



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101932627 A

(43) 申请公布日 2010. 12. 29

(21) 申请号 200880119198. 8

T • E • 霍金斯

(22) 申请日 2008. 12. 03

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公司 72001

(30) 优先权数据

61/005661 2007. 12. 06 US

12/268766 2008. 11. 11 US

代理人 段晓玲 李炳爱

(51) Int. Cl.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 06. 04

C08G 18/28 (2006. 01)

C08G 18/38 (2006. 01)

D06M 15/576 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/085296 2008. 12. 03

(87) PCT申请的公布数据

W02009/076108 EN 2009. 06. 18

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 G • O • 布朗 A • H • J • 赫尔措格

权利要求书 4 页 说明书 26 页

(54) 发明名称

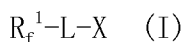
含氟聚合物组合物和经处理的基底

(57) 摘要

本发明公开了包含聚合物的组合物,所述组合物如下制备:使 (a) 至少一种具有异氰酸酯基团的二异氰酸酯、多异氰酸酯或它们的混合物与 (b) 至少一种选自式 (I) 的氟化合物反应: $R_f^1-L-X(I)$ 其中 R_f^1 为具有 2 至 100 个碳原子的部分或完全氟化的直链或支链一价烷基;所述烷基任选被 1 至 50 个氧原子间插;其中碳原子与氧原子的比率为至少 2 : 1, 并且无氧原子彼此键合;L 为键或具有 1 至 20 个碳原子的直链或支链二价连接基团,所述连接基团任选被 1 至 4 个杂原子基团间插,所述杂原子基团选自 -O-、-NR-、-S-、-SO-、-SO₂-、-N(R)C(O)-, 其中 R 为 H 或 C₁-C₆ 烷基, 并且所述连接基团任选被 CH₂Cl 取代;X 为选自 -OH、-N(R)H、和 SH 的异氰酸酯反应性基团, 其中 R 为 H 或 C₁-C₆ 烷基;在此之后与 (c) 水和 (d) 异氰酸酯反应性非氟化颗粒组分反应。

1. 向基底赋予表面特性的组合物,所述组合物包含至少一种具有至少一个脲键的聚氨酯的水溶液或分散体,所述组合物如下制备:

(i) 使 (a) 至少一种具有异氰酸酯基团的二异氰酸酯、多异氰酸酯、或它们的混合物与 (b) 至少一种选自式 (I) 的氟化化合物反应:



其中

R_f^1 为具有 2 至 100 个碳原子的部分或完全氟化的直链或支链一价烷基;所述烷基任选被 1 至 50 个氧原子间插;其中碳原子与氧原子的比率为至少 2:1,并且无氧原子彼此键合;

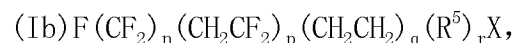
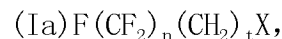
L 为键或具有 1 至 20 个碳原子的直链或支链二价连接基团,所述连接基团任选被 1 至 4 个杂原子基团间插,所述杂原子基团选自 $-O-$ 、 $-NR-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R)C(O)-$, 其中 R 为 H 或 C_1-C_6 烷基,并且所述连接基团任选被 CH_2Cl 取代;

X 为选自 $-OH$ 、 $-N(R)H$ 、和 $-SH$ 的异氰酸酯反应性基团,其中 R 为 H 或 C_1-C_6 烷基;并且之后

(ii) 与 (c) 水和 (d) 按所述组合物的总干重计 0.05 至约 2.0 重量%的异氰酸酯反应性非氟化颗粒组分反应。

2. 权利要求 1 的组合物,其中 R_f^1 为 $F(CF_2)_n$ 、 $F(CF_2)_n(CH_2CF_2)_p$ 、 $F(CF_2)_n(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p-(CH_2CH_2)_q]_m$ 、 $F(CF_2)_nOF(CF_2)_n$ 、 $F(CF_2)_nOCFHCF_2$ 、或 $F(CF_2)_n[OCF_2CF(CF_3)]_p[OCF_2CF_2]_q$, 其中 n 为 1 至约 6;x 为 1 至约 6;并且 p、q 和 m 各自独立地为 1 至约 3。

3. 权利要求 1 的组合物,其中 $R_f^1-L-X(I)$ 选自式 (Ia)、(Ib)、(Ic)、(Id)、和 (Ie):



其中

t 为 1 至 10 的整数;

n 为约 1 至 6 的整数;

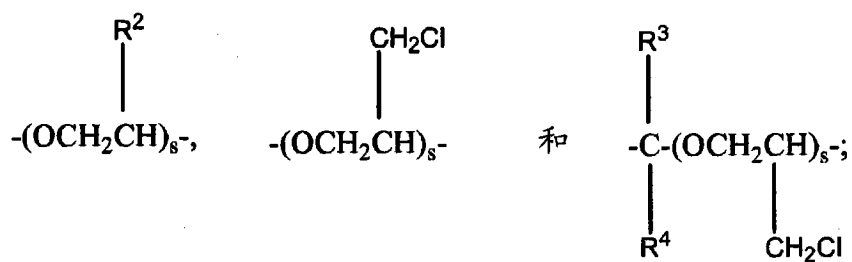
p、q 和 m 各自独立地为 1 至 3 的整数;

x 为 1 至 6 的整数;

r 为 0 或 1;

X 为 $-O-$ 、 $-NH-$ 或 $-S-$;

R^1 为选自以下的二价基团: $-S(CH_2)_u-$,

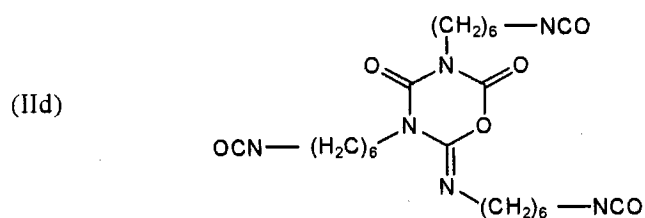
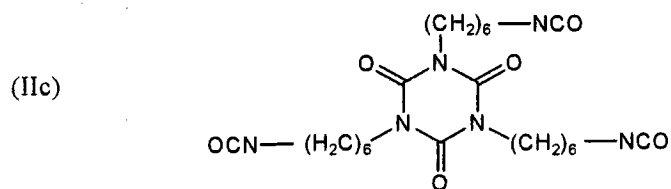
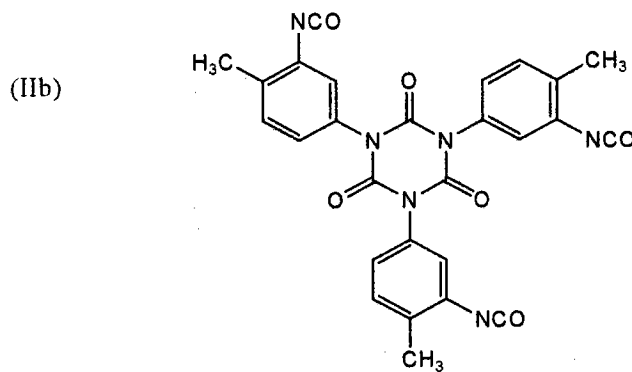
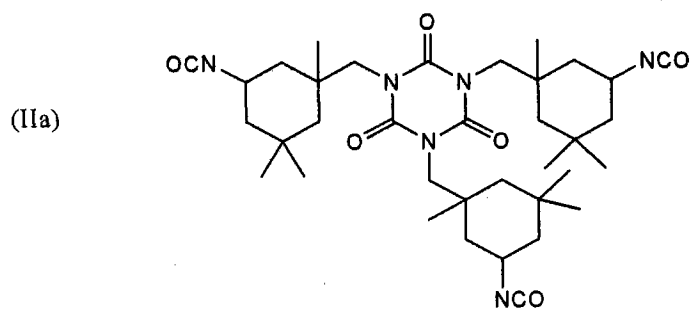


u 为 2 至 4 的整数；

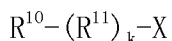
s 为 1 至 50 的整数；并且

R²、R³ 和 R⁴ 各自独立地为氢或包含 1 至 6 个碳原子的烷基。

4. 权利要求 1 的组合物，其中所述二异氰酸酯或多异氰酸酯选自六亚甲基二异氰酸酯均聚物、3-异氰酸根合甲基-3,4,4-三甲基环己基异氰酸酯、双(4-异氰酸根合环己基)甲烷以及式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 和 (IId) 的二异氰酸酯三聚体：



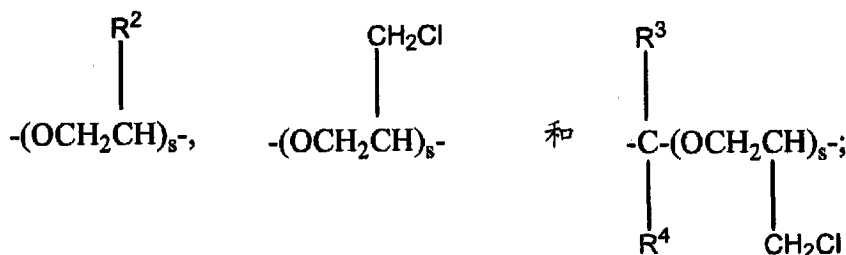
5. 权利要求 1 的组合物, 其中步骤 (i) 的反应还包含 (e) 选自下式的非氟化有机化合物



其中

R^{10} 为 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} Ω -烯基、或 C_1 - C_{18} Ω -烯酰基；

R^{11} 选自



其中

R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地为 H 或 C_1 - C_6 烷基, 并且

s 为 1 至 50 的整数；

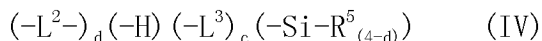
k 为 0 或 1,

X 为选自 $-OH$ 、 $-N(R)H$ 、和 $-SH$ 的异氰酸酯反应性基团, 并且 R 为 H 或 C_1 - C_6 烷基。

6. 权利要求 1 的组合物, 其中所述异氰酸酯反应性非氟化颗粒组分包含平均粒度为约 10 至 500nm 的硅、钛、锌、锰、铝和锆的无机氧化物。

7. 权利要求 6 的组合物, 其中所述无机氧化物用疏水性基团至少部分地表面改性, 所述疏水性基团来源于无机氧化物与疏水性表面处理剂的反应, 所述疏水性表面处理剂选自烷基卤代硅烷, 包括 C_1 - C_{18} 烷基三氯硅烷、 C_1 - C_{18} 二烷基二氯硅烷、 C_1 - C_{18} 三烷基氯硅烷; 烷基烷氧基硅烷, 包括 C_1 - C_{18} 烷基三甲氧基硅烷、 C_1 - C_{18} 二烷基二甲氧基硅烷、 C_1 - C_{18} 三烷基甲氧基硅烷、和 C_1 - C_{18} 烷基三乙氧基硅烷; 烷基二硅氮烷, 包括六甲基二硅氮烷; 聚二烷基硅氧烷, 包括聚二甲基硅氧烷; 以及它们的混合物。

8. 权利要求 6 的组合物, 其中所述无机氧化物为表面改性的无机氧化物颗粒, 所述颗粒包含 M 原子的氧化物, 所述 M 原子独立地选自硅、钛、锌、锆、锰、铝、以及它们的组合; 至少一种颗粒具有与由式 (IV) 表示的至少一个基团共价键合的表面



其中:

L^2 代表与 M 共价键合的氧; 并且每个 L^3 独立地选自 H、 C_1 - C_2 烷基和 OH; d 和 c 为整数, 使得: $d \geq 1$, $c \geq 0$, 并且 $d+c = 2$;

R^5 为包含 1 至 18 个碳原子的直链、支链或环状烷基。

9. 权利要求 1 的组合物, 其中 (ii) 与 (c) 水和 (d) 0.05 至约 2.0 重量%的异氰酸酯反应性非氟化颗粒组分的反应还包含 (f) 连接剂, 所述连接剂为二胺或多胺。

