。考虑到适用于下面详细描述的反应方案步骤中的化合物，将更好地理解预期用于有机部分 R 的结构范围。

[0050] 在一些实施方案中， R^1 为式 $-C_nH_{2n}-$ 的1至40，优选2至30，并且最优选2至10个碳原子的直链或支链亚烷基基团，其中 n 为1至40，优选2至30，并且最优选2至20。烷基或亚烷基基团还可被一个或多个芳基基团即亚芳烷基取代。在其它实施方案中， R^1 为式 $-C_nH_{2n-1}-$ 的三价亚烷基，其中 n 为1至40，优选2至30，并且最优选2至20。在此类实施方案中， R^1 可在式II中指定为 $R^{\text{烷基}}$ 。

[0051] 氟代脂族磺酰胺化合物可使用已知的有机反应，诸如在US5451622 (Boardman等人)中公开的那些来制备，其以引用方式并入本文。优选的制备方法是由含有氟代脂族基团的磺酰胺链烷醇与芳基酰卤或酯的反应。



[0053] 其中

[0054] $R^{\text{芳基}}$ 为芳基基团；

[0055] R^1 为直链或支链的 C_2 - C_{40} 烃基基团；

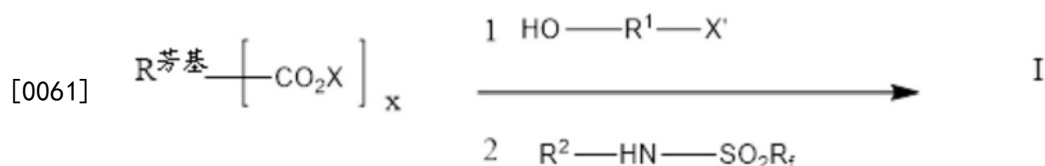
[0056] R^2 为 C_1 - C_4 烷基；

[0057] R_f 为具有平均3至5个碳原子的全氟化基团；

[0058] X 为离去基团，包括卤化物、烷氧基、甲苯磺酰基和酯；

[0059] 并且下标 x 为1至3。

[0060] 另选地，芳基酰卤(或酯)首先与式 $HO-R^1-X'$ 的链烷醇反应，其中 X' 为离去基团，之后进行与磺酰胺反应。



[0062] 其中

[0063] $\text{R}^{\text{芳基}}$ 为芳基基团；

[0064] R^1 为直链或支链的 C_2 - C_{40} 烃基基团；

[0065] R^2 为 C_1 - C_4 烷基；

[0066] R_f 为具有平均3至5个碳原子的全氟化基团；

[0067] X和X' 独立地为包括卤化物、烷氧基、甲苯磺酰基和酯的离去基团；

[0068] 并且下标x为1至3。

[0069] 实际上,优选的是 R_f 基团为直链全氟烷基基团,并且具有少于5摩尔%的非直链同分异构体,全氟烷基磺酰基卤原料理想地通过直链 C_3 - C_5 磺酰氟,优选直链 C_4 磺酰氟的电化学氟化(ECF)来制备。在较长链磺酰氟的情况下,所述电化学氟化产生直链和支链异构体的复杂混合物,以及更高和更低的同系物。直链 C_3 - C_5 烷基磺基氟的ECF主要产生直链产物与微量同系物。

[0070] 本发明提供一种合成的有机聚合物组合物,其包含一种或多种由式I表示的氟化低聚物和热塑性或热固性有机聚合物。由式I表示的化合物可用作聚合物熔融添加剂,以赋予热塑性或热固性聚合物期望的低表面能特性。

[0071] 可用的聚合物包括热塑性和热固性聚合物两者,并且包括聚酰胺,例如尼龙-6和尼龙-66、聚酯等,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚氨酯、环氧化物、环氧树脂、(甲基)丙烯酸酯、聚苯乙烯、有机硅和聚烯烃,例如聚乙烯和聚丙烯。优选热塑性聚合物诸如聚烯烃。由于存在含氟化合物添加剂,所以所得的制品具有改善的拒油性和拒水性、低表面能和抗污性。

