



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101124271 B

(45) 授权公告日 2011. 05. 18

(21) 申请号 200580048387. 7

C07C 323/12 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 11. 03

C07C 69/63 (2006. 01)

(30) 优先权数据

11/012, 444 2004. 12. 15 US

(56) 对比文件

CN 1492854 A, 2004. 04. 28, 说明书第 10 页 12-14 行, 第 11 页 13-14 行, 第 13 页第 2-5 行, 第 14 页 20 行至第 15 页第 6 行, 第 15 页第 20-23 行, 第 16 页表格.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2007. 08. 15

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2005/039904 2005. 11. 03

CN 1205684 A, 1999. 01. 20, 说明书第 3 页第 27 行 - 第 4 页第 8 行, 第 4 页第 21 行 - 第 23 行, 说明书第 1 页第 24-25 行.

(87) PCT 申请的公布数据

W02006/065385 EN 2006. 06. 22

审查员 孙兴春

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 凯坦·P·亚里瓦拉

约翰·A·滕佩兰特

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

代理人 樊卫民 郭国清

(51) Int. Cl.

C08K 5/435 (2006. 01)

C07C 311/09 (2006. 01)

D01F 1/10 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

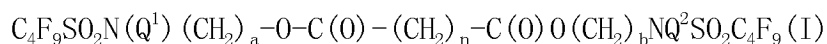
作为拒斥性聚合物熔体添加剂的氟化物二酯

(57) 摘要

本发明公开了一种热塑性聚合物, 其包括具有式 I 的氟化物酯组合物:  $C_4F_9SO_2N(Q^1)(CH_2)_aO-C(O)-(CH_2)_n-C(O)O(CH_2)_bNQ^2SO_2C_4F_9$  (I) 其中,  $Q^1$  和  $Q^2$  可以相同或不同, 各自为氢或具有 1 至 4 个碳原子的烷基; a 是 2 至 11 的整数; b 是 2 至 11 的整数; n 至少为 10。

1. 一种组合物,其包括由以下步骤制备的材料:

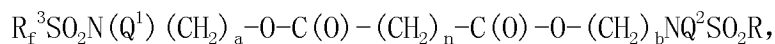
(a) 形成 (1) 热塑性聚合物和 (2) 式 I 的氟化物酯组合物的混合物,式 I 如下:



其中, $\text{Q}^1$  和  $\text{Q}^2$  可以相同或不同,各自为氢或具有 1 至 4 个碳原子的烷基;a 是 2 至 11 的整数;b 是 2 至 11 的整数;n 至少为 10;和

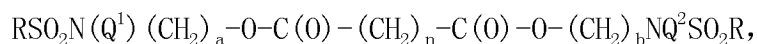
(b) 将所述混合物熔融挤出,

其中所述组合物基本上不含具有下式的化合物:



其中  $\text{R}_f^3$  是  $\text{F}(\text{CF}_2)_x-$ , x 为 4 至 20,

或具有下式的化合物:



其中 R 是具有 12 至 66 个碳原子的饱和脂族烃。

2. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述热塑性聚合物选自:聚烯烃、聚酰胺、聚酯、聚丙烯酸酯、聚氨酯以及它们的共混物和共聚物。

## 作为拒斥性聚合物熔体添加剂的氟化物二酯

### 发明领域

[0001] 本发明涉及将某些氟化物二酯 (fluorochemical diester) 添加到聚合物熔体中, 用于给热塑性聚合物, 尤其是纤维、织物、非织造物、薄膜和模制品, 赋予优异的对低表面张力流体的拒斥性。

### [0002] 发明背景

[0003] 地毯和纺织纤维在日常使用中容易被沾污 (soiled) 和染污 (stained)。随着合成纤维如聚丙烯、聚酰胺、聚乙烯和聚酯的出现, 它们显然比传统的天然纤维如棉和羊毛更具有亲脂性 (亲油性), 纤维沾污的问题变得更加严重。

[0004] 已知许多种物质可导致沾污。纤维上发现的污物可包括: 各种固体粒子, 如飞灰或其它无机微粒; 液体, 如油和油脂; 固体和液体的混合物, 如烟灰 (其包含混有油性成分的粒子); 和生物物质, 如皮肤细胞和皮脂。

[0005] 污物典型地通过范德华力粘附在纤维表面, 该作用力仅在很短的距离内有效。这种结合强度取决于以下因素: 每单位界面面积的相互作用力, 接触面积, 和纤维表面是否存在液体。在纤维上的油性薄膜增加了沾污。通常, 液体的粘性越高, 液体对纤维的粘附力就越强。污物粒子甚至能粘附到起初光滑的表面, 如聚酯和聚乙烯薄膜。污物通常不是被机械截留在纤维中。

[0006] 纤维染污会以广泛的各种途径发生, 包括: 通过外界有色物质与纤维的离子键合或共价键合。例如, 尼龙纤维是具有末端氨基和羧基端基的聚酰胺。尼龙通常被酸性染料染污, 该酸性染料为有色的带负电荷的分子, 其离子键合到质子化的末端胺上。染污的酸性染料的例子包括含有 FD&C Red Dye No. 4、葡萄酒和芥末的液体。

[0007] 多年来, 通过施用拒油拒水的整理剂 (finish), 赋予地毯和纺织纤维防沾污性 (相对于防染污性)。也许纤维的第一防沾污剂是淀粉, 当洗涤纤维时淀粉能与污物一起被除去。其它水溶性聚合耐染污整理剂包括: 甲基纤维素、羟丙基淀粉、聚乙烯醇、藻酸、羟乙基纤维素和羧甲基纤维素钠。如同淀粉那样, 这些保护性整理剂的很大的缺点是它们的作用机制是牺牲性的; 它们包含污物, 但是在纤维清洗时与污物一起被除去。