10. 向基底提供拒水性、拒油性和防污性的方法, 所述方法包括使所述基底与权利要求

1 的组合物接触。

11. 根据权利要求 10 的方法处理的基底,所述基底为由棉、纤维素、羊毛、丝绸、人造丝、尼龙、芳族聚酰胺、乙酸酯、丙烯酸类、黄麻、剑麻、海草、椰壳纤维、聚酰胺、聚酯、聚烯烃、聚丙烯腈、聚丙烯、芳族聚酰胺、或它们的共混物制备的纤维、纺纱、织物、织物共混物、纺织物、射流喷网非织造材料、地毯、纸材或皮革。

含氟聚合物组合物和经处理的基底

发明领域

[0001] 本发明涉及使用包含非氟化颗粒的含氟聚合物来向基底提供拒油性、拒水性和防污性。

背景技术

[0002] 已知有多种氟化聚合物组合物可用作处理剂以向基底提供表面效果。表面效果包括拒斥性、防污性、去垢性、耐污性和去污性以及其它效果,其尤其可用于纤维质基底和其它基底诸如硬质表面。许多此类处理剂是氟化聚合物或共聚物。

[0003] 可用作处理剂向基底赋予拒斥性的大多数可商购获得的氟化聚合物主要包含大于八个碳的全氟烷基链以提供所需的特性。Honda 等人在“Macromolecules”(2005, 38(13)) 第 5699 至 5705 页中提出,就大于 8 个碳的全氟烷基链而言,全氟烷基链的取向主要是平行构型,而具有更少碳的此类氟代烷基链而言,则发生重新取向。因此,具有 6 个或更少碳的短氟代烷基由于在最外表面上缺乏高度有序的全氟烷基链,因此传统上没有成功商业化用于向基底赋予表面效果。

[0004] 美国专利申请 2005/0095933 公开了处理纺织物的组合物,所述组合物通过将拒斥组分、耐污组分、去污组分和颗粒组合而形成。可使用多种可商购获得的氟化聚合物作为拒斥组分,并且所述颗粒为无机氧化物或碱性金属盐。将氟化聚合物和颗粒单独加入到溶液中,从而构成聚合物和颗粒的混合物,将所述混合物施用到要处理的基底上。

[0005] 氟化聚合物的费用决定其以较低的量用于处理基底以提供表面效果。然而,使用包含六个或更少碳原子的链长更短的全氟烷基的聚合物来降低氟含量未取得商业上的成功。因此需要用于处理基底的组合物,所述组合物赋予表面效果,包括拒水性、拒油性、防污性,所述组合物可保持性能稳定,同时使用更少的昂贵氟化组分。本发明提供了此类组合物。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明包括向基底赋予表面特性的组合物,所述组合物包含至少一种具有至少一个脲键的聚氨酯的聚合物的水溶液或分散体,所述组合物如下制备:

[0008] (i) 使 (a) 至少一种具有异氰酸酯基团的二异氰酸酯、多异氰酸酯、或它们的混合物与 (b) 至少一种选自式 (I) 的氟化化合物反应:

[0009] R_f^1-L-X (I)

[0010] 其中

[0011] R_f^1 为具有 2 至 100 个碳原子的部分或完全氟化的直链或支链一价烷基;所述烷基任选被 1 至 50 个氧原子间插;其中碳原子与氧原子的比率为至少 2:1,并且无氧原子彼此键合;

[0012] L 为键或具有 1 至约 20 个碳原子的直链或支链二价连接基团,所述连接基团任选被 1 至约 4 个杂原子基团间插,所述杂原子基团选自 $-O-$ 、 $-NR-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、和 $-N(R^1)C(O)-$,其中 R 为 H 或 C_1-C_6 烷基,并且所述连接基团任选被 CH_2Cl 取代;

[0013] X 为选自 -OH、-N(R)H、和 -SH 的异氰酸酯反应性基团,其中 R 如上所定义;并且之后

[0014] (ii) 与 (c) 水和 (d) 按所述组合物的总干重计 0.05 至约 2.0 重量%的异氰酸酯反应性非氟化颗粒组分反应。

[0015] 本发明还包括向基底提供拒水性、拒油性和防污性的方法,所述方法包括使所述基底与如上所述的本发明组合物接触。

[0016] 本发明还包括已经与如上所述的本发明组合物接触过的基底。

[0017] 发明详述

[0018] 下文中商标以大写体标明。

[0019] 本发明提供了向基底赋予表面效果的组合物,其中氟化聚合物具有在用于形成所述聚合物的聚合反应期间掺入的颗粒。因此所述颗粒是所述聚合物化合结构的一部分。所述颗粒在它们的表面上具有反应性官能团,是非氟化的,并且在溶液基或乳液基氟化聚合物合成中的聚合反应期间发生反应。与不包含颗粒的可商购获得的传统处理剂相比,或与其其中施用前处理剂与颗粒在处理浴中物理混合的组合物相比,所得组合物可向所处理的基底提供增强的性能和表面效果持久性。已发现,将低至 0.1 重量%的少量颗粒掺入到聚合物结构中有效地增强性能。将优选约 0.1 重量%至约 5 重量%,更优选约 0.1 重量%至约 3 重量%,并且更优选约 0.1 重量%至约 1 重量%的颗粒组分掺入到所述聚合物中。本发明允许使用较少量的传统处理剂,或允许使用包含小于 8 个碳原子的短链全氟烷基的试剂(从而包含更少的氟),而性能不会有任何降低。

[0020] 本发明的组合物如下制备:首先使 (a) 至少一种具有异氰酸酯基团的二异氰酸酯、多异氰酸酯、或它们的混合物与 (b) 至少一种氟化化合物反应。然后使其与 (c) 水和 (d) 异氰酸酯反应性非氟化颗粒组分反应。所得聚合物为如上所述的本发明组合物。

[0021] 式 (I) 的氟化化合物在本发明各种组合物制备中用作组分 (b)。

[0022] $R_f^1-L-X(I)$

[0023] R_f^1 为具有 2 至 100 个碳原子的部分或完全氟化的直链或支链一价烷基;所述烷基任选被 1 至 50 个氧原子间插;其中碳原子与氧原子的比率为至少 2:1,并且优选为约 2:1 至约 3:1;并且无氧原子彼此键合。 R_f^1 中的任何一个碳原子可具有至多两个与氧键合的单键。L 为键或具有 1 至约 20 个碳原子的直链或支链二价连接基团,所述连接基团任选被 1 至约 4 个杂原子基团间插,所述杂原子基团选自 -O-、-NR-、-S-、-SO-、-SO₂-、和 -N(R)C(O)-,其中 R 为 H 或 C₁-C₆ 烷基,并且所述连接基团任选被 CH₂Cl 取代。X 为选自 -OH、-N(R)H、和 -SH 的异氰酸酯反应性基团,其中 R 为 H 或 C₁-C₆ 烷基。

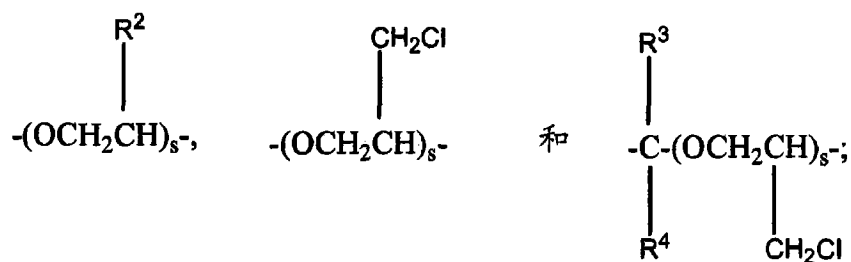
[0024] 所述共聚物组合物需要至少一种式 (I) R_f^1-L-X 的氟化化合物作为组分 (b),其中各种 R_f^1 、L 和 X 基团如上所定义。

[0025] 优选的 R_f^1 基团包括

[0026] $F(CF_2)_n$ 、 $F(CF_2)_n(CH_2CF_2)_p$ 、 $F(CF_2)_n(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q]_m$ 、 $F(CF_2)_nO(CF_2)_n$ 、 $F(CF_2)_nOCF_2CF_2$ 、或 $F(CF_2)_n[OCF_2CF(CF_3)]_p[OCF_2CF_2]_q$,其中 n 为 1 至约 6;x 为 1 至约 6;并且 p、q 和 m 各自独立地为 1 至约 3。

[0027] L 优选为键或连接基 $-(L^1)_p-$;其中 p 为 1 至 4 的整数,并且 L^1 选自 $-(C_tH_t)-$,其中 t 为 1 至 10 的整数;亚苯基;C₁-C₄ 烷基取代的亚苯基;环氧乙烷;⁵R 和 $(A)_p-R^5$;其中 A 为

具有 1 至 6 个碳的二价烷基, p 如上所定义, 并且 R^5 为二价基团, 选自 $-S(CH_2)_u-$,
[0028]



[0029] u 为约 2 至约 4 的整数;

[0030] s 为 1 至约 50 的整数; 并且

[0031] R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地为氢或包含 1 至约 6 个碳原子的烷基。L 更优选为键; $-(C_tH_{2t})-(R^5)_r-$, 其中 t 为 1 至 10 的整数, 并且 r 为 0 或 1; $-(R^5)_r-$, 其中 r 为 1; 或 $(OCH_2CH_2)_v$, 其中 v 为 2 至 4。

[0032] 所述单体 (I) 优选选自式 (Ia)、(Ib)、(Ic)、(Id) 和 (Ie):

[0033] (Ia) $F(CF_2)_n(CH_2)_tX$

[0034] (Ib) $F(CF_2)_n(CH_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q(R^5)_rX$

[0035] (Ic) $F(CF_2)_nO(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q]_m(R^5)_rX$

[0036] (Id) $F(CF_2)_n(CF_2)_nCH_2(C_tH_{2t})X$

[0037] (Ie) $F(CF_2)_n-OCFHC(F_2)(OCH_2CH_2)_vX$

[0038] 其中

[0039] t 为 1 至 10 的整数;

[0040] n 为约 1 至 6 的整数;

[0041] p、q 和 m 各自独立地为 1 至 3 的整数;

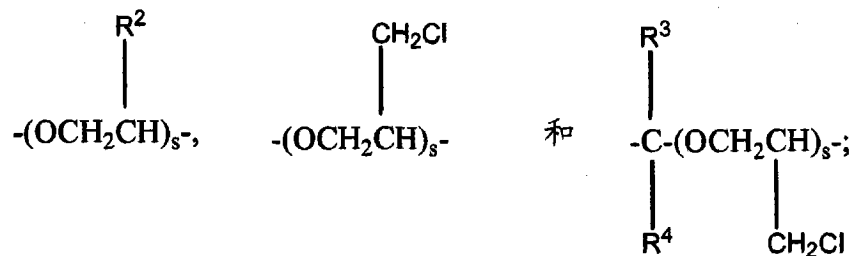
[0042] x 为 1 至 6 的整数;

[0043] r 为 0 或 1;

[0044] X 为 OH、N(R)H 或 SH, 其中 R 为 H 或 C_1-C_6 烷基;

[0045] R^5 为选自以下的二价基团: $-S(CH_2)_u-$,

[0046]



[0047] u 为 2 至 4 的整数;

[0048] s 为 1 至 50 的整数;

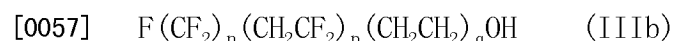
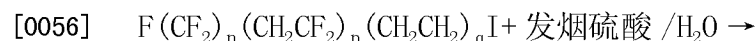
[0049] v 为 2 至 4 的整数;

[0050] R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地为氢或包含 1 至 6 个碳原子的烷基。

[0051] 用于制备本发明组合物的式 (Ia) 的氟化化合物得自 E. I. du Pont de Nemours and

Company (Wilmington, DE 19898USA)。可使用混合物；例如式 $F(CF_2)_nCH_2CH_2OH$ 结构的全氟烷基乙醇混合物，其中 n 在 6 至约 14 的范围内，并且主要为 6、8 和 10；或可使用纯馏分，如 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟乙醇。一个优选的实施方案是本发明组合物，其中 R_f^1-L-X 为式 (1a)，其中 $X = OH$ ，并且 R_f^1 为 C_4-C_6 全氟烷基。

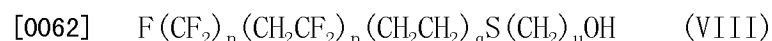
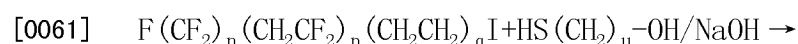
[0052] 用于本发明多个实施方案的制备中的式 (Ib) 的氟化化合物根据下列方案合成获得：