[0072] 本发明的成型制品(例如,纤维、膜和模制或挤压制品)可例如通过共混或以其它方式均匀地混合烷基化氟化合物低聚物和聚合物(例如,通过充分地混合低聚物与粒化或粉末状聚合物),以及通过已知方法将混合物熔融挤成成型制品(诸如,球剂、纤维或膜)来制造。可将添加剂本身与聚合物混合或可将其以其在聚合物中的添加剂的“母料”(浓缩物)的形式与聚合物混合。母料通常含有约10重量%至约25重量%的含氟化合物添加剂。另外,添加剂的有机溶液可与粉末状或粒化聚合物混合,将该混合物干燥以去除溶剂,然后熔融并挤出成期望的成型制品。另选地,熔融添加剂(作为化合物或母料)可被喷射成熔融聚合物料流以在挤出成期望的成型制品之前即刻形成共混物。

[0073] 当使用热固性树脂,诸如环氧树脂、聚氨酯和丙烯酸酯时,可将含氟化合物低聚物与树脂混合,并且通过施加热进行固化。优选地,此类热固性树脂可通过反应性挤出技术进行加工,诸如U.S.4,619,976 (Kotnour) 和U.S.4,843,134 (Kotnour) 中所提出的。

[0074] 含有式I的化合物的热塑性组合物可用于为纤维提供拒油性和拒水性。含氟化合物添加剂是可熔融加工的,即在用于形成纤维的熔融加工条件下遭受基本上不降解。

[0075] 组合物中含氟化合物的量是足以产生成型制品,所述制品具有带拒油性和拒水性 和/或防污性的期望特性的表面。优选地,含氟化合物的量将是提供基于成型制品的重量计约100ppm至10,000ppm的氟,更优选200ppm至5000ppm,最优选400ppm至3000ppm的氟的量。

[0076] 在熔融挤出纤维、膜或挤压制品之后,可进行退火步骤以增强拒油性和拒水性。退火显然允许含氟添加剂迁移到热塑性聚合物的表面,从而导致拒斥性能增加、减小的表面活性、改善的耐溶剂性和改善的剥离特性。纤维或膜在一定温度下退火一定的时间,所述时间足以增加表面处氟化合物添加剂的量。有效的时间和温度将彼此成反比关系,并且各种条件将是合适的。例如,使用聚丙烯,所述退火过程可在约50℃至120℃下在低于熔融温度下进行持续约30秒至10分钟。退火也可通过与加热辊(例如压花辊)在50℃至160℃下接触约1至30秒的时间段来进行。在一些情况下,退火期间存在水分(例如,通过使用高压釜来退火)可改善含氟化合物添加剂的有效性。所述退火方法还可通过使聚合物表面处的氟含量最大化而有助于减少必需添加剂的量物。

[0077] 除了其在改性纤维的特性中的用途之外,本发明的聚合物组合物还可用于制备用于非织造织物的吹塑微纤维,其具有低表面能、拒油性和拒水性和/或防污性。用于形成熔喷纤维的树脂(诸如聚丙烯)应当基本上不含可能增加电导率或以其它方式妨碍纤维接受和保持静电电荷的能力的材料,诸如抗静电剂。当本发明的含氟化合物用作对熔喷微纤维的添加剂时,添加剂优选以约0.2重量%至10重量%,更优选0.5重量%至5重量%,并且最优选0.5重量%至2重量%的量存在。

[0078] 如本文所用,术语“纤维”和“纤维的”是指颗粒物,一般是指热塑性树脂,其中颗粒物的长度与直径比大于或等于约10。纤维直径可在约0.5微米最多至至少1,000微米的范围内。每根纤维可具有多种横截面几何形状,可为实心的或中空的,并且可通过例如在挤出之前将染料或颜料掺入聚合物熔体中而着色。

[0079] 用于本发明的热塑性烯烃聚合物的纤维的非织造纤维网包括通过用于制造非织造纤维网的常规已知方法中的任一种制造的非织造纤维网。例如,纤维非织造纤维网可通过纺粘技术或熔喷技术或上述两者的组合来制备。纺粘纤维通常为小直径纤维,所述纤维通过经由喷丝头的多个细小的、通常为圆形的毛细管将熔融热塑性聚合物以长丝形式挤出而形成的,其中挤出的纤维的直径迅速减小。熔喷纤维通常通过多个细小的通常圆形的模塑毛细管将熔融的热塑性材料以熔融的线或丝挤出到高速的通常被加热的气体(例如空气)气流中而形成,该气流使熔融的热塑性材料的丝细化以减小它们的直径。此后,熔喷纤维由高速气流运送并沉积在收集面上,以形成随机分配的熔喷纤维的网。非织造纤维网中的任一种均可由单一类型的纤维或在热塑性烯烃聚合物的类型和/或厚度方面不同的两种或更多种纤维制成。另选地,皮芯型纤维可被挤出,在每一层中含有不同的聚合物组合物或者在每一层中含有相同的聚合物组合物,但在外皮层中采用较昂贵的含氟化合物组分。