[0008] 包括丙烯酸类、甲基丙烯酸类和马来酸聚合物的烯类聚合物, 也被用作为去污剂。美国专利 3, 377, 249 公开了如下的乳剂, 该乳剂为丙烯酸乙酯与至少 20% 丙烯酸、甲基丙烯酸、或衣康酸与 N-羟甲基丙烯酰胺的组合的共聚物。

[0009] 近来, 氟化物去污剂已变得很普及。将氟化物剂涂覆到纤维上, 通过使表面和能沾污地毯的物质之间的化学接触最小化来防止表面湿润, 从而使得所述物质更易除去。

[0010] 第一氟化物整理剂致力于降低纤维表面能, 以防止油性污物的扩散。最近开发的氟化物整理剂已试图联合降低表面能和亲水性, 其描述于美国专利 3, 728, 151。许多专利描述了用作纤维的防沾污涂料的氟化聚合物, 包括美国专利 3, 759, 874 (描述了聚氨基酯类化合物, 其由亲油的含氟嵌段和亲水的聚环氧乙烷嵌段的组合组成) 和美国专利 4, 046, 944 (描述了氟化缩合嵌段共聚物, 其包括由脲键合的亲油的氟化嵌段和亲水的聚环氧乙烷嵌段)。

[0011] 尽管纤维上的氟化整理涂层确实给纤维带来了一定的防沾污性,但是它们都有明显的缺点,即在纤维的日常保养中被除去。目前可用的氟化物整理剂无一能提供永久的对沾污和染污的防护。这对于聚丙烯来说尤其是个问题,其亲油性很高,并已开始与尼龙竞争作为用于住宅地毯的纤维。

[0012] 热塑性聚合物纤维经常用氟化物处理,以影响纤维的表面特性,例如提高防水性或带来防染污性或防干污物性。最经常地,通过喷射、浸轧或起泡,将氟化物分散体局部用到这些纤维制成的织物上,随后通过干燥步骤除去水。

[0013] 例如,已知一种方法可使纺织纤维获得防沾污性和防火焰传播特性,该方法包括:局部涂覆各种氟化酯的水分散体,该氟化酯由全氟烷基脂族醇(其式为  $C_nF_{2n+1}(CH_2)_mOH$ ,其中  $n$  为约 3 至 14,  $m$  为 1 至 3) 以及一元或多元羧酸(含有 3 至 30 个碳原子,并可能含有其它取代基)衍生得到。其它氟化酯类包括,尤其是,与从 DuPont 购得的“ZONYL”FTS 相对应的全氟烷基乙基硬脂酸酯,以及由十二烷二酸或十三烷二酸制得的全氟烷基乙基二酯。

[0014] 已清楚地认识到,如果在纤维挤出之前,将氟化物添加剂掺入到聚合物熔体中,以取代局部施用,就可以简化热塑性聚合纤维和织物的制备方法,并且可以明显节省资金投入。困难在于找到合适有效的氟化物添加剂。

[0015] 热塑性聚合物特别包括:聚烯烃、聚酯、聚酰胺和聚丙烯酸酯。聚烯烃,尤其是聚丙烯,常被用于一次性非织造防护服,尤其是在医疗/外科领域,部分原因在于聚烯烃固有的防水性。然而,聚烯烃对医疗领域常遇到的其它低表面张力流体,如血液和异丙醇,没有固有的良好的拒斥性。为避免这种缺陷,将氟化物分散体局部施用到这些织物上。

[0016] 对于适于掺入到聚烯烃熔体中的添加剂,除了要求该添加剂在其低浓度下具有拒斥低表面张力流体的性能以外,还要求具有满意的热稳定性和低挥发性以承受加工条件。优选地,化合物将迁移到纤维表面,以使得适当拒斥性所需的添加剂的量最小化。虽然常可以通过纤维的挤出后加热来增强这种迁移,但是更优选的是,这种迁移能在不需要该加热步骤的条件下发生。这要求聚合纤维的运动性,继而倾向于限制氟化物分子的尺寸,并有效地消除了对高分子量的聚合氟化物添加剂的考虑。

[0017] 将氟化物添加剂掺入聚烯烃纤维熔体中的一般概念是已知的,但是寻找合适有效的添加剂这一困难限制了该观点的应用。过去有许多努力来评价这样的氟化物添加剂,其目标在于改善聚烯烃的其它性质,没有指导改进拒斥低表面张力流体性的方法。

[0018] 已知非织造复合结构部分由两个或多个熔融挤出的非织造层组成,其中至少一个层包括添加剂,该添加剂赋予表面至少一种不同于聚合物单独存在时的表面特性的特性,这是由于添加剂优先迁移到表面,而不需要任何类型的成形后处理。所述含添加剂层的例子包括:由市售的氟化物添加剂(包括上述“ZONYL”FTS)改良的聚丙烯。

[0019] 美国专利 5,178,931 和 5,178,932 分别公开了具体的非织造薄层结构和复合结构,其部分地由三个熔融挤出的非织造层组成,其中第二层包括添加剂,由于该添加剂优先迁移到表面而带来拒醇性,不需要任何类型的成形后处理,并且在第一层和第三层中的至少一个层已通过局部施用化学剂而被处理,以在某些方面改变其特性。含添加剂的第二层的例子包括市售的氟化物,其包括“ZONYL”FTS。