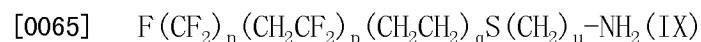
[0058] 偏二氟乙烯 (VDF) 与直链或支链全氟烷基碘的调聚反应是熟知的，并制备具有 $F(CF_2)_n(CH_2CF_2)_pI$ 结构的化合物，其中 p 为 1 至 3 或更大，并且 n 为 1 至 6。例如，参见 Balague 等人的“Synthesis of Fluorinated telomers, Part 1, Telomerization of vinylidene fluoride with perfluoroalkyl iodides”(“J. Fluor. Chem. ”, (1995), 70(2), 第 215 至 223 页。通过分馏分离出特定的调聚碘化物 (V)。调聚碘化物 (V) 可通过美国专利 3,979,469 (Ciba-Geigy, 1976) 中所述的工序使用乙烯处理以提供调聚乙烯碘化物 (VI)，其中 q 为 1 至 3 或更大。根据 WO 95/11877 中所公开的方法，可用发烟硫酸处理调聚乙烯碘化物 (VI) 并且水解以获得相应的调聚醇 (VII)。在高压下，用过量的乙烯获得调聚乙烯碘化物 (VI) 的更高同系物 ($q = 2, 3$)。

[0059] 可依照“J. Fluorine Chemistry”第 104 卷第 2173 至 2183 页 (2000) 中描述的步骤，用多种试剂处理调聚乙烯碘化物 (VI) 以获得相应的硫醇。一个实例是调聚乙烯碘化物 (VI) 与硫代乙酸钠的反应，然后水解。

[0060] 根据下列方案，可用 Ω -巯基-1-链烷醇处理所述调聚乙烯碘化物 (VI)，以获得式 (VIII) 的化合物，其中 p 为 1 至 3， q 为 1 至 3，并且 u 为 2 至 4：

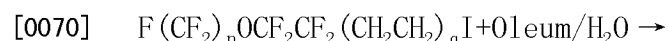
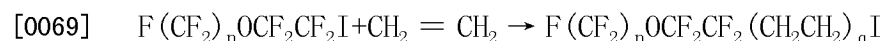
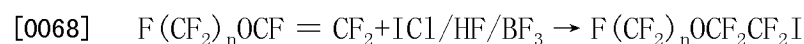


[0063] 根据下列方案，可用 Ω -巯基-1-烷基胺处理所述调聚乙烯碘化物 (VI)，以获得式 (IX) 的化合物，其中 n 为 1 至 6， p 为 1 至 3， q 为 1 至 3，并且 u 为 2 至 4：



[0066] 优选用于实践本发明的式 (VIII) 和 (IX) 的化合物是其中 p 和 q 各自为 1 并且 u 为 2 至 4 的化合物。

[0067] 用于制备本发明组合物的式 (Ic) 的氟醇（其中 X 为 OH ）通过下列一系列反应获得，其中 n 为 1 至 6，并且 q 为 1 至 3：



[0072] 根据美国专利 5,481,028 实施例 8 中所述的方法制备起始的全氟烷基醚碘化物,所述实施例 8 公开了由全氟正丙基乙烯基醚制备式 (XI) 的化合物的方法,所述文献以引用方式并入本文。

[0073] 在上文第二个反应中,在高温和高压下,使全氟烷基醚碘化物 (XI) 与过量的乙烯反应。在加热实施乙烯加成反应时,优选使用适宜的催化剂。所述催化剂优选为过氧化物催化剂,诸如过氧化苯甲酰、过氧化异丁酰、过氧化丙酰、或过氧化乙酰。所述过氧化物催化剂更优选为过氧化苯甲酰。反应温度不受限制,但是优选 110°C 至 130°C 范围内的温度。反应时间随催化剂和反应条件而变化,但是 24 小时通常是足够的。通过可从最终产物中分离出未反应原料的任何方法来纯化产物,但是优选蒸馏。使用约 2.7 摩尔乙烯每摩尔全氟烷基醚碘化物,110°C 的温度和自生压力,24 小时反应时间,并且通过蒸馏纯化所述产物,获得了符合要求的至多为 80% 理论收率的收率。

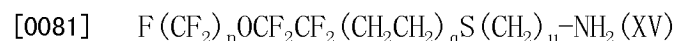
[0074] 根据 WO 95/11877 中公开的方法,用发烟硫酸处理全氟烷基醚亚乙基碘 (XII) 并且水解以获得相应的醇 (XIII)。作为另外一种选择,用 N-甲基甲酰胺处理全氟烷基醚乙基碘化物,然后乙醇/酸水解。优选约 130°C 至 160°C 的温度。在高压下,用过量的乙烯获得调聚乙烯碘化物 (XI I) 的更高同系物 ($q = 2, 3$)。

[0075] 可依照“J. Fluorine Chemistry”第 104 卷第 2 期第 173 至 183 页 (2000 年) 中所述的方法,用多种试剂处理调聚乙烯碘化物以获得相应的硫醇。一个实例是调聚乙烯碘化物 (XII) 与硫代乙酸钠的反应,然后水解。

[0076] 根据下列方案,用 Ω -巯基-1-链烷醇处理所述调聚乙烯碘化物 (XII),以获得式 (XIV) 的化合物,其中 n 为 1 至 6, q 为 1 至 3, 并且 u 为 2 至 4:

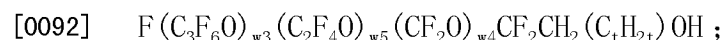
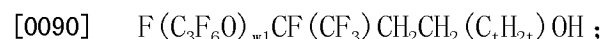
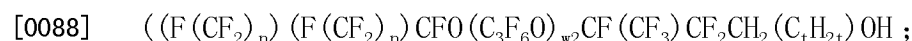
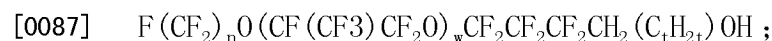
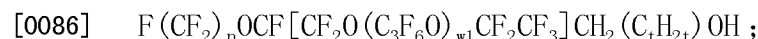
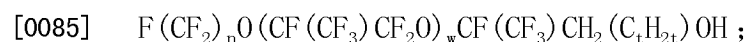


[0079] 根据下列方案,用 Ω -巯基-1-烷基胺处理所述调聚乙烯碘化物 (VIII),以获得式 (XV) 的化合物,其中 n 为 1 至 6, q 为 1 至 3, 并且 u 为 2 至 4:



[0082] 优选用于实践本发明的式 (XIV) 和 (XV) 的化合物是其中 q 为 1 并且 u 为 2 至 4 的化合物。

[0083] 式 (1d) 的各种氟醇可用于制备本发明的组合物。一个实施方案是其中具有式 (I d) 的氟化合物选自下列这些的组合物:



[0093] 其中

[0094] t 为 1 至 10 的整数 ; w 、 w_1 、 w_2 、 w_3 、 w_4 和 w_5 独立地为 2 至约 25 的整数 ;并且 C_3F_6O 是直链或支链的。用于本发明的式 (Id) 的全氟聚醚烷基醇 (其中 X 为 OH) 具有约 350 至约 5000, 优选约 1000 至约 2000, 并且更优选约 1500 至约 2000 的平均分子量。美国专利 6,653,511 公开了可用于制备式 (Id) 醇 (其中 X 为 OH) 的合成方法,所述文献以引用方式并入本文。

[0095] 下面是用于制备本发明组合物的其它低分子量全氟烷基醚醇 :

[0096] $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$,

[0097] $CF_3OCF(CF_3)CF_2O(CF_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$,

[0098] $C_2F_5OCF(CF_3)CF_2OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$,

[0099] $C_2F_5OCF(CF_3)CF_2O(CF_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$,

[0100] $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$,

[0101] $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2O(CF_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$ 。

[0102] 由下列反应获得可用于制备本发明组合物的式 (Ie) 的氟醇,其中 X 为 OH :

[0103] $F(CF_2)_n-O-CF=CF_2+H(OCH_2CH_2)_vOH \rightarrow$

[0104] $F(CF_2)_n-OCFHCF_2(OCH_2CH_2)_vOH$

[0105] 其中

[0106] n 为 2 至约 6, 优选 2 至 4, 更优选 4 ;并且

[0107] v 为 2 至约 4, 优选 2 至 3, 更优选 2。

[0108] 优选的式 (Ie) 的化合物是其中 n 为 3 或 4, g 为 2, 并且 v 为 2 或 3 的那些。

[0109] 式 (Ie) 的化合物通过在碱金属化合物的存在下,由全氟烷基乙烯醚与二醇的反应制备。优选的醚包括式 $F(CF_2)_n-O-CF=CF_2$ 结构的那些,其中 n 为 1 至 6。优选的二醇包括二甘醇。所述二醇的用量为约 1 至约 15 摩尔每摩尔醚,优选约 1 至约 5 摩尔每摩尔醚。适宜的碱金属化合物包括碱金属、碱土金属、碱金属氢氧化物、碱金属氢化物、或碱金属氮化物。优选碱金属如钠、钾或铯,或碱金属氢化物如 NaH 或 KH。在约环境温度至约 120°C, 优选约 40°C 至约 120°C 的温度下实施反应。可在任选溶剂如醚或腈中实施反应。

[0110] 为了制备本发明的组合物,使式 (I) 的氟化合物与多异氰酸酯反应。多异氰酸酯反应物增加了所述聚合物的支化特性。术语“多异氰酸酯”是指二异氰酸酯和较高级的异氰酸酯,并且所述术语包括低聚物。主要具有两个或更多个异氰酸酯基团的任何多异氰酸酯,或主要具有两个或更多个异氰酸酯基团的多异氰酸酯的任何异氰酸酯前体均适用于本发明。例如,六亚甲基二异氰酸酯均聚物适用于本文并且可商购获得。应认识到,微量二异氰酸酯可保留在具有多个异氰酸酯基团的产物中。这方面的实例为含缩二脲的残余的少量六亚甲基二异氰酸酯。

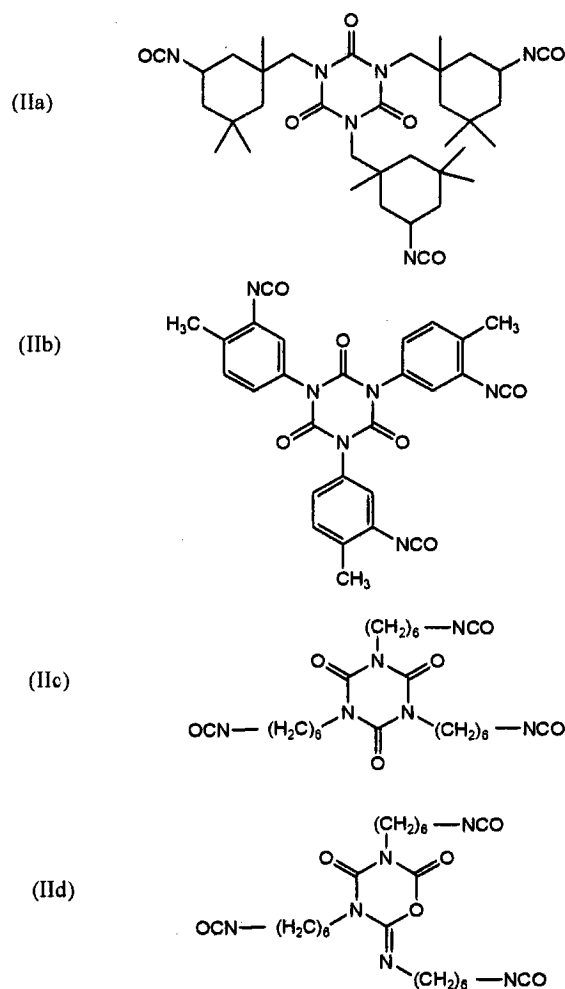
[0111] 还适用作多异氰酸酯反应物的是衍生自烃二异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚体。优选的是 DESMODUR N-3300 (基于六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯,其得自 Bayer Corporation, Pittsburgh, PA)。可用于本发明目的的其他三异氰酸酯为通过使三摩尔的甲苯二异氰酸酯与 1,1,1-三(羟甲基)乙烷或 1,1,1-三(羟甲基)丙烷进行反应而获得的那些。甲苯二异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚体和 3-异氰酸根合甲基-3,4,4-三甲基环己基异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚体是可用于本发明目的的三异氰酸酯的其他实例,如次甲