[0080] 可用于本发明中的熔喷聚丙烯微纤维可如Van Wente,A,“超细热塑性纤维”(“Superfine Thermoplastic Fibers,”),工业工程化学(Industrial Engineering Chemistry),第48卷,第1342-1346页(1956年)和1954年5月25日出版的海军研究实验室(Naval Research Laboratories)的Van Wente等人的标题为“超细有机纤维的制造”(“Manufacture of Super Fine Organic Fibers”)的第4364号报告中所述制备,或者由含有颗粒物质的微纤维网制备,诸如例如在美国专利3,971,373(Braun)、4,100,324(Anderson)和4,429,001(Kolpin等人)中所公开的那些。非织造织物的多层构造享有广泛的工业和商业实用性,并且包括各种用途,诸如用于医用手术服和医用手术洞巾的织物。此类多层构造的组成层的性质可根据期望的最终使用特性而有所不同,并且可包括可用组合

的两层或更多层熔喷和纺粘纤维网,诸如美国专利5,145,727和5,149,576中所述的。当熔喷纤维被轰击时,熔喷微纤维网的过滤功效可改善两倍或更多倍,因为它们从具有带电粒子诸如电子或离子的孔中发出,从而使所述纤维网成为驻极体。类似地,纤维网可通过在将其收集之后暴露于电晕来制备驻极体。熔喷聚丙烯微纤维尤其是有用的,然而还可使用其它聚合物,诸如聚碳酸酯和多卤烃,其可熔喷并在预期环境条件下具有适当的体积电阻率。

[0081] 多种构造中的任一种,尤其是多层构造诸如SMS (纺粘/熔喷/纺粘) 构造,可由上述纤维和织物制成,并且此类构造将在任何需要一定程度的疏水性、疏油性(或其它流体排斥性,诸如体液)的应用中具有实用性。由本发明的合成有机聚合物组合物制备的纤维可用于织造和非织造医用织物(诸如手术洞巾、手术服和面罩)、工业服装、户外织物(诸如雨伞、遮阳伞、帐篷等)、雨衣和其它户外服装、以及家具诸如桌布和浴帘,和许多其它相关用途。

[0082] 优选地,将过滤介质退火,即,在足够温度下加热足够的时间以使得含氟化合物添加剂在纤维表面聚集。一般来讲,在约140℃下约1至10分钟是足够的,但在较高温度下可使用较短时间,并且在较低温度下可能需要较长时间。

[0083] 用于本发明的纤维驻极体过滤器的吹塑微纤维通常具有约5微米至约30微米,优选约7微米至约10微米的有效纤维直径,如根据1952年的Davies.C.N.,“气载尘埃和颗粒的分离”,伦敦机械工程师学会,会刊1B, (Davies,C.N.,“The Separation of Airborne Dust and Particles,”Institution of Mechanical Engineers,London,Proceedings 1B) 中阐述的方法计算的,熔喷微纤维优选具有小于1至50μm范围内的有效纤维直径。

[0084] 本发明的驻极体过滤介质的基重优选在约10至500g/m²,更优选约10至100g/m²的范围内。在制备熔喷微纤维料片的过程中,可通过例如改变收集器速度或模具吞吐量来控制基重。过滤介质的厚度优选为约0.25mm至20mm,更优选约0.5mm至2mm。驻极体过滤器介质和制备其的聚丙烯树脂不应经受可能增加其电导率的任何不必要的处理,例如将其暴露于γ射线、紫外线照射、高温分解、氧化等。

[0085] 本发明的驻极体过滤器的熔喷微纤维或原纤化纤维可通过以下方法来带静电:美国专利注册号30,782 (van Turnhout) 或注册号31,285 (van Turnhout) 中所述的方法或用于对驻极体充电或极化的方法,例如通过美国专利号4,375,718 (Wadsworth等人); 4,588,537 (Klasse等人); 或4,592,815 (Nakao) 的方法。一般来讲,充电过程包括使材料经受电晕放电或脉冲高电压。

[0086] 可制备由本发明的组合物制备的膜,其可用于例如耐油脂包装、隔离衬垫和微孔4375718膜应用。这些膜可用于制备多层构造,其中一层、多于一层或所有层含有含氟化合物添加剂。