[0020] 已知防沾污聚合组合物通过熔融挤出制得,其中非聚合氟化物分散在整个聚合物中。所用的聚合物包括:聚丙烯、聚乙烯、聚酰胺和聚酯,所用的氟化物是全氟烷基硬脂酸

酯,尤其是“ZONYL”FTS。

[0021] 另外,已知聚合组合物包括聚合物和氟化物的混合物,所述聚合物选自:聚丙烯、聚乙烯、聚酰胺和聚酯的基团,氟化物包括:任选通过连接部分连接到非氟化的亲油烷基、芳基、芳烷基或烷芳基部分的氟化的疏油疏水烷基,所述混合物能以混合物被熔融挤出。以上氟化物的更具体的描述未被公开,但其中许多可用的化合物为酯类,其中亲油有机基团包含 2 至 35 个碳原子。这样的例子是“ZONYL”FTS,或通过用硬脂酸甲酯和棕榈酸甲酯与“ZONYL”BA 进行酯交换而制得的产物。

[0022] 已知汽车涂膜包含可溶于有机溶剂的含蜡烃,其具有含氟有机基团。这种组分是通过将高分子量醇与具有含氟基团的羧酸进行酯化和偶合所获得的产物,或通过将高分子量脂肪酸与具有含氟基团的醇进行酯化和偶合所获得的产物。高分子量醇类的例子包括:平均碳链长度直到 50 个碳原子的那些醇。高分子量脂肪酸的例子包括:那些碳链长度直到 31 个碳原子(蜂蜡酸)者。这些产物仅作为汽车用的上蜡剂被测试。

[0023] 日本专利申请 3-41160 描述了含有含全氟烷基的长链脂肪酸酯的热塑性树脂组合物,该长链脂肪酸酯的分子式为  $R_f-R_1-OCO-R_2$ ,其中  $R_f$  是具有 5 至 16 个碳原子的全氟烷基, $R_1$  是具有 1 至 4 个碳原子的亚烷基, $R_2$  是具有 21 至 50 个碳原子的不饱和烷基或饱和烷基。在一个例子中,将  $C_8F_{17}C_2H_4OH$  和  $C_{27}H_{55}COOH$  反应来制备上述酯。树脂包括聚乙烯和聚丙烯。添加剂的优点通过水与树脂模制品的接触角来表明。未有关于所得聚合物对于低表面张力流体拒斥性的试验的报道。

[0024] 对于达到优异的拒低表面张力流体性和优异的生产效率存在着需要。

[0025] 总之,尽管现有技术公开了许多聚烯烃纤维的例子,其含有在熔体阶段添加的氟化物添加剂用于改变挤出纤维的表面特性,但是其中很多的目的在于防沾污性和防染污性、防水性或其它目的。

[0026] 美国专利 5,560,922 号和 5,977,390 号公开了含有氟化物的防沾污热塑性聚合物。

[0027] 发明简述

[0028] 本发明包括赋予热塑性聚合物制品拒低表面张力流体性的组合物和方法。拒低表面张力流体的本发明组合物包括通过如下步骤制得的材料:

[0029] (a) 形成 (1) 热塑性聚合物和 (2) 式 I 的氟化物酯组合物的混合物,式 I 如下:

[0030]  $C_4F_9SO_2N(Q^1)(CH_2)_a-O-C(O)-(CH_2)_n-C(O)O(CH_2)_bNQ^2SO_2C_4F_9$

[0031] (I)

[0032] 其中  $Q^1$  和  $Q^2$  可以相同或不同,各为氢或具有 1 至 4 个碳原子的烷基;

[0033] a 是 2 至 11 的整数;b 是 2 至 11 的整数;n 至少为 10;和

[0034] (b) 将所述混合物熔融挤出。

[0035] 本发明组合物所得的聚合物制品显示出令人惊奇的良好的拒油性和拒水性组合。

[0036] 本发明还包括如下形式的上述组合物:细丝、纤维、非织造织物或幅材(web)、薄膜或模制品。

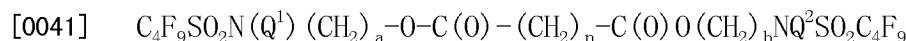
[0037] 本发明还包括一种赋予热塑性聚合物制品拒低表面张力流体性的方法,该方法包括:在制品形成之前,形成聚合物和有效量的包含上述含碳氟酯的氟化物的混合物;以及将该混合物熔融挤出。这样的制品包括:细丝、纤维、非织造幅材或织物、薄膜或模制品。

## 具体实施方式

[0038] 通过在制品形成之前将某些单体氟化酯化合物添加到聚合物中并熔融挤出所得混合物,可给热塑性聚合物制品,尤其是纤维、织物、细丝、非织造物、薄膜和模制品,赋予优异的拒低表面张力流体性。因为本发明的酯化合物本身性质倾向于在表面集中,所以使用这种方法可以对制品进行或不进行挤出后加热,该挤出后加热用于促进添加剂向制品表面移动。

[0039] 本文所用术语“低表面张力流体”是指表面张力小于 50 达因 / 厘米 ( $50 \times 10^{-7}$  牛顿 / 米) 的流体。这类流体的例子包括:醇类、血液和某些体液。

[0040] 本发明组合物包括一种通过熔融挤出热塑性聚合物的混合物而制得的材料,该混合物包括:(1) 热塑性聚合物和 (2) 式 I 的氟化物酯组合物,式 I 如下:



[0042] (I)