基-三(苯基异氰酸酯)。多异氰酸酯的前体例如二异氰酸酯在本发明中也适合用作多异氰酸酯的基质。得自 Bayer Corporation (Pittsburgh, PA) 的 DESMODUR N-3600、DESMODUR Z-4470 和 DESMODUR XP 2410 以及双(4-异氰酸根合环己基)甲烷也适用于本发明中。

[0112] 优选的多异氰酸酯反应物是包含缩二脲结构的脂族和芳族多异氰酸酯,或包含异氰酸酯的聚二甲基硅氧烷。此类多异氰酸酯还包含脂族和芳族取代基。

[0113] 尤其优选作为本发明所有实施方案中多异氰酸酯反应物的是六亚甲基二异氰酸酯均聚物,其可以商品名例如 DESMODUR N-100、DESMODUR N-75 和 DESMODUR N-3200 从 Bayer Corporation, Pittsburgh, PA 商购获得;3-异氰酸根合甲基-3,4,4-三甲基环己基异氰酸酯,其可以商品名例如 DESMODURI (Bayer Corporation) 购得;双(4-异氰酸根合环己基)甲烷,其可以商品名例如 DESMODUR W (Bayer Corporation) 获得,以及式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 和 (IId) 的二异氰酸酯三聚体:

[0114]



[0115] 二异氰酸酯三聚体 (IIa 至 IId) 可各自以商品名例如 DESMODURZ4470、DESMODUR IL、DESMODUR N-3300 和 DESMODUR XP2410 得自 Bayer Corporation。

[0116] 在一个优选的实施方案中,使组分 (a) 异氰酸酯和 (b) 氟化化合物反应的步骤 (i) 还包括 (e) 非氟化有机化合物,所述非氟化有机化合物选自

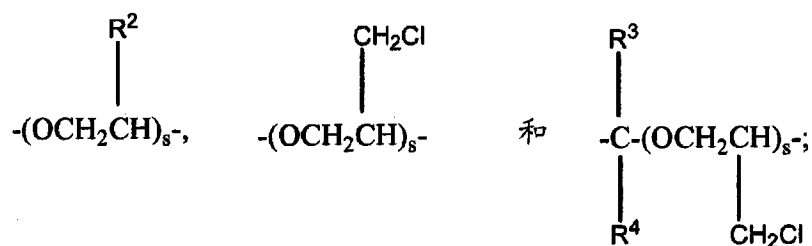
[0117] $R^{10}-(R^{11})_k-X$

[0118] 其中

[0119] R^{10} 为 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} Ω -烯基或 C_1 - C_{18} Ω -烯酰基；

[0120] R^{11} 选自

[0121]



[0122] 其中

[0123] R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地为 H 或 C_1 - C_6 烷基，并且

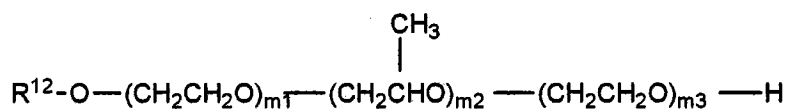
[0124] s 为 1 至 50 的整数；

[0125] k 为 0 或 1，

[0126] X 为选自 $-OH$ 、 $-N(R)H$ 、和 $-SH$ 的异氰酸酯反应性基团，并且 R 为 H 或 C_1 - C_6 烷基。式 $R^{10}-(R^{11})_k-YH$ （其中 Y 为 O、S 或 $N(R)$ ）的非氟化化合物优选与约 0.1 摩尔%至约 60 摩尔%的所述异氰酸酯基团反应。

[0127] 在另一个优选的实施方案中，式 $R^{10}-(R^{11})_k-X-YH$ 结构的化合物包括水溶性亲水物质，所述物质包括至少一种式 (III) 的羟基封端的聚醚：

[0128]



[0129] 式 (III)

[0130] 其中

[0131] R^{12} 为 C_1 - C_6 一价烷基或环烷基； m_1 为正整数，并且 m_2 和 m_3 各自独立地为正整数或零；所述聚醚具有至多约 2000 的重均分子量。在式 (III) 中，相应地， m_1 和 m_3 独立地为氧乙烯重复基团的平均数，而 m_2 为氧丙烯重复基团的平均数；前提条件是 m_1 总为正整数，而 m_2 和 m_3 为正整数或零。当 m_2 和 m_3 为零时，则式 (III) 代表氧乙烯均聚物。当 m_2 为正整数并且 m_3 为零时，则式 (III) 代表氧乙烯和氧丙烯嵌段或无规共聚物。当 m_2 和 m_3 为正整数时，则式 (III) 代表表示为 PEG-PPG-PEG（聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二醇）的三嵌段共聚物。水溶性亲水组分优选为可商购获得的平均分子量等于或大于约 200，并且最优选介于 350 和 2000 之间的甲氧基聚乙二醇（MPEG）或它们的混合物。同样可商购获得并且适用于制备本发明组合物的是包含等重量氧乙烯和氧丙烯基团（Union Carbide Corp. 50-HB 系列 UCON 流体和润滑剂）并且平均分子量大于约 1000 的丁氧基聚氧化烯。

[0132] 在异氰酸酯与氟化化合物反应后，使所得物与水和异氰酸酯反应性非氟化颗粒组分反应。本发明组合物中所需的异氰酸酯反应性非氟化颗粒组分可以是具有异氰酸酯反应性基团如羟基、氨基或它们混合物的任何无机氧化物颗粒。在一个实施方案中，所述异氰酸酯反应性颗粒组分包含硅、钛、锌、锰、铝和锆的无机氧化物。所述无机氧化物优选具有约 10

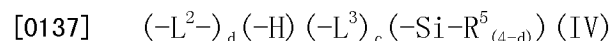
至 500nm ;50 至 500nm ;80 至 400nm 以及 100 至约 300nm 的平均粒度。在另一个实施方案中,异氰酸酯反应性颗粒组分为热解颗粒。在另一个实施方案中,所述异氰酸酯反应性颗粒组分为通过水解烷氧基硅烷、氯硅烷、金属醇盐或金属卤化物而制备的胶态颗粒。

[0133] 在一个实施方案中,可用疏水性基团,优选由无机氧化物与疏水性表面处理剂的反应获得的疏水性基团将所述无机氧化物至少部分地表面改性,所述表面处理剂选自烷基卤代硅烷,包括 C_1-C_{18} 烷基三氯硅烷、 C_1-C_{18} 二烷基二氯硅烷、 C_1-C_{18} 三烷基氯硅烷;烷基烷氧基硅烷,包括 C_1-C_{18} 烷基三甲氧基硅烷、 C_1-C_{18} 二烷基二甲氧基硅烷、 C_1-C_{18} 三烷基甲氧基硅烷;烷基二硅氮烷,包括六甲基二硅氮烷;聚二烷基硅氧烷,包括聚二甲基硅氧烷;以及它们的混合物。

[0134] 可用于形成本发明组合物的可商购获得的表面改性无机氧化物包括可以商品名 AEROSIL、AEROXIDE 和 R 系列得自 Evonik Industries (Essen, Germany) 的热解法二氧化硅;具体地讲,可用的是 AEROXIDE LE1、LE2 和 LE3。其它商业表面改性的无机氧化物包括以商品名 CABOS IL 得自 Cabot Corporation (Tuscola, IL);以及以商品名 HDK 颗粒系列得自 Wacker Chemie (Munich, Germany) 的那些。

[0135] 可用于本发明组合物中的胶态颗粒包括胶态氧化铝,例如得自 Vista Chemical Company (West Creek, NJ) 的 CATAPAL 和 DISPAL 氧化铝;胶态二氧化硅悬浮液,例如得自 Nalco Chemical Company (Naperville, IL) 的 NALCO 二氧化硅。

[0136] 可用于本发明的用疏水性基团至少部分地表面改性的特殊无机氧化物可通过合成制备。本发明的一个实施方案是其中所述无机氧化物为表面改性的无机氧化物颗粒的组合物,所述颗粒包含 M 原子的氧化物,所述 M 原子独立地选自硅、钛、锌、铅、锰、铝、以及它们的组合;至少一种颗粒具有与由式 (IV) 表示的至少一个基团共价键合的表面



[0138] 其中:

[0139] L^2 为与 M 共价键合的氧;并且每个 L^3 独立地选自 H、 C_1-C_2 烷基、和 OH;d 和 c 为整数,使得:d 大于或等于 1,c 大于或等于 0,并且 $d+c = 2$;

[0140] R^5 为包含 1 至 18 个碳原子的直链、支链或环状烷基。

[0141] 所述颗粒通过无机氧化物与各种烷基硅氧烷、硅氮烷、聚烷基硅氧烷的反应制备。这些反应通常在惰性气氛如氮气下以及在加热至约 50°C 至约 100°C 的温度下,在烃类溶剂如戊烷、庚烷或异辛烷中进行。若干小时后,通过常规方法如离心和洗涤分离出产物。所得颗粒具有至少一个将所述颗粒和疏水性硅氧烷共价键合的氧以及至少一个氢。

[0142] 本发明的组合物通过将颗粒组分掺入到聚合物合成中,分两步制备。这些步骤包括 i) 使 (a) 至少一种具有异氰酸酯基团的二异氰酸酯、多异氰酸酯、或它们的混合物与 (b) 至少一种选自如上所述式 (I) 的氟化化合物反应,然后 ii) 与 (c) 水以及 (d) 按所述组合物的总干重计 0.05 重量%至约 2.0 重量%的异氰酸酯反应性非氟化颗粒组分反应。

[0143] 首先使至少一种具有异氰酸酯基团的二异氰酸酯、多异氰酸酯、或它们的混合物与至少一种选自式 (I) 的氟化化合物反应。此反应通常如下进行:向反应容器中加入多异氰酸酯、氟代烷基醇、硫醇、胺或它们的混合物以及任选的式 $R^{10}-(R^{11})_k-YH$ 的非氟化有机化合物。试剂加入的顺序不重要。多异氰酸酯与所加入的其它反应物的具体重量基于它们的当量以及反应容器的工作容量,并且可调节,以便醇、硫醇或胺可在第一步中被消耗掉。通

常使用没有可与异氰酸酯基团反应的基团的适宜无水有机溶剂作为溶剂。酮是优选的溶剂,并且由于便利性和可用性而尤其优选甲基异丁基酮(MIBK)。将加料搅拌,并将温度调节至约 40℃至 70℃。通常接着加入催化剂如溶于有机溶剂中的钛螯合物,其量按所述组合物的干重计通常为约 0.01 重量%至约 1.0 重量%,并且将温度升至约 80℃至 100℃。实施此起始反应,以使小于 100%的多异氰酸酯基团被反应。在保持若干小时后的第二步中,加入额外的溶剂、水、异氰酸酯反应性颗粒组分以及任选的连接剂,并且使所述混合物反应若干小时或直至所有异氰酸酯已经反应。然后再加入水和表面活性剂(如果需要),并且搅拌直至充分混合。均化后,可通过减压蒸馏除去有机溶剂,并且剩余的产物聚合物水溶液或分散体按原样使用,或经受进一步处理。

[0144] 在另一个实施方案中,与(c)水和(d)0.05 重量%至约 2.0 重量%的异氰酸酯反应性非氟化颗粒组分反应的步骤(ii)还包括(f)连接剂。用于形成本发明组合物的连接剂是具有两个或更多个泽尔维季诺夫氢原子的有机化合物(Zerevitinov, Th., “Quantitative Determination of the Active Hydrogen in Organic Compounds”, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1908, 41, 第 2233 至 2243 页)。实例包括具有至少两个能够与异氰酸酯基团进行反应的官能团的化合物。此类官能团包括羟基、氨基和硫醇基。可用作连接剂的多官能醇的实例包括:在氧化烯基团中具有 2、3 或 4 个碳原子并且具有两个或更多个羟基的聚氧化烯,例如聚醚二醇,诸如聚乙二醇、聚乙二醇-聚丙二醇共聚物、和聚四亚甲基二醇;聚酯二醇,例如由己二酸或其他脂族二元酸与具有 2 至 30 个碳原子的有机脂族二醇的聚合反应衍生的聚酯二醇;非聚合多羟基化合物,包括烷撑二醇和多羟基烷烃,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-己二醇、1,5-己二醇和 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、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇、1,2,6-己三醇和季戊四醇。