[0087] 本发明由以下实施例说明,但不旨在限于以下实施例。除非另外指明,以下实施例和测试方法中所示所有百分比均为重量%。

[0088] 实施例

[0089] 材料

[0090] 除非另外指明,否则所有化学品均得自或可通常购自化学品公司诸如密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学公司 (Sigma-Aldridge Chemical Company, St. Louis, MO)。

[0091] C18二酯 (C₄F₉SO₂N (CH₃) CH₂CH₂OOC (CH₂)₁₆COOCH₂CH₂ (CH₃) NSO₂C₄F₉) 通过以下美国专利US7396866B2的F-4中描述的方法制备。

[0092] 方法

[0093] 拒水性测试方法

[0094] 为了进行拒水性测试,将根据下述实施例和比较例制备的膜样品置于平坦的水平表面上。将五小滴水或水/异丙醇(IPA)混合物轻轻置于与膜样品相距至少两英寸(约5cm)的点处。在45°角观察十秒钟之后,如果五滴中的四滴作为球体或半球体可见,则可认为该膜样品通过测试。所报告的拒水性等级对应于膜样品通过上述测试的最高编号的水或水/IPA混合物。期望具有至少4,优选至少6的拒水性等级。拒水性等级和对应的水/IPA混合物示于下表1中:

[0095] 表1:

[0096]

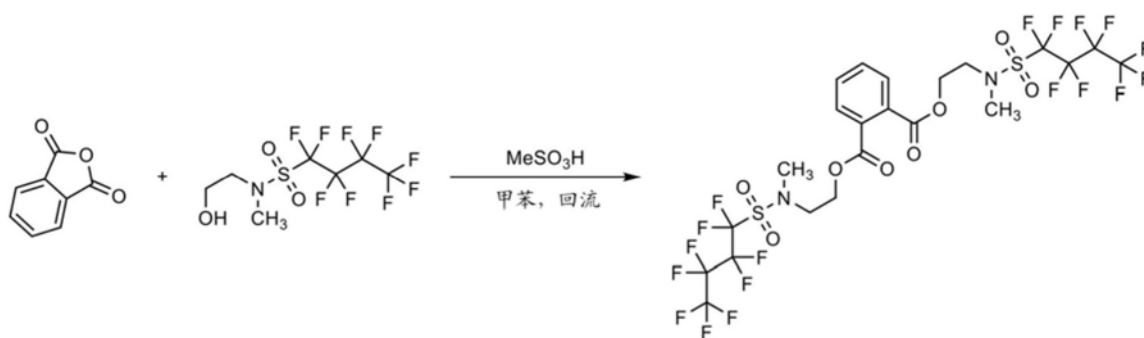
拒水性等级	水/IPA 共混物 (体积%)
0	100/0

[0097]

1	90/10
2	80/20
3	70/30
4	60/40
5	50/50
6	40/60
7	30/70
8	20/80
9	10/90
10	0/100

[0098] 制备例1 (PE1)

[0099]

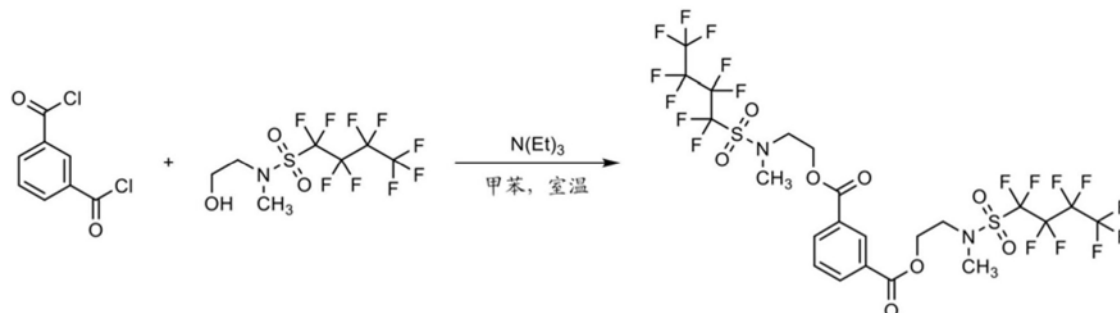


[0100] 将1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟-N-(2-羟乙基)-N-甲基-丁烷-1-磺酰胺(249g, 697.11mmol)、甲磺酸(1.73mL, 26.1mmol)、异苯并呋喃-1,3-二酮(51.5g, 348mmol)和甲苯(174mL, 1630mmol)添加到配备有磁力搅拌棒和回流冷凝器的500mL圆底烧瓶中。将反应混合物在110℃下搅拌18小时。然后将三乙胺(3.67mL, 26.1mmol)加入到所得的浅黄色溶液中,并使反应混合物冷却至室温。通过过滤收集所得的沉淀,用甲苯洗涤,并且在真空下干燥以提供为白色固体的苯-1,2-二羧酸双[2[甲基(1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁基磺酰基)]