[0043] 其中  $\text{Q}^1$  和  $\text{Q}^2$  可以相同或不同,各为氢或具有 1 至 4 个碳原子的烷基;a 是 2 至 11 的整数;b 是 2 至 11 的整数;n 至少为 10。

[0044] a 优选为 2,因为含有这类添加剂的所得组合物倾向于表现出更好的拒油性。

[0045] b 优选为 2,因为含有这类添加剂的所得组合物倾向于表现出更好的拒油性。

[0046] n 优选为 16 至 20,最优选为 16,因为含有这类添加剂的所得组合物倾向于表现出最佳的拒油性和拒水性。

[0047] 本发明的组合物典型地包括约 0.1wt% 至约 5.0wt% 的氟化物酯。本发明组合物中的氟含量典型地为约 200ppm 至约 10,000ppm(按重量计)。

[0048] 本文所用术语“氟化物”是指有机非聚合的化合物,其中有两个以上与碳直接相连的氢原子被氟取代,或者是有机聚合的化合物,其中在用于制备聚合物或共聚物的单体中,有至少一个与碳相连的氢被氟取代。氟化物有时也被称为碳氟化合物或碳氟聚合物。氟化物可包括与碳键合的其他卤素原子,特别是氯。

[0049] 氟原子的存在给分子赋予稳定性、惰性、不易燃性、疏水性和疏油性。氟化物通常比相应的烃具有更高的密度和挥发性,比相应的非氟化的化合物或聚合物具有更低的折射率、更低的介电常数、更低的溶解度和更低的表面张力。

[0050] 可以使选作与聚合物挤出的氟化物全氟化,其中所有的氢被氟原子取代,或者半氟化,其中两个或更多个、但不是全部的氢被氟取代。用于制备防沾污纤维的合适的氟化物为小分子、低聚物或聚合物,或其混合物。氟化物可以以固体或液体的形式添加到机械混合器中。

[0051] 所选的氟化物或氟化物混合物应不包括在挤出时不利反应或分解的部分。可包括在氟化物中的官能部分或官能化部分的非限制性例子包括:醇类、二醇类、酮类、醛类、醚类、酯类、酰胺类、酸类、丙烯酸酯类、氨基甲酸酯类、脲类、烷烃类、烯烃类、炔烃类、芳族、杂芳族和腈类。在氟化物中的官能化部分必须与聚合物纤维中官能或官能化部分相容,并不会不利地与其反应,并且在挤出过程中必须不会分解成不希望的产物。

[0052] 与聚合物挤出的氟化物可以是均质的,或者可包括:半氟化合物混合物,全氟化合物混合物,或半氟化合物混合物和全氟化合物混合物这两者的混合物。

[0053] 已知有许多碳氟烃聚合物,包括:聚四氟乙烯、氯三氟乙烯聚合物、氟化乙烯-丙烯聚合物、聚偏氟乙烯和聚(六氟丙烯)。各种氟化物为市售的,许多来自于 E. I. Du Pont Nemours and Company, Wilmington, Del。可以使用的其他氟化物包括:现在商业上用于氟化物涂料的那些,包括 Scotchgard™ 358 和 352 (3M Co.)、Zonyl™ 5180 氟化物分散体、和 Teflon™ Toughcoat Anionic (E. I. Du Pont de Nemours and Company, Inc.)。Zonyl™ 5180 为氟化物水分散体,其包含 1 ~ 10% 的多官能全氟烷基酯混合物、10 ~ 20% 的聚甲基丙烯酸甲酯和 70 ~ 75% 的水。Teflon™ Toughcoat Anionic 包含:5 ~ 10% 的全氟烷基取代的氨基甲酸酯、1 ~ 5% 的多官能全氟烷基酯和 85 ~ 90% 的水。

[0054] 如果所得氟化物为水基乳剂,则在将氟化物和聚合物添加到混合器之前,应该将乳化剂和水除去。

[0055] 在优选实施方案中,所用的氟化物具有氟化的烷基,该基团通过连接部分连接到未氟化的亲油的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基。因为氟化的烷基既有疏油性又有疏水性,所以它倾向于通过纤维迁移到表面。未氟化的亲油基团仍锚定在纤维中。因此,含有连接到未氟化有机基团的氟化烷基的组分的氟化物,提供了表面防沾污性,并仍能保持在纤维中。连接部分可以是不会显著不利影响氟化物的期望性能,也不与纤维发生化学反应的任何化学基团。

[0056] 用于制备防沾污纤维的包含氟代脂肪族基的化合物的非限制性例子描述于式 I 中。

[0057] 意外地,发明人发现,可制得的本发明热塑性组合物显示出优异的拒油性和拒水性,但是其基本上不含具有下式的化合物:

[0058]  $R_f^3SO_2N(Q^1)(CH_2)_a-O-C(O)-(CH_2)_n-C(O)-O-(CH_2)_bNQ^2SO_2R$ ,

[0059] 其中  $R_f^3$  是  $F(CF_2)_x-$ ,  $x$  为 4 至 20,

[0060] 或具有下式的化合物:

[0061]  $RSO_2N(Q^1)(CH_2)_a-O-C(O)-(CH_2)_n-C(O)-O-(CH_2)_bNQ^2SO_2R$ ,

[0062] 其中  $R$  是具有约 12 至约 66 个碳原子的饱和脂族烃。

[0063] 制备具有永久防沾污性的聚合组合物,其具有分散到整个聚合物中的氟化物。相对于没有氟化物的纤维,用这种方法制备的地毯和纺织纤维的表面能降低和静电性低。在纤维和纺织技术中,纤维表现出显著的优势,其在于氟化物被分散到整个聚合物中,而不是被涂覆到纤维上,因而不会在清洗时从纤维上除去。