[0145] 优选的连接剂是二胺和多胺。优选的可用作连接剂的多官能胺包括:胺封端的聚醚,诸如均得自 Huntsman Chemical Company, Salt Lake City, Utah 的 JEFFAMINE D400、JEFFAMINE ED 和 JEFFAMINE EDR-148;脂族和脂环族胺,包括氨基乙基哌嗪、2-甲基哌嗪、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二环己基甲烷、1,4-二氨基环己烷、1,5-二氨基-3-甲基戊烷、异佛尔酮二胺、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、三亚乙基五胺、乙醇胺、其任何立体异构体形式和盐形式的赖氨酸、己二胺和胍哌嗪;以及芳基脂族胺,诸如亚二甲苯基二胺和 a, a, a', a'-四甲基亚二甲苯基二胺。

[0146] 可用作连接剂的一链烷醇胺和二链烷醇胺包括:单乙醇胺、单丙醇胺、二乙醇胺、二丙醇胺等。

[0147] 所得组合物可用水稀释,或进一步分散或溶解于溶剂中,所述溶剂选自适用作最终施用到基底上的溶剂的简单醇和酮,下文将其称为“施用溶剂”。

[0148] 作为另外一种选择,可通过蒸发来去除溶剂,并且使用本领域的技术人员已知的乳化或均化方法,制备经由常规方法与表面活性剂形成的水分散体。表面活性剂可包括阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、或共混物。优选这类不含溶剂的乳液,以最大程度地降低易燃性以及挥发性有机化合物(VOC)相关的问题。

[0149] 施用到基底上的最终产品是产物聚合物的分散体(如果基于水)或溶液(如果使

用除水以外的溶剂)。

[0150] 本发明的优选聚合物是其中 R_f 具有 4 至 6 个碳原子、 p 和 q 为 1 并且 r 为 0 的聚合物。其他优选的实施方案为其中所述氟化化合物与约 5 摩尔%至约 90 摩尔%，并且更优选约 10 摩尔%至约 70 摩尔%的异氰酸酯基团进行反应的聚合物。其他优选的实施方案是其中连接基团为二胺或多胺的聚合物。

[0151] 对于本领域的技术人员将显而易见的是，还可使用对任何或全部上述步骤的多种变化，以将获得最高收率、生产率或产品质量的反应条件最优化。

[0152] 本发明还包括向基底提供拒水性、拒油性和防污性的方法，所述方法包括使本发明聚合物以溶液或分散体形式与基底接触。适宜的基底包括如下定义的纤维质基底。

[0153] 可通过任何适宜的方法，使如上所述的本发明组合物的溶液或分散体与基底接触。此类方法包括但不限于通过以下方式来施用：吸尽、泡沫、弹性交咬、交咬、浸轧、湿润辊、辗锻、绞丝、绞盘、液体注射、溢流、辊、刷子、滚筒、喷雾、浸渍、浸没等。还可通过采用缸染法、连续染色法或纺丝流水线应用来接触所述组合物。

[0154] 将溶液或分散体本身施用到所述基底上，或将其与其它任选的织物整理剂或表面处理剂的组合施用到所述基底上。此类任选附加的组分包括获得附加表面功效的处理剂或整理剂，或通常与此类处理剂或整理剂一起使用的添加剂。此类附加组分包括提供表面效果的化合物或组合物，所述表面效果如免烫性、易烫性、收缩控制、无皱、耐久定形、水分控制、柔软性、强度、防滑性、防静电性、防钩伤性、防起球性、拒污性、去污性、拒垢性、去垢性、拒水性、拒油性、气味控制、抗微生物性、防晒性、可清洁性以及类似的效果。可在施用本发明组合物之前、之后或同时，将一种或多种此类处理剂或整理剂施用到所述基底上。例如就纤维质基底而言，当处理合成织物或棉织物时，使用润湿剂可以是适宜的，诸如得自 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE) 的 ALKANOL 6112。当处理棉织物或棉混织物时，可使用无皱树脂，诸如得自 Omnova Solutions (Ches ter, SC) 的 PERMAFRESH EFC。

[0155] 还可任选存在通常与此类处理剂或整理剂一起使用的其他添加剂，诸如表面活性剂、pH 调节剂、交联剂、润湿剂、蜡增充剂、以及本领域技术人员已知的其他添加剂。合适的表面活性剂包括阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、N-氧化物和两性表面活性剂。优选阴离子表面活性剂，诸如以商品名 DUPONOL WAQE 或 SUPRALATE WAQE 得自 Witco Corporation (Greenwich, CT) 或以商品名 SUPRALATE WAQE 得自 Witco (Houston, TX) 的月桂基硫酸钠。此类添加剂的实例包括加工助剂、发泡剂、润滑剂、防污剂等。在生产场所、零售商场所、或者在安装和使用前、或者在消费者的场所来应用所述组合物。

[0156] 任选将进一步提升耐久性的封端异氰酸酯与本发明组合物一起加入（即作为共混组合物）。适用于本发明的封端异氰酸酯实例是得自 Ciba Specialty Chemicals (High Point, NJ) 的 HYDROPHOBOL XAN。其他可商购获得的封端异氰酸酯也适用于本文中。加入封端异氰酸酯的所需性取决于所述共聚物的具体应用。对于大多数当前预想的应用而言，不需要其存在即可获得经纱间令人满意的交联或与基底的结合。当以共混的异氰酸酯形式加入时，可加入的量至多为约 20 重量%。

[0157] 本申请组合物中还任选包含未氟化增量剂组合物以潜在地进一步提高氟效率。此类任选的附加增量剂聚合物组合物的实例包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或它们的混合物的烃共聚物。此类共聚物还可包括偏二氯乙烯、氯乙烯、乙酸乙烯酯、或它们的混合物。

[0158] 指定基底的最佳处理取决于(1) 本发明氟化聚合物的特性,(2) 基底的表面特性,(3) 施用到表面上的氟化聚合物量,(4) 将氟化聚合物施用到表面上的方法,以及许多其它因素。某些氟化聚合物拒斥剂适用于许多不同的基底,并且拒斥油、水、以及许多其它液体。其它氟化聚合物拒斥剂在某些基底上表现出优异的排斥性,或需要更高的载量。

[0159] 本发明还包括用如上所述的本发明组合物的溶液或分散体处理过的基底。适宜的基底包括纤维质基底。所述纤维质基底包括纤维、纱线、织物、织物共混物、纺织物、非织造材料、纸张、皮革和地毯。这些由天然或合成纤维制备,所述纤维包括棉、纤维素、羊毛、丝、人造丝、尼龙、芳族聚酰胺、醋酸纤维素、丙烯酸类、黄麻、剑麻、海草、椰壳纤维、聚酰胺、聚酯、聚烯烃、聚丙烯腈、聚丙烯、芳族聚酰胺、或它们的共聚物。“织物共混物”是指由两种或更多种纤维制备的织物。通常这些共混物是至少一种天然纤维与至少一种合成纤维的组合,但是也可包括两种或更多种天然纤维的共混物或两种或更多种合成纤维的共混物。地毯基底可以是染色的、有颜色的、印刷的、或天然色的。地毯基底可以是脱胶或未脱胶的。可尤其有利地用本发明方法处理以赋予防污性和去垢性的基底包括由聚酰胺纤维(诸如尼龙)、棉以及聚酯和棉的共混物制备的那些,尤其是桌布、衣服、可洗制服等中所用的此类基底。非织造基底包括例如射流喷网非织造材料,如得自 E. I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington, DE) 的 SONTARA,和纺粘-熔喷-纺粘非织造材料。本发明的被处理基底具有一种或多种优异的拒水性、拒油性、防污性、去垢性、耐污性和去污性。

[0160] 本发明的组合物和方法可用于向所处理的基底提供优异的拒水性、拒油性和防污性。使用包含颗粒组分和全氟烷基的聚合物获得表面特性,所述全氟烷基具有约 2 至约 8 个碳,优选约 2 至约 6 个碳。已发现,尽管全氟烷基链长较短,但是以非常少的量存在于聚合物结构中的颗粒组分使得能够向基底赋予优异的表面效果特性。本发明的被处理基底可用于多种应用和产品中,诸如衣服、防护服、地毯、家具装饰材料、服饰品以及其它用途。上述优异表面特性有助于保持表面清洁,因此能够更长久地使用。

[0161] 材料和测试方法

[0162] 测试方法

[0163] 测试方法 1- 拒水性

[0164] 根据 AATCC 标准测试方法 No. 193-2004 和 TEFLON 全球规格和质量控制测试(Global Specifications and Quality Control Tests) 信息包中说明的杜邦技术实验室方法(Dupont Technical Laboratory Method),测定经处理的基底的拒水性。所述测试确定处理过的基底对于含水液体润湿性的抵抗性。将不同表面张力的水醇混合物的液滴置于基底上,在视觉上确定表面润湿的程度。评定的拒水性越高,最终基底对水基物质污染的抵抗性越好。拒水性测试液体的组合物示于表 1 中。

[0165] 表 1

[0166] 拒水性测试液体

[0167]

拒水性等级编号	组合物, 体积%	
	异丙醇	蒸馏水
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

[0168] 测试步骤:将三滴测试液体 1 置于经处理的基底上。10 秒后,通过真空抽吸除去液滴。如果观察到没有液体渗入或仅部分吸收(基底上出现较深的湿斑),则用测试液体 2 重复测试。用测试液体 3 重复测试,并且逐渐使用更高的测试液体编号直到观察到液体渗入(基底上出现较深的湿斑)。测试结果是不会渗入基底的测试液体的最高编号。值越高表明拒水性越大。

[0169] 测试方法 2- 拒油性

[0170] 使用 AATCC 标准测试方法 118 的变型,如下测试处理过的样本的拒油性。将用前述聚合物水分散体处理过的基底在 23℃和 20%相对湿度下以及在 65℃和 10%相对湿度下调节至少 2 个小时。然后向所述样本滴加下表 2 中指定的一系列有机液体。从编号最小的测试液体(拒斥等级数 1)开始,将一滴(约 5mm 直径或 0.05mL 体积)液体放置在间距至少 5mm 的三个位置的每一个上。观察液滴 30 秒。如果这段时间结束时,三滴液体中的两滴仍呈液滴周围没有芯吸的球形,则将三滴下一最高编号的液体置于邻近位置,同样观察 30 秒。将所述过程持续进行,直至一种测试液体出现三滴液体中的两滴无法保持球形至半球形或发生润湿或芯吸的情况。

[0171] 拒油性等级是 30 秒内测试液体三滴中的两滴仍保持没有芯吸的球形至半球形的最高编号的测试液体。通常,具有 5 或更高等级的处理过的样本被认为是优良的;具有 1 或更高等级的样本可用于某些应用中。

[0172] 表 2

[0173] 拒油性测试液体

[0174]

拒油性等级数	测试溶液
1	NUJOL 纯矿物油

2	21℃下 65/35NUJOL/ 正十六烷 (v/v)
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

[0175] 注释:NUJOL是Plough, Inc. 的矿物油商标,所述矿物油在38℃下具有360/390的赛氏粘度,并且在15℃下具有0.880/0.900的比重。

[0176] 测试方法3-加速的染污辊筒试验

[0177] 使用筒式研磨机(位于辊上)来将人造污垢摇动到地毯样本上。按照AATCC测试方法123-2000第8部分中所述,制备人造污垢。如下制备污垢包覆的小珠。将合成污垢(3g)和1升干净的尼龙树脂小珠(SURLYN离聚物树脂小珠,直径1/8至3/16英寸(0.32至0.48cm))放置到干净的空罐中。SURLYN为乙烯/甲基丙烯酸共聚物,得自E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DE。将罐盖关闭并且用管道胶带密封,并且将所述罐在辊上旋转5分钟。从所述罐中取出污垢包覆的小珠。