氨基]乙基]酯(273g, 323.3mmol, 93.0%收率)。材料的特性通过LC/MS和NMR技术进行确认。

[0101] 制备例2 (PE2)

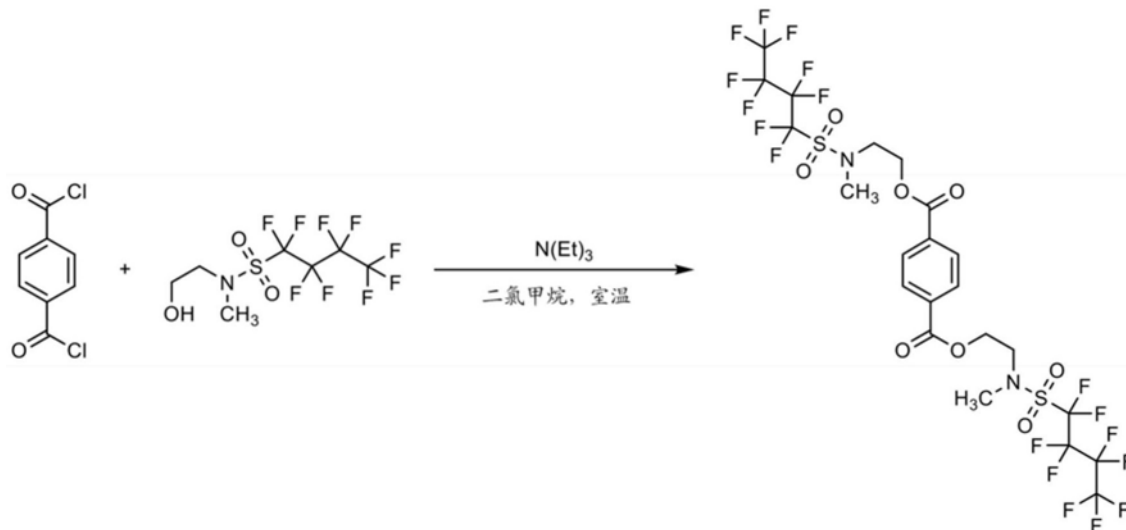
[0102]



[0103] 将1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟-N-(2-羟乙基)-N-甲基丁烷-1-磺酰胺(2.01当量, 566mmol)、三乙胺(2.2当量, 620mmol)和甲苯(0.5M, 5280mmol)添加到配备有机械搅拌器、回流冷凝器和含有溶解于甲苯和二氯甲烷混合物中的苯-1,3-二碳酰氯(57.2g, 282mmol)的加料漏斗的1L 3-颈烧瓶中。在氮气正压力下,将溶解的乙醇添加到搅拌的反应混合物中。观察到放热,并且开始形成白色沉淀。添加完成后,使反应混合物在室温搅拌18小时,到那时,添加水(300mL)。使混合物搅拌5分钟,并且通过过滤收集所得白色固体,然后用二氯甲烷(300mL, 3x)和水(300mL, 3x)依次洗涤。所得白色粉末经由甲苯的共沸蒸馏干燥以提供为白色固体的苯-1,3-二羧酸双[2[甲基(1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁基磺酰基)氨基]乙基]酯(219g, 259.3mmol, 92.0%收率)。材料的特性通过LC/MS和NMR技术进行确认。

[0104] 制备例3 (PE3)

[0105]