[0064] 氟化物分散在聚合物中改善了聚合物除了防沾污性之外的特性。例如,没有氟化物而被挤出的聚丙烯纤维具有高的静电性。抗静电剂必须在挤出之后施用到纤维上,以防止纤维在以后的加工步骤中断裂或发生静电粘着。然而,抗静电剂必须在纤维成簇之后,通过洗刷将其除去,因为它们会增加纤维在使用时变脏的趋向。这种方法是很麻烦的,并且增加了纤维的成本。与氟化物一起挤出的聚合物,尤其是聚丙烯纤维,不需要抗静电剂易化处理,因为这些聚合物本身具有低静电能。

[0065] 氟化物也对适用于许多应用的聚合物赋予抗湿性。例如,可以将氟化物与聚合物挤出而形成拒水的薄膜。这特别适用于需要应用干燥薄膜的制造过程,例如,将粘合剂添加到刚挤出的薄膜中。使氟化物分散到聚合物中也降低了易燃性,并改变了聚合物的燃烧特性。

[0066] 热塑性聚合物

[0067] 本文所用的术语“共聚物”包括由如下物质聚合而形成的聚合物：至少两种不同的单体；单体和聚合物；或两种或更多种聚合物或低聚物。为了简化，本文所用的术语“聚合物”包括共聚物和聚合物混合物。

[0068] 任何聚合物、共聚物、或聚合物混合物都适合用于能够被熔融挤出并与所需氟化物相容的防沾污纤维中。典型地被熔融挤出的常见聚合物包括：尼龙 6、聚酯、聚丙烯、聚乙烯和聚氨酯。

[0069] 应选择的聚合物是，当其与氟化物混合时，该聚合物在挤出中具有合适的粘性和切变率。所述聚合物应该能在合理的时间内固化成对于所需功能具有适当特性的细丝，这些特性包括：抗拉强度（张力）、伸长率（应力）、模量、结晶性、玻璃化转变温度和熔化温度。可以用已知的方法来测量这些特性。

[0070] PCT/US92/05906 公开了一种用于制备具有低表面能的聚氨酯组合物的方法，其包括使包含聚异氰酸酯、多元醇和本文公开类型的非反应性氟代脂族部分的混合物聚合。所述聚氨酯不是通过将氟化物与预制成的聚氨酯简单挤出而制备，而是通过反应性挤出而制备，其中单体实际上在氟化物存在的条件下被聚合。相反地，在本发明中，预制成的聚合物与氟化物被简单地熔融挤出以形成防沾污的材料。

[0071] 挤出

[0072] 有各种方法来制备以上化合物，本发明方法不限于特定的制备方法。例如，通过将合适的脂肪醇和合适的氟碳酸反应以形成酸酯，或通过将合适的脂肪酸和合适的氟碳醇反应，从而方便地制备以上化合物。通过以下类似的方法，本领域的技术人员可制备在这些组中的其他化合物。

[0073] 将可用于本发明中的酯添加到丸状、粒状、粉状或其他合适形式的聚合物中，使所述酯与热塑性聚合物混合，并通过轧制、搅拌或混合该混合物，以得到均一混合物，然后将其熔融挤出。或者，将酯添加到聚合物熔体中以形成混合物，然后将其熔融挤出。所述热塑性聚合物为聚烯烃、聚酯、聚酰胺或聚丙烯酸酯。所述热塑性聚合物优选为：聚烯烃，一种或多种聚烯烃的混合物或共混物，聚烯烃共聚物，聚烯烃共聚物的混合物，或至少一种聚烯烃和至少一种聚烯烃共聚物的混合物。所述热塑性聚合物更优选为聚烯烃聚合物或共聚物，其中聚合物单元或共聚物单元是乙烯、丙烯或丁烯或其混合物。这样，聚烯烃优选为聚丙烯、聚乙烯、聚丁烯、或它们的共混物或共聚物。

[0074] 待添加到热塑性聚合物中的氟化物的量优选为聚合物重量的 0.1wt% 至约 5wt%。上述范围内的用量可以使用，但是与所得益处相比昂贵得没有必要。然后用已知的方法，将共混物熔化并挤出成为纤维、细丝、非织造幅材或织物、薄膜或模制品。

[0075] 用挤出法来形成各种类型的非织造物。特别地，使用挤出法来形成连续和无规沉积微纤维的熔喷法非织造幅材，该微纤维的平均直径为约 0.1 至 15 微米或更大，优选范围为约 3 至 5 微米。熔融挤出通过模具 (die) 进行，树脂流速为至少 0.1 至 5 克 / 分钟 / 孔，微纤维无规沉积在移动的支撑体上以形成幅材。

[0076] 在以上熔喷过程中，将本发明的聚合物和化合物供给到挤出机中，在其中它们熔化并通过含有一排小口的模具。当聚合物从模具中出现时，它与两股汇聚的高速热空气流相接触，将聚合物削减成为一股直径 0.1 至 10 微米的细的不连续性纤维气浪 (blast)。有

用的聚合物通量或流速的范围是 0.1 至 5 克 / 分钟 / 孔。在气体出口区域,典型的气体流速范围为每分钟 2.5 至 100 磅 / 平方英寸 ( $1.72 \times 10^5$  至  $6.89 \times 10^5$  帕)。气体温度范围是从约 400 °F (204°C) 至 750 °F (399°C)。然后用冷却气体骤冷纤维,并将这些纤维在移动的筛网上沉积为无规缠结的幅材,该筛网放在纤维气浪前 6 至 12 英寸处 (15.2 至 30.5cm)。