[0178] 如下制备塞入到转筒内的地毯样本。用于这些测试的地毯样本总尺寸是8×25英寸(20.3×63.5cm)。所有样本的地毯绒头以同一方向铺设。纵向切割每个地毯样本的较短面(具有绒头横列)。将强力粘合带放置在地毯片的背面以将它们固定在一起。将地毯样本放置在干净的空筒式研磨机中,使绒头面朝转筒中心。用刚性线材将地毯固定在筒式研磨机中。将被污垢包覆的树脂小珠(250cc)和250cc的滚珠轴承(直径5/16英寸,0.79cm)置于筒式研磨机中。将筒式研磨机盖关闭并且用管道胶带密封。使辊筒在辊上以105转每分钟(rpm)的速率转动2-1/2分钟。使辊停下来,并且将筒式研磨机的方向反转。使辊筒在辊上以105rpm的速率再转动2-1/2分钟。取出地毯样本,并且用真空均匀地除去多余的污垢。弃去污垢包覆的小珠。

[0179] 测定测试物和对照物与原来未染污的地毯相比的染污地毯 ΔE 色差。在加速染污测试后,在地毯上对每个地毯实施色彩测量。对于每个对照和测试样本,测定地毯的色彩,将地毯染污,并且测定染污地毯的色彩。 ΔE 是染污地毯与未染污地毯之间的色差,以正数表示。使用Minolta色度仪CR-410对每个物品测定色差。在地毯样本的五个不同区域上采集色彩读数,并且记录平均 ΔE 。每个测试件的对照地毯具有与所述测试件相同的颜色和构造。 ΔE 较低表明染污度较低,并且拒垢性优异。 $\Delta \Delta E$ 表示一个实例防污性与另一个实例防污性的差异。 $\Delta \Delta E$ 为正数表示一个实例的防污性优于另一个实例,反之亦然。

[0180] 材料

[0181] 如Balague等人在“Synthesis of Fluorinated Telomers, Part 1,

Telomerization of Vinylidene Fluoride with PerfluoroalkylIodides” (J. Fluorine Chem. (1995), 70(2), 第 215 至 223 页) 中所述, 通过使全氟丁基碘 (得自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington DE) 和偏二氟乙烯 (得自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington DE) 反应, 制备 $C_4F_9(CH_2CF_2)_2I$ 。具体的调聚碘化物通过分馏分离。

实施例

[0182] 实施例 1

[0183] 向反应烧瓶中加入基于 DESMODUR N3300A HDI 的异氰酸酯 (20.6g, 得自 Bayer Corporation (Pittsburgh, PA))、甲基异丁基酮 (MIBK, 12.1g) 和 0.005M 二月桂酸二丁基锡的 MIBK 溶液 (1.5g)。将所述混合物加热至 60°C, 然后稳定滴加 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟辛醇 (30g)。加入完成后, 将反应温度升至 85°C, 并且保持 3h。加入在 MIBK (38.3g) 和水 (0.8g) 中超声波降解的包含 AEROXIDE LE1 (0.05g, 得自 Evonik Industries (Essen, Germany) 的溶液, 并且将所得混合物在 85°C 下再加热和搅拌 12h。然后将混合物冷却至 70°C, 接着加入加热至 70°C 的 WITCO C-6094 (8.3g, 得自 Witco Corporation (Greenwich, CT)) 和去离子水 (87.6g) 的混合物。将混合物超声波降解, 并且减压蒸馏 MIBK。将所得混合物在重力下通过滤乳器过滤, 并且获得所需的乳液聚合物。

[0184] 将实施例 1 的产物施用到地毯上, 所述地毯为 28 盎司 / 平方码 (0.95 千克 / 平方米) 的黄色尼龙 6,6 商业级圈绒地毯。将所述组合物用水稀释并且以喷涂法施用到地毯上, 在 25% 湿吸收下, 目标是施用按地毯纤维重量计 800ppm 和 400ppm (微克 / g) 的氟。在此之后, 烘箱固化以使表面纤维在 250° F (121°C) 的温度下维持至少一分钟。根据测试方法 1、2 和 3 测定地毯的拒水性、拒油性和防污性。结果在表 3 中。

[0185] 将实施例 1 的产物施用到住宅地毯 (棕褐色特达割绒地毯) 样本上。将所述组合物用水稀释并且以喷涂法施用到地毯上, 目标是施用按地毯纤维重量计 600ppm (微克 / g) 的氟载量。在此之后, 烘箱固化以使表面纤维在 250° F (121°C) 的温度下维持至少一分钟。根据测试方法 1、2 和 3 测定地毯的拒水性、拒油性和防污性。结果在表 3A 中。

[0186] 比较实施例 A

[0187] 此实施例示出了按实施例 1 制备但是没有将颗粒组分加入到反应中的组合物。向烧瓶中加入基于 N3300A HDI 的异氰酸酯 (34.4g, 得自 Bayer Corporation (Pittsburgh, PA))、MIBK (20.2g) 和 0.005M 二月桂酸二丁基锡的 MIBK 溶液 (2.5g)。将所述混合物加热至 60°C, 然后稳定滴加 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟辛醇 (50g)。加入完成后, 将反应温度升至 85°C, 并且保持 3h。3h 后, 加入 MIBK (63.9g) 和水 (1.1g), 并且将所得混合物在 85°C 下再加热和搅拌 12h。然后将混合物冷却至 70°C, 接着加入加热至 70°C 的 WITCO C-6094 (13.8g, 得自 Witco Corporation (Greenwich, CT)) 和去离子水 (145.8g) 的混合物。将混合物超声波降解, 并且减压蒸馏 MIBK。将所得混合物在重力下通过滤乳器过滤, 并且获得所需的乳液聚合物。

[0188] 将比较实施例 A 的产物施用到地毯上, 所述地毯为 28 盎司 / 平方码 (0.95 千克 / 平方米) 的黄色尼龙 6,6 商业级圈绒地毯。将所述组合物用水稀释并且以喷涂法施用到地毯上, 在 25% 湿吸收下, 目标是施用按地毯纤维重量计 800ppm 和 400ppm (微克 / g) 的氟。在此之后, 烘箱固化以使表面纤维在 250° F (121°C) 的温度下维持至少一分钟。根据测试

方法 1、2 和 3 测定地毯的拒水性、拒油性和防污性。结果在表 3 中。

[0189] 将比较实施例 A 的产物施用到住宅地毯（棕褐色特达割绒地毯）样本上。将所述组合物用水稀释并且以喷涂法施用到地毯上，目标是施用按地毯纤维重量计 600ppm（微克/g）的氟载量。在此之后，烘箱固化以使表面纤维在 250° F (121°C) 的温度下维持至少一分钟。根据测试方法 1、2 和 3 测定地毯的拒水性、拒油性和防污性。结果在表 3A 中。

[0190] 比较实施例 B

[0191] 此实施例示出了按实施例 1 制备但是其中颗粒组分没有与聚合物反应而是在聚合物形成后简单地与所述聚合物物理混合的组合物。向烧瓶中加入基于 N3300A HDI 的异氰酸酯 (20.6g, 得自 Bayer Corporation (Pittsburgh, PA))、MIBK (12.1g) 和 0.005M 二月桂酸二丁基锡的 MIBK 溶液 (1.5g)。将所述混合物加热至 60°C，然后稳定滴加 1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛醇 (30g)。加入完成后，将反应温度升至 85°C，并且保持 3h。3h 后，加入 MIBK (35.0g) 和水 (0.8g)，并且将所得混合物在 85°C 下再加热和搅拌 12h。然后将混合物冷却至 70°C，接着加入 WITCO C-6094 (8.3g, 得自 Witco Corporation (Greenwich, CT)) 和 87.6g 去离子水的热混合物 (70°C)。将所述混合物超声波降解，然后在减压下蒸馏 MIBK，并且通过滤乳器重力过滤，获得所需的乳液聚合物。接着向最终乳液中加入 AEROXIDE LE1 热解法二氧化硅颗粒 (0.05g, 得自 Evonik Industries (Essen, Germany))，然后超声波降解。

[0192] 将比较实施例 B 的产物施用到地毯上，所述地毯为 28 盎司 / 平方码 (0.95 千克 / 平方米) 的黄色尼龙 6,6 商业级圈绒地毯。将所述组合物用水稀释并且以喷涂法施用到地毯上，在 25% 湿吸收下，目标是施用按地毯纤维重量计 800ppm 和 400ppm（微克/g）的氟。在此之后，烘箱固化以使表面纤维在 250° F (121°C) 的温度下维持至少一分钟。根据测试方法 1、2 和 3 测定地毯的拒水性、拒油性和防污性。结果在表 3 中。

[0193] 将比较实施例 B 的产物施用到住宅地毯（棕褐色特达割绒地毯）样本上。将所述组合物用水稀释并且以喷涂法施用到地毯上，目标是施用按地毯纤维重量计 600ppm（微克/g）的氟载量。在此之后，烘箱固化以使表面纤维在 250° F (121°C) 的温度下维持至少一分钟。根据测试方法 1、2 和 3 测定地毯的拒水性、拒油性和防污性。结果在表 3A 中。

[0194] 表 3

[0195]

实施例	mg/g F	拒水性	拒油性	防污性 Δ E	Δ Δ E
实施例 1	800	5	5	18.03	
比较实施例 A	800	5	5	18.54	+0.51
比较实施例 B	800	6	4	17.34	-0.69
未处理的地毯 样本	0	0	0	26.19	+8.16

实施例 1	400	6	6	17.03	
比较实施例 A	400	5	5	18.95	+1.92

[0196] 表 3 示出了用实施例 1(含有反应的颗粒)、比较实施例 A(无颗粒)和 B(比较实施例 A 与颗粒的共混物)处理的商业地毯以及未处理的地毯样本的拒水性、拒油性和防污性结果。在 800 微克/克的氟载量下,与未处理的地毯样本相比,实施例 1 具有改善的拒水性和拒油性以及改善的防污性。实施例 1 和比较实施例 A 和 B 示出了相似的拒水性和拒油性以及防污性等级。在 400 微克/克的载量下,与相同氟载量下的比较实施例 A 相比,实施例 1 示出了更好的拒水性和拒油性以及更高的防污性。

[0197] 表 3A

[0198]

实施例	mg/g F	拒水性	拒油性	防污性 Δ E	Δ Δ E
实施例 1	600	5	2	17.98	
比较实施例 A	600	5	2	19.35	+1.37
比较实施例 B	600	5	2	19.18	+1.20

[0199] 表 3A 示出了实施例 1(含有反应的颗粒)、比较实施例 A(无颗粒)和 B(比较实施例 A 与颗粒的共混物)在住宅地毯(棕褐色特达割绒地毯)上的拒水性、拒油性和防污性结果。在 600 微克/克的氟载量下,与比较实施例 A 和 B 相比,实施例 1 具有改善的防污性和相当的排斥性。

[0200] 实施例 2

[0201] 将乙烯(56g)加入到含 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{I}$ (714g) 和 d-(+)-柠檬烯(3.2g)的高压釜中,并且将反应器在 240℃ 下加热 12 小时。将产物通过真空蒸馏分离出来,得到 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 。将 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ (10g, 0.02mol) 和 N-甲基甲酰胺(8.9mL, 0.15mol) 的混合物加热至 150℃ 并保持 26 小时。使混合物冷却至 100℃,随后加入水以分离出粗酯。加入乙醇(3mL) 和对甲苯磺酸(0.09g), 并且将混合物在 70℃ 下搅拌 0.25 小时。通过蒸馏除去甲酸乙酯和乙醇以得到粗产物。将粗产物溶于乙醚中,依次用 10 重量%的亚硫酸钠水溶液、水和盐水洗涤,然后用硫酸镁干燥。蒸馏获得醇产物 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (6.5g, 83% 收率): 在 2mmHg (266 帕斯卡) 下沸点为 94 至 95℃。

[0202] 向反应烧瓶中加入基于 DESMODUR N3300A HDI 的异氰酸酯(20.6g, 得自 Bayer Corporation (Pittsburgh, PA))、MIBK(12.1g) 和 0.005M 二月桂酸二丁基锡的 MIBK 溶液(1.5g)。将混合物加热至 60℃, 然后稳定滴加 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (27.0g)。加入完成后,将反应温度升至 85℃, 并且保持 3h。加入在 38.3g MIBK 和 0.8g 水中超声波降解的包