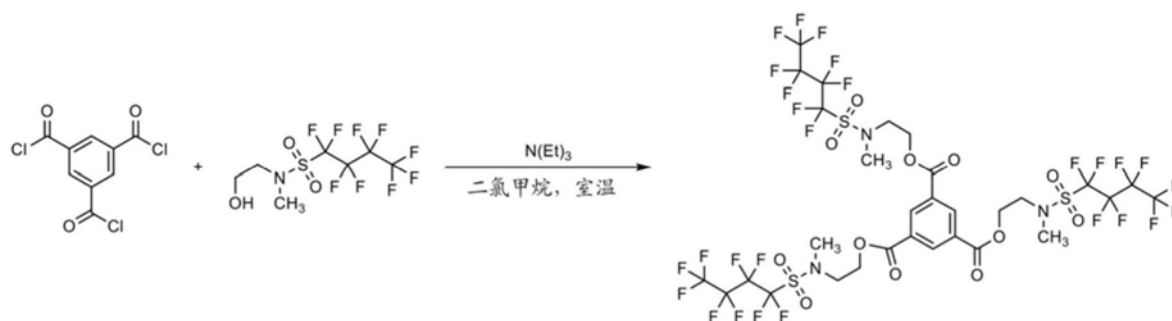


[0106] 将1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟-N-(2-羟乙基)-N-甲基丁烷-1-磺酰胺(176.82g, 495.03mmol)、三乙胺(54.827g, 541.82mmol)和二氯甲烷(500mL, 7800mmol)添加到配备有机械搅拌器、回流冷凝器和含有溶解于二氯甲烷中的苯-1,4-二碳酰氯(50g, 246.28mmol)的加料漏斗的1L 3-颈烧瓶中。在氮气的正压力下,将溶解的乙醇添加到搅拌的反应混合物中。观察到放热,并且开始形成白色沉淀。添加完成后,使反应混合物在室温搅拌18小时,在那时,添加水(300mL)。使混合物搅拌5分钟,并且通过过滤收集所得白色固体,然后用二氯甲烷(300mL, 3x)和水(300mL, 3x)依次洗涤。所得白色粉末经由甲苯的共沸蒸馏干燥以提供

为白色固体的苯-1,4-二羧酸双[2-[甲基(1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁基磺酰基)氨基]乙基]酯(202g,239.2mmol,97.12%收率)。材料的特性通过LC/MS和NMR技术进行确认。

[0107] 制备例4 (PE4)

[0108]



[0109] 将1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟-N-(2-羟乙基)-N-甲基丁烷-1-磺酰胺(4.05g,11.3mmol)、三乙胺(1.73mL,12.4mmol)和二氯甲烷(7.5mL,0.5M,117.5mmol)添加到配备有磁力搅拌器的20mL小瓶中。苯-1,3,5-三碳酰氯(1.0g,3.7668mmol)溶解于二氯甲烷中,缓慢添加到搅拌的反应混合物中。观察到放热,并且开始形成白色沉淀。一旦添加完苯-1,3,5-三碳酰氯之后,将反应混合物在室温下持续搅拌18小时,到那时,将反应混合物倾注到含有水(300mL)的烧杯中。使混合物搅拌5分钟,并且通过过滤收集所得白色固体,然后用二氯甲烷(50mL,3x)和水(50mL,3x)依次洗涤。在高真空下干燥所得的白色粉末,并且加热72小时以提供为白色固体的苯-1,3,5-三羧酸三[2-[甲基(1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁基磺酰基)氨基]乙基]酯(3.0g,2.4436mmol,65%收率)。材料的特性通过LC/MS和NMR技术进行确认。

[0110] 实施例1-3 (EX1-EX3) 和比较例4-5 (CE4-CE5)

[0111] 为了制备EX1-EX3,首先制备95:5聚氨酯基料:添加剂于MEK中的4重量%的溶液。在EX1-EX3中所用的添加剂分别如上文PE1-PE3所述的制备。然后通过将所得的涂覆溶液涂覆到玻璃片上,干燥并在175℃或110℃中的任何一个退火制备EX1-EX3样品。

[0112] 与上述EX1-EX3相同的方式制备CE4,不同的是 $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OOC(CH_2)_{16}COOCH_2CH_2(CH_3)NSO_2C_4F_9$ 为含氟化合物添加剂。

[0113] 与上述EX1-EX3相同的方式制备CE5,不同的是不存在含氟化合物添加剂。

[0114] 使用上述测试方法测试对于所得EX1-EX3和CE4-CE5膜样品的拒水性。结果报告在下表2中。

[0115] 表2:

[0116]

实施例	添加剂	固化温度(℃)	拒水性等级
EX1	PE1	175	4
EX2	PE2	175	9
EX3	PE3	175	4
CE4	C18二酯	110	10
CE5	无	175	0