[0077] 熔喷法更进一步详细描述在以下论文中:V.A Wente 所著的“Superfine Thermoplastic Fibers(超细热塑性纤维)”,Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 48(8), pp 1342-1346(1956);和 R.R Buntin 和 D.T Lohkamp 所著的“Melt Blowing—A One step Web Process for New Nonwoven Products(熔喷法——新型非织造产品的一步成网法)”,Journal of the Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Vol. 56(4), pp 74-77(1973);以及美国专利 3,972,759。在此将这些文献的公开内容以引用的方式包括到本文中。

[0078] 熔喷非织造幅材包含无规排列的细缠结纤维,其独特的性质包括:很大的表面积、很小的孔径、中等强度和轻质的纤维结构。这些性质使得非织造幅材尤其适合于如医用织物这样的用途,其中隔离性以及透气性和覆盖性是重要的。

[0079] 挤出也用来形成聚合薄膜。在薄膜的应用中,当由一个或多个旋转螺杆将成膜聚合物输送通过挤出机的同时,将成膜聚合物熔化和混合,然后通过例如缝式模或平模挤出,其中用本领域技术人员已知的各种技术骤冷薄膜。在骤冷之前,通过在高温下牵拉或拉伸,任选地使薄膜取向。

[0080] 通过将来自于上述熔体挤出机的熔融聚合物压制或注入到模具中,在其中使聚合物固化,从而制备模制品。典型的熔体形成技术包括:注射成型法、吹塑法、压模法和挤出法,这些技术是本领域技术人员所熟知的。然后将模制品从模具中排出,并任选地热处理以使得聚合物添加剂有效迁移到制品表面。

[0081] 可以但不要求进行任选的加热或退火步骤。将聚合物熔体或挤出的纤维、细丝、非织造幅材或织物、薄膜或模制品加热到约 25°C 至约 150°C 的温度。在某些情况下,加热可能改善氟化物添加剂在赋予拒醇性方面的效力。

[0082] 本发明组合物可用于各种纤维、细丝、非织造幅材或织物、薄膜或模制品中。其例子包括:用于织物和地毯中的纤维、用于医疗 / 外科领域的防护服中的非织造织物、和多种类型的模制塑料制品。本发明的方法可用于给各种热塑性聚合物制品如细丝、纤维、非织造幅材或织物、薄膜或模制品赋予拒低表面张力流体性。

[0083] 也可以通过薄芯共挤出法 (thin core coextrusion) 来制备防沾污纤维,其涉及将聚合物的内芯和其中包埋氟化物的聚合物外芯挤出。适用于薄芯共挤出法的机械可从 Florida 的 Hills Research corporation 购得。为了耐久性,应选择充分地粘附在外部防沾污聚合组合物上的聚合物内芯。薄芯共挤出法可以用来制备各种纤维,以不同的成本用于不同的用途。例如,可使用不太昂贵的聚合物作为纤维的内芯,用具有氟化物防沾污性的所需聚合物作为外芯。或者,可以用坚固的聚合物内芯来强化防沾污纤维。非限制性例子包括通过共挤出如下物质而制备的纤维:聚丙烯内芯和聚酰胺 / 氟化物外芯,聚酰胺内芯和聚丙烯 / 氟化物外芯,聚乙烯内芯和聚丙烯 / 氟化物外芯,聚丙烯内芯和聚乙烯 / 氟化物外芯,聚乙烯内芯和聚酰胺 / 氟化物外芯,聚酰胺内芯和聚乙烯 / 氟化物外芯,聚酯内芯和聚酰胺 / 氟化物外芯,聚酰胺内芯和聚酯 / 氟化物外芯,聚乙烯内芯和聚酯 / 氟化物外芯,

聚丙烯内芯和聚酯 / 氟化物外芯, 聚酯内芯和聚乙烯 / 氟化物外芯, 聚酯内芯和聚丙烯 / 氟化物外芯, 及其变体。

[0084] 挤出温度将根据方法中所用的聚合物和氟化物而变化。典型的挤出温度为 100 °F 至 800 °F, 然而, 在某些方法中可能要求该范围以外的挤出温度。纤维纤度 (旦尼尔, denier) 也根据所制备产品而变化, 典型的范围是 1 至 50,000 旦尼尔。地毯纤维的典型纤度范围是从 900 至 8000 旦尼尔。

[0085] 可以将各种纺织处理化学制剂添加到挤出过程中, 以改善产品的性质。例子包括: 抗氧剂、阻燃剂、紫外线吸收剂、染料或着色剂、和杀菌剂, 所述杀菌剂包括: 抗细菌剂、抗真菌剂和抗藻剂 (antialgal)。任何在挤出过程中不会分解或无不利反应的市售的织物处理化学制剂是合适的。市售的阻燃剂包括: 氢氧化铝、碳酸钙、碳酸镁、碳酸钡、金属氧化物、硼酸盐、磺酸盐和磷酸盐。

[0086] 实施例

[0087] 以下说明性实施例将用来进一步解释本发明。

[0088] 使用以下的试验方法和制备方法。

[0089] 拒水性试验

[0090] 使用来自 3M Company 的用于 Floorcoverings (1994 年 2 月) 的 3M 拒水试验 V 评价非织造幅材样品的拒水性。在这个试验中, 样品对抗去离子水和异丙醇 (IPA) 的混合物的渗透。给每种混合物分配如下所示的等级:

[0091]

| 拒水性等级 | 混合物 (体积%)     |
|-------|---------------|
| 0     | 100% 水        |
| 1     | 90/10 水 / IPA |
| 2     | 80/20 水 / IPA |
| 3     | 70/30 水 / IPA |
| 4     | 60/40 水 / IPA |
| 5     | 50/50 水 / IPA |
| 6     | 40/60 水 / IPA |
| 7     | 30/70 水 / IPA |
| 8     | 20/80 水 / IPA |
| 9     | 10/90 水 / IPA |
| 10    | 100% IPA      |

[0092] 在进行拒水性试验时,将非织造幅材样品放置在平整的水平面上。将 5 小滴水或水 /IPA 的混合物轻轻地放置在样品上,各点相距至少 2 英寸。如果以 45° 角度观察 10 秒之后,5 滴中有 4 滴看起来为球体或半球体,则认为非织造幅材样品通过试验。所报告的拒水性评级对应于非织造样品通过所述试验的最高等级的水或水 /IPA 混合物。希望具有拒水性等级至少为 4,优选至少为 6。

#### [0093] 拒油性试验

[0094] 使用来自 3M Company, St Paul, Minn. 的 3M 拒油性试验 III(1994 年 2 月)评价非织造幅材样品的拒油性。在这个试验中,样品对抗不同表面张力的油或油混合物的渗透。给各种油和油混合物给出的等级对应如下:

#### [0095]

| 拒油性等级 | 油组合物                |
|-------|---------------------|
| 0     | (Kaydol™ 矿物油失败)     |
| 1     | Kaydol™ 矿物油         |
| 2     | 65/35(体积)矿物油 / 正十六烷 |
| 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                 |

[0096] 拒油性试验用与拒水性试验相同的方式进行,所报告的拒油等级对应于非织造幅材样品通过所述试验的最高等级的油或油混合物。希望拒油性等级至少为 1,优选至少为 3。

#### [0097] 熔喷挤出法

[0098] 所用挤出机为 Brabender CTSE-V 反向旋转锥形双螺杆挤出机,其最高挤出温度为约 220℃,距收集器的距离为约 11 英寸。

[0099] 将氟化物和热塑性聚合物分别称重,并在纸板容器中混合。然后使用连接到基本手钻(basic hand drill)的混合器头,将所述混合物混合约一分钟,直到获得视觉上均匀的混合物。然后将混合物添加到挤出机漏斗中。

[0100] 每种混合物的工艺条件是相同的,包括:用于喷射微纤维网的熔喷模结构,网的基重( $50 \pm 5\text{g/m}^2$ )和微纤维的直径(10 至 15 微米)。挤出温度为约 220℃,初进空气温度为 220℃,压力为 7psi(48kPa),气隙宽度为 0.030 英寸(0.76cm),聚合物生产速率为约 101bs/

hr。

[0101] 术语汇编

[0102] 己二酸是来自 Aldrich 的 C6 脂族二羧酸。

[0103] 壬二酸是来自 Aldrich 的 C9 脂族二羧酸。

[0104] 十二烷二酸是来自 Dupont 的 C12 脂族二羧酸。

[0105] 十八烷二酸是来自 Cognis Corporation, 为 EMEROX™118 的 C18 脂族二羧酸。

[0106] 二十烷二酸是来自 TCI, Portland, Oregon 的 C20 脂族二羧酸。

[0107] 二十二烷二酸是来自 Aldrich 的 C22 脂族二羧酸。

[0108] MEFFBSE- $C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4OH$ , 是一种当量为 357 的氟化醇, 可以将全氟丁磺酰 (PBSF) 与甲胺和 2-氯乙醇通过两步反应制得, 所使用的方法基本上如美国专利 2,803,656 号 (Ahlbrecht 等人) 的实施例 1 中所述。

[0109] UNILIN™ 350 来自 Baker-Petrolite, Tulsa, Oklahoma。

[0110] ESCORENE™ PP3505G 聚丙烯是来自 Exxon Chemical Company, Baytown, Texas 的聚丙烯, 其熔体流动速率为 400。

[0111] HUNTSMAN™ PS440-200 聚氨酯的熔体流动速率为 400。

[0112] 氟化物二酯的合成

[0113] 按以下方法将 MEFFBSE 醇和十八烷二酸以 2 : 1 的摩尔比酯化, 制备氟化物二酯 F-4。

[0114] 向三颈圆底烧瓶中添加 25g (0.0793 摩尔) Emerox118 (来自 Cognis Corporation, Cinicinnati, Ohio)、56.7g (0.159 摩尔) MEFBSE、100g 甲苯和 1g (0.007 摩尔) 70wt% 的甲磺酸溶液。用 Dean-Stark 捕集器和冷凝器使烧瓶中的内容物在 112°C 下回流 12h。然后将溶液冷却至 80°C。向所述溶液中添加 1.08g (0.007 摩尔) 的三乙醇胺, 将溶液在 80°C 下搅拌 1hr。然后用 75g 热水 (80°C) 将该甲苯溶液洗涤三次。最后一次洗涤后, 将有机底层蒸馏以除去甲苯。仍保留在烧瓶的残留物即为二酯产物, 将其倒入大口瓶中, 并使其冷却到室温下结晶。

[0115] 除了脂族二羧酸改变外, 使用基本上与用于氟化物二酯 F-4 相同的方法来制备氟化物二酯 F-1 到 F-3 和 F-5 到 F-6。表 1 显示了用于制备氟化物二酯的各种醇类和二羧酸。