含 AEROXIDE LE1 热解法二氧化硅颗粒 (0.05g, 得自 Evonik Industries (Essen, Germany) 的溶液, 并且将所得混合物在 85°C 下再加热和搅拌 12h。然后将混合物冷却至 70°C, 接着加入加热至 70°C 的得自 Witco Corporation (Greenwich, CT) 的 WITCO C-6094 (8.3g) 和去离子水 (87.6g) 的混合物。将所述混合物超声波降解, 然后在减压下蒸馏 MIBK, 并且通过滤乳器重力过滤, 获得所需的乳液聚合物。

[0203] 将实施例 2 的产物施用到地毯上, 所述地毯为 28 盎司 / 平方米 (0.95 千克 / 平方米) 的黄色尼龙 6,6 商业级圈绒地毯。将所述组合物用水稀释并且以喷涂法施用到地毯上, 在 25% 湿吸收下, 目标是施用按地毯纤维重量计 800ppm 和 400ppm (微克 / g) 的氟。在此之后, 烘箱固化以使表面纤维在 250° F (121°C) 的温度下维持至少一分钟。根据测试方法 1、2 和 3 测定地毯的拒水性、拒油性和防污性。结果在表 4 中示出。

[0204] 比较实施例 C

[0205] 此实施例示出了按实施例 2 制备但是没有将颗粒组分加入到反应中的组合物。向烧瓶中加入基于 N3300A HDI 的异氰酸酯 (20.6g, 得自 Bayer Corporation (Pittsburgh, PA))、MIBK (12.1g) 和 0.005M 二月桂酸二丁基锡的 MIBK 溶液 (2.5g)。将混合物加热至 60°C, 然后稳定滴加 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (27.0g)。加入完成后, 将反应温度升至 85°C, 并且保持 3h。3h 后, 加入 MIBK (38.3g) 和水 (0.79g), 并且将所得混合物在 85°C 下再加热和搅拌 12h。然后将混合物冷却至 70°C, 接着加入加热至 70°C 的得自 Witco Corporation (Greenwich, CT) 的 WITCO C-6094 (8.3g) 和去离子水 (87.6g) 的混合物。将混合物超声波降解, 并且减压蒸馏 MIBK。将所得混合物在重力下通过滤乳器过滤, 并且获得所需的乳液聚合物。

[0206] 将比较实施例 C 的产物施用到地毯上, 所述地毯为 28 盎司 / 平方米 (0.95 千克 / 平方米) 的黄色尼龙 6,6 商业级圈绒地毯。将所述组合物用水稀释并且以喷涂法施用到地毯上, 在 25% 湿吸收下, 目标是施用按地毯纤维重量计 800ppm 和 400ppm (微克 / g) 的氟。在此之后, 烘箱固化以使表面纤维在 250° F (121°C) 的温度下维持至少一分钟。根据测试方法 1、2 和 3 测定地毯的拒水性、拒油性和防污性。结果在表 4 中示出。

[0207] 比较实施例 D

[0208] 此实施例示出了按实施例 2 制备但是其中颗粒组分没有与聚合物反应而是在聚合物形成后简单地与所述聚合物物理混合的组合物。向烧瓶中加入基于 N3300A HDI 的异氰酸酯 (20.6g, 得自 Bayer Corporation (Pittsburgh, PA))、MIBK (12.1g) 和 0.005M 二月桂酸二丁基锡的 MIBK 溶液 (1.5g)。将混合物加热至 60°C, 然后稳定滴加 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (27.0g)。加入完成后, 将反应温度升至 85°C, 并且保持 3h。3h 后, 加入 MIBK (35.0g) 和水 (0.8g), 并且将所得混合物在 85°C 下再加热和搅拌 12h。然后将混合物冷却至 70°C, 接着加入 8.3g 得自 Witco Corporation (Greenwich, CT) 的 WITCO C-6094 和 87.6g 去离子水的热混合物 (70°C)。将所述混合物超声波降解, 然后在减压下蒸馏 MIBK, 并且通过滤乳器重力过滤, 获得所需的乳液聚合物。接着向最终乳液中加入 AEROXIDE LE1 热解法二氧化硅颗粒 (0.05g, 得自 Evonik Industries (Essen, Germany)), 然后超声波降解。

[0209] 将比较实施例 D 的产物施用到地毯上, 所述地毯为 28 盎司 / 平方米 (0.95 千克 / 平方米) 的黄色尼龙 6,6 商业级圈绒地毯。将所述组合物用水稀释并且以喷涂法施用到地毯上, 在 25% 湿吸收下, 目标是施用按地毯纤维重量计 800ppm (微克 / g) 的氟。在此之后,

烘箱固化以使表面纤维在 250° F (121°C) 的温度下维持至少一分钟。根据测试方法 1、2 和 3 测定地毯的拒水性、拒油性和防污性。结果在表 4 中示出。

[0210] 表 4

[0211]

实施例	mg/g F	拒水性	拒油性	防污性 Δ E	Δ Δ E
实施例 2	800	5	5	24.82	
比较实施例 C	800	4	5	20.25	-4.57
比较实施例 D	800	2	4	24.76	-0.06
未处理的地毯 样本	0	0	0	24.62	-0.2
实施例 2	400	4	5	24.97	
比较实施例 C	400	2	4	21.88	-3.09

[0212] 表 4 示出了实施例 2 (含有反应的颗粒)、比较实施例 C (无颗粒) 和 D (比较实施例 C 与颗粒的共混物) 以及未处理的地毯样本的拒水性、拒油性和防污性结果。在 800 微克 / 克的氟载量下, 与未处理的地毯样本以及比较实施例 D 相比, 实施例 2 具有改善的拒水性和拒油性。实施例 2 和比较实施例 C 示出了相似的拒水性和拒油性等级。在 400 微克 / 克的载量下, 与相同氟载量下的比较实施例 A 相比, 实施例 2 具有改善的拒水性和拒油性。

[0213] 实施例 3

[0214] 在氮气下将 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ (100g, 0.24mol) 和过氧化苯甲酰 (3g) 加入到压力容器中。然后在 -50°C 下实施一连串三次真空 / 氮气顺序并且引入乙烯 (18g, 0.64mol)。将所述容器在 110°C 加热 24 小时。将高压釜冷却至 0°C 并且在放气后打开。然后将产物收集在瓶子中。将产物蒸馏, 以 80% 收率获得 80g $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 。25mmHg (3.3kPa) 下的沸点为 56 至 60°C。

[0215] 将 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ (300g, 0.68mol, 如上所述制备) 和 N-甲基甲酰胺 (300mL) 的混合物加热至 150°C 并保持 26 小时。然后将该反应冷却到 100°C, 随后加入水以分离出粗酯。将乙醇 (77mL) 和对甲苯磺酸 (2.59g) 加入到粗酯中, 并且将反应在 70°C 搅拌 15 分钟。然后将甲酸乙酯和乙醇蒸馏出以得到粗产物。将粗产物溶于乙醚中, 依次用亚硫酸钠水溶液、水和盐水洗涤, 然后用硫酸镁干燥。然后将产物蒸馏, 以 85% 收率获得 199g $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。40mmHg (5333Pa) 下的沸点为 71 至 73°C。

[0216] 向反应烧瓶中加入基于 DESMODUR N3300A HDI 的异氰酸酯 (20.6g, 得自 Bayer

Corporation(Pittsburgh, PA))、MIBK(12.1g) 和 0.005M 二月桂酸二丁基锡的 MIBK 溶液(1.5g)。将混合物加热至 60℃,然后稳定滴加 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (32.1g)。加入完成后,将反应温度升至 85℃,并且保持 3h。加入在 MIBK(38.3g) 和水(0.8g) 中超声波降解的包含 AEROXIDE LE1 热解法二氧化硅颗粒(0.05g, 得自 Evonik Industries(Essen, Germany) 的溶液,并且将所得混合物在 85℃下再加热和搅拌 12h。然后将混合物冷却至 70℃,接着加入加热至 70℃的 WITCO C-6094(8.3g, 得自 Witco Corporation(Greenwich, CT)) 和去离子水(87.6g) 的混合物。将所述混合物超声波降解,然后在减压下蒸馏 MIBK,并且通过滤乳器重力过滤,获得所需的乳液聚合物。

[0217] 将实施例 3 的产物施用到地毯上,所述地毯为 28 盎司 / 平方码(0.95 千克 / 平方米) 的黄色尼龙 6,6 商业级圈绒地毯。将所述组合物用水稀释并且以喷涂法施用到地毯上,在 25%湿吸收下,目标是施用按地毯纤维重量计 800ppm 和 400ppm(微克 / g) 的氟。在此之后,烘箱固化以使表面纤维在 250° F(121℃) 的温度下维持至少一分钟。根据测试方法 1、2 和 3 测定地毯的拒水性、拒油性和防污性。结果示于表 5 中。

[0218] 比较实施例 E

[0219] 此实施例示出了按实施例 3 制备但是没有将颗粒组分加入到反应中的组合物。向烧瓶中加入基于 N3300A HDI 的异氰酸酯(20.6g, 得自 Bayer Corporation(Pittsburgh, PA))、MIBK(12.1g) 和 0.005M 二月桂酸二丁基锡的 MIBK 溶液(2.5g)。将混合物加热至 60℃,然后稳定滴加 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (32.1g)。加入完成后,将反应温度升至 85℃,并且保持 3h。3h 后,加入 MIBK(38.3g) 和水(0.79g),并且将所得混合物在 85℃下再加热和搅拌 12h。然后将混合物冷却至 70℃,接着加入加热至 70℃的 WITCO C-6094(8.3g, 得自 Witco Corporation(Greenwich, CT)) 和去离子水(87.6g) 的混合物。将混合物超声波降解,并且减压蒸馏 MIBK。将所得混合物在重力下通过滤乳器过滤,并且获得所需的乳液聚合物。

[0220] 将比较实施例 E 的产物施用到地毯上,所述地毯为 28 盎司 / 平方码(0.95 千克 / 平方米) 的黄色尼龙 6,6 商业级圈绒地毯。将所述组合物用水稀释并且以喷涂法施用到地毯上,在 25%湿吸收下,目标是施用按地毯纤维重量计 800ppm 和 400ppm(微克 / g) 的氟。在此之后,烘箱固化以使表面纤维在 250° F(121℃) 的温度下维持至少一分钟。根据测试方法 1、2 和 3 测定地毯的拒水性、拒油性和防污性。结果示于表 5 中。

[0221] 比较实施例 F

[0222] 此实施例示出了按实施例 3 制备但是其中颗粒组分没有与聚合物反应而是在聚合物形成后简单地与所述聚合物物理混合的组合物。向烧瓶中加入基于 N3300A HDI 的异氰酸酯(20.6g, 得自 Bayer Corporation(Pittsburgh, PA))、MIBK(12.1g) 和 0.005M 二月桂酸二丁基锡的 MIBK 溶液(1.5g)。将混合物加热至 60℃,然后稳定滴加 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (27.0g)。加入完成后,将反应温度升至 85℃,并且保持 3h。3h 后,加入 MIBK(35.0g) 和水(0.8g),并且将所得混合物在 85℃下再加热和搅拌 12h。然后将混合物冷却至 70℃,接着加入 WITCO C-6094(8.3g, 得自 Witco Corporation(Greenwich, CT)) 和去离子水(87.6g) 的热混合物(70℃)。将所述混合物超声波降解,然后在减压下蒸馏 MIBK,并且通过滤乳器重力过滤,获得所需的乳液聚合物。接着向最终乳液中加入 AEROXIDE LE1 热解法二氧化硅颗粒(0.05g, 得自 Evonik Industries(Essen, Germany)),然后超声波

降解。

[0223] 将比较实施例 B 的产物施用到地毯上,所述地毯为 28 盎司 / 平方码 (0.95 千克 / 平方米) 的黄色尼龙 6,6 商业级圈绒地毯。将所述组合物用水稀释并且以喷涂法施用到地毯上,在 25% 湿吸收下,目标是施用按地毯纤维重量计 800ppm (微克 / g) 的氟。在此之后,烘箱固化以使表面纤维在 250° F (121°C) 的温度下维持至少一分钟。根据测试方法 1、2 和 3 测定地毯的拒水性、拒油性和防污性。结果示于表 5 中。