[0116] 为了对照, 也制备了氟化物 F-7 到 F-10。

[0117] 除了用  $C_8F_{17}C_2H_4OH$  代替 MEFBSE 醇以及脂族二元酸为十二烷二酸外, 制备氟化物二酯 F-7 所用的方法与用于氟化物二酯 F-4 的方法基本相同。除了用十八烷二酸代替十二烷二酸外, 用相同的方法制备氟化物二酯 F-8。

[0118] 用相同的方法, 将 UNILIN350、C4 醇用十二烷二酸以 1 : 1 : 1 的摩尔比酯化, 制备氟化物二酯 F-9。除了用十八烷二酸代替十二烷二酸外, 用相同的方法制备氟化物二酯 F-10。

[0119] 表 1

[0120]

| 氟化物二酯 | 醇       | 二羧酸类型       |
|-------|---------|-------------|
| F-1   | MEFEBSE | 己二酸 (n = 4) |

|      |                                                                 |                 |
|------|-----------------------------------------------------------------|-----------------|
| F-2  | MEFEBSE                                                         | 壬二酸 (n = 7)     |
| F-3  | MEFEBSE                                                         | 十二烷二酸 (n = 10)  |
| F-4  | MEFEBSE                                                         | 十八烷二酸 (n = 16)  |
| F-5  | MEFEBSE                                                         | 二十烷二酸 (n = 18)  |
| F-6  | MEFEBSE                                                         | 二十二烷二酸 (n = 20) |
| F-7  | C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | 十二烷二酸 (n = 10)  |
| F-8  | C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | 十八烷二酸 (n = 16)  |
| F-9  | MEFEBSE<br>UNILIN 350                                           | 十二烷二酸 (n = 10)  |
| F-10 | MEFEBSE<br>UNILIN 350                                           | 十八烷二酸 (n = 16)  |

[0121] 实施例

[0122] 将表 1 的氟化物二酯与 ESCORENE™ PP3505G 聚丙烯混合, 氟化物二酯的水平按聚丙烯重量计为 1.0wt%, 并使用上述的熔喷挤出方法将该混合物热挤出成为非织造幅材。使用上述的拒水性试验和拒油性试验来评价非织造幅材。如下测试样品: 1) 在收集用于形成网织物的纤维之后即刻, 2) 室温下静置 24 小时之后, 和 3) 在 80°C、100°C 和 120°C 退火 2 分钟并随后在室温下静置 24 小时之后。表 2 提供了拒水拒油性数据。

[0123] 在比较例 7 和实施例 5 中, 用 HUNTSMATM PS440-200 聚氨酯代替了 ESCORENE™ PP3505 聚丙烯, 并用 1.0wt% 所示氟化物二酯进行非织造幅材的熔喷。

[0124]

表 2

| 实施例 | 氟化物二酯 | 拒水性 |     |     | 拒油性  |      |    | 100℃ | 120℃ | 初始 | 24h | 80℃ | 100℃ | 120℃ | 100℃ | 120℃ |
|-----|-------|-----|-----|-----|------|------|----|------|------|----|-----|-----|------|------|------|------|
|     |       | 初始  | 24h | 80℃ | 100℃ | 120℃ | 初始 |      |      |    |     |     |      |      |      |      |
| C1  | F-1   | 5   | 5   | 4   | 3    | 3    | 4  | 3    | 3    | 4  | 3   | 3   | 3    | 3    | 0    | 2    |
| C2  | F-2   | 5   | 5   | 4   | 4    | 5    | 1  | 4    | 5    | 1  | 1   | 0   | 1    | 2    | 1    | 2    |
| 1   | F-3   | 8   | 8   | 7   | 7    | 6    | 1  | 7    | 6    | 1  | 2   | 2   | 1    | 1    | 1    | 1    |
| 2   | F-4   | 7   | 7   | 10  | 9    | 7    | 2  | 9    | 7    | 2  | 2   | 6   | 6    | 1    | 6    | 1    |
| 3   | F-5   | 6   | 5   | 10  | 9    | 9    | 2  | 9    | 9    | 2  | 2   | 6   | 6    | 1    | 6    | 1    |
| 4   | F-6   | 4   | 4   | 10  | 7    | 8    | 1  | 7    | 8    | 1  | 1   | 6   | 5    | 1    | 5    | 1    |
| C3  | F-7   | 3   | 3   | 3   | 3    | 2    | 0  | 3    | 2    | 0  | 0   | 0   | 0    | 0    | 0    | 0    |
| C4  | F-8   | 6   | 6   | 5   | 3    | 3    | 0  | 3    | 3    | 0  | 1   | 0   | 0    | 0    | 0    | 0    |
| C5  | F-9   | 3   | 5   | 3   | 3    | 2    | 0  | 3    | 2    | 0  | 1   | 0   | 1    | 0    | 1    | 0    |
| C6  | F-10  | 8   | 8   | 5   | 3    | 3    | 0  | 3    | 3    | 0  | 0   | 0   | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 5   | F-4   | 5   | 5   | 5   | 5    | 5    | 6  | 5    | 5    | 6  | 6   | 4   | 6    | 5    | 6    | 5    |
| C7  | 无     | 2   | 2   | 2   | 2    | 2    | 0  | 2    | 2    | 0  | 0   | 0   | 0    | 0    | 0    | 0    |

[0125] 如这些结果所示,与公开于美国专利 5,560,992 号(描述于比较例 C1、C2、C3 和 C4 中)和美国专利 5,977,390 号(描述于比较例 C5 和 C6 中)的组合物相比,本发明的组合物(描述于实施例 1-4 中)提供了优异的性能。