[0224] 表 5

[0225]

实施例	mg/g F	拒水性	拒油性	防污性 Δ E	Δ Δ E
实施例 3	800	4	4	28.60	
比较实施例 E	800	5	4	33.82	+5.22
比较实施例 F	800	5	4	30.91	+2.31
未处理的地毯 样本	0	0	0	23.29	-5.31
实施例 3	400	4	4	25.31	
比较实施例 E	400	5	4	31.79	+6.48

[0226] 表 5 示出了实施例 3 (含有反应的颗粒)、比较实施例 E (无颗粒) 和 F (比较实施例 E 与颗粒的共混物) 以及未处理的地毯样本的拒水性、拒油性和防污性结果。在 800 微克 / 克的氟载量下,实施例 3 具有与比较实施例 E 和 F 相当的拒水性和拒油性以及改善的防污性。虽然未处理样本的防污性更好,但是与未处理地毯样本相比,实施例 3 示出了拒油性和拒水性的增加。在 400 微克 / 克的载量下,实施例 3 具有在相同氟载量下与比较实施例 E 相当的拒水性和拒油性,但是具有改善的防污性。

[0227] 实施例 4

[0228] 向一加仑反应器中加入全氟乙基乙基碘 (PFEEI, 850g, 得自 E. I. duPont de Nemours and Company (Wilmington, DE))。在冷却排空后,以 27 : 73 的比率加入乙烯和四氟乙烯,直至压力达到 60psig (413.7×103Pa)。然后将反应加热至 70°C。以 27 : 73 的比率加入更多的乙烯和四氟乙烯,直至压力达到 160psig (1103×103Pa)。以 1mL/min 的速率,在 1 小时内加入过氧化月桂酰的溶液 (4g 过氧化月桂酰的 150g 全氟乙基乙基碘溶液)。将气体进料比率调节至 1 : 1 的乙烯和四氟乙烯,并且使压力保持在 160psig (1103×103Pa)。在加入约 67g 乙烯后,停止乙烯和四氟乙烯进料。将反应在 70°C 下再加热 8 小时。通过在

室温下真空蒸馏除去挥发物。获得碘化物混合物 (773g), 其包含约 2 : 1 比率的 1,1,2,2,5,5,6,6- 八氢全氟 -1- 碘辛烷和 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10- 十二氢全氟 -1- 碘十二烷作为主要组分。

[0229] 将包含 1,1,2,2,5,5,6,6- 八氢全氟 -1- 碘辛烷和 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10- 十二氢全氟 -1- 碘十二烷的碘化物混合物 (46.5g) 和 N- 甲基甲酰胺 (NMF) (273mL) 在 150°C 下加热 19 小时。用水 (4×500mL) 洗涤反应混合物, 获得残余物。将此残余物、乙醇 (200mL) 和浓盐酸 (1mL) 的混合物温和回流 (85°C 浴温) 24 小时。将反应混合物倒入到水 (300mL) 中。用水 (2×75mL) 洗涤固体并且真空 (2 托) 干燥, 获得 26.5g 醇混合物, 其包含 1,2,2,5,5,6,6- 八氢全氟 -1- 辛醇和 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10- 十二氢全氟 -1- 十二烷醇作为主要组分。向反应烧瓶中加入基于 DESMODUR N3300A HDI 的异氰酸酯 (20.6g, 得自 Bayer Corporation (Pittsburgh, PA))、MI BK (12.1g) 和 0.005M 二月桂酸二丁基锡的 MIBK 溶液 (1.5g)。将混合物加热至 60°C, 然后稳定滴加 1,2,2,5,5,6,6- 八氢全氟 -1- 辛醇和 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10- 十二氢全氟 -1- 十二烷醇的混合物 (33.3g)。加入完成后, 将反应温度升至 85°C, 并且保持 3h。加入在 MIBK (38.3g) 和水 (0.8g) 中超声波降解的包含 AEROXIDE LE1 (0.05g, 得自 Evonik Industries (Essen, Germany)) 的溶液, 并且将所得混合物在 85°C 下再加热和搅拌 12h。然后将混合物冷却至 70°C, 接着加入加热至 70°C 的 WITCO C-6094 (8.3g, 得自 Witco Corporation (Greenwich, CT)) 和去离子水 (87.6g) 的混合物。将所述混合物超声波降解, 然后在减压下蒸馏 MIBK, 并且通过滤乳器重力过滤, 获得所需的乳液聚合物。

[0230] 将实施例 4 的产物施用到地毯上, 所述地毯为 28 盎司 / 平方码 (0.95 千克 / 平方米) 的黄色尼龙 6,6 商业级圈绒地毯。将所述组合物用水稀释并且以喷涂法施用到地毯上, 在 25% 湿吸收下, 目标是施用按地毯纤维重量计 800ppm 和 400ppm (微克 / g) 的氟。在此之后, 烘箱固化以使表面纤维在 250° F (121°C) 的温度下维持至少一分钟。根据测试方法 1、2 和 3 测定地毯的拒水性、拒油性和防污性。结果示于表 6 中。

[0231] 比较实施例 G

[0232] 此实施例示出了按实施例 4 制备但是没有将颗粒组分加入到反应中的组合物。向烧瓶中加入基于 N3300A HDI 的异氰酸酯 (20.6g, 得自 Bayer Corporation (Pittsburgh, PA))、MIBK (12.1g) 和 0.005M 二月桂酸二丁基锡的 MI BK 溶液 (2.5g)。将混合物加热至 60°C, 然后稳定滴加 1,2,2,5,5,6,6- 八氢全氟 -1- 辛醇和 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10- 十二氢全氟 -1- 十二烷醇的混合物 (33.3g)。加入完成后, 将反应温度升至 85°C, 并且保持 3h。3h 后, 加入 MIBK (38.3g) 和水 (0.79g), 并且将所得混合物在 85°C 下再加热和搅拌 12h。然后将混合物冷却至 70°C, 接着加入加热至 70°C 的 WITCO C-6094 (8.3g, 得自 Witco Corporation (Greenwich, CT)) 和去离子水 (87.6g) 的混合物。将混合物超声波降解, 并且减压蒸馏 MIBK。将所得混合物在重力下通过滤乳器过滤, 并且获得所需的乳液聚合物。

[0233] 将比较实施例 G 的产物施用到地毯上, 所述地毯为 28 盎司 / 平方码 (0.95 千克 / 平方米) 的黄色尼龙 6,6 商业级圈绒地毯。将所述组合物用水稀释并且以喷涂法施用到地毯上, 在 25% 湿吸收下, 目标是施用按地毯纤维重量计 800ppm 和 400ppm (微克 / g) 的氟。在此之后, 烘箱固化以使表面纤维在 250° F (121°C) 的温度下维持至少一分钟。根据测试方法 1、2 和 3 测定地毯的拒水性、拒油性和防污性。结果示于表 6 中。

[0234] 比较实施例 H

[0235] 此实施例示出了按实施例 4 制备但是其中颗粒组分没有与聚合物反应而是在聚合物形成后简单地与所述聚合物物理混合的组合物。向烧瓶中加入基于 N3300A HDI 的异氰酸酯 (20.6g, 得自 Bayer Corporation (Pittsburgh, PA))、MI BK (12.1g) 和 0.005M 二月桂酸二丁基锡的 MIBK 溶液 (1.5g)。将混合物加热至 60℃, 然后稳定滴加 1,2,2,5,5,6,6-八氢全氟-1-辛醇和 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-十二氢全氟-1-十二烷醇的混合物 (33.3g)。加入完成后, 将反应温度升至 85℃, 并且保持 3h。3h 后, 加入 MIBK (35.0g) 和水 (0.8g), 并且将所得混合物在 85℃ 下再加热和搅拌 12h。然后将混合物冷却至 70℃, 接着加入 WITCO C-6094 (8.3g, 得自 Witco Corporation (Greenwich, CT)) 和去离子水 (87.6g) 的热混合物 (70℃)。将所述混合物超声波降解, 然后在减压下蒸馏 MIBK, 并且通过滤乳器重力过滤, 获得所需的乳液聚合物。接着向最终乳液中加入 AEROXIDE LE1 热解法二氧化硅颗粒 (0.05g, 得自 Evonik Industries (Essen, Germany)), 然后超声波降解。

[0236] 将比较实施例 H 的产物施用到地毯上, 所述地毯为 28 盎司 / 平方码 (0.95 千克 / 平方米) 的黄色尼龙 6,6 商业级圈绒地毯。将所述组合物用水稀释并且以喷涂法施用到地毯上, 在 25% 湿吸收下, 目标是施用按地毯纤维重量计 800ppm 和 400ppm (微克 / g) 的氟。在此之后, 烘箱固化以使表面纤维在 250° F (121℃) 的温度下维持至少一分钟。根据测试方法 1、2 和 3 测定地毯的拒水性、拒油性和防污性。结果示于表 6 中。

[0237] 表 6

[0238]

实施例	mg/g F	拒水性	拒油性	防污性 Δ E	Δ Δ E
实施例 4	800	3	5	17.10	
比较实施例 G	800	2	5	18.23	+1.13
比较实施例 H	800	1	4	22.36	+5.26
未处理的地毯 样本	0	0	0	24.50	+7.4
实施例 4	400	2	5	16.56	
比较实施例 G	400	2	5	17.98	+1.42

[0239] 表 6 示出了实施例 4 (含有反应的颗粒)、比较实施例 G (无颗粒) 和 H (比较实施例 G 与颗粒的共混物) 以及未处理的地毯样本的拒水性、拒油性和防污性结果。在 800 微克 / 克的氟载量下, 与未处理的地毯样本以及比较实施例 G 和 H 相比, 实施例 4 具有改善的

拒水性和拒油性以及改善的防污性。在 400 微克 / 克的载量下,与相同氟载量下的比较实施例 G 相比,实施例 4 示出了相当的拒水性和拒油性以及更高的防污性。

[0240] 实施例 5

[0241] 通过将 0.25g 锡化合物加入到 62.5g MIBK 中,制备二月桂酸二丁基锡 / 甲基异丁基酮溶液 (0.004g/g MIBK)。使 250mL 四颈圆底烧瓶配备加料漏斗、热电偶、机械搅拌器、氮气入口、冷凝器和气体出口。用氮气吹扫烧瓶,加热至 60℃,然后冷却。向烧瓶中加入 50g 1H,1H,2H,2H- 全氟己醇、33.57g DESMODUR N100 (异氰酸酯,得自 Bayer Corporation (Pittsburgh, PA)) 和 19.71g MIBK。将反应混合物加热至 60℃,然后经由加料漏斗滴加 3.48g 锡溶液。观察到放热,从 60.0℃ 升至 104.4℃。然后将反应混合物的温度升至 85℃,并且保持 4 小时。4 小时后,在 70.09g MIBK 中,将 AEROXIDE LE1 颗粒 (83.6mg, 得自 Evonik Industries (Essen, Germany)) 超声处理两次,每次 20 秒。然后将此混合物加入到溶液中,接着加入 12.36g 水,并且在 85℃ 下加入过夜。当认为所有反应性异氰酸酯完全反应时,接着将所得溶液冷却至 70℃,获得中间材料。

[0242] 在 250mL 锥形瓶中,加入 6.8g Witco C-6094 和 54.75g 去离子水,并且在水浴中加热至 70℃。然后将此溶液加入到塑料烧杯内的 85g 上段中生成的中间材料中,并且超声处理两次,每次 1 分钟。接着将溶液旋转蒸发,以去除 MIBK。然后将所得溶液通过滤乳器过滤。此聚合物的固体百分比为约 30%,并且 % F 为约 10%。

[0243] 将实施例 5 的产物施用到地毯上,所述地毯为 28 盎司 / 平方码 (0.95 千克 / 平方米) 的黄色尼龙 6,6 商业级圈绒地毯。将所述组合物用水稀释并且以喷涂法施用到地毯上,在 25% 湿吸收下,目标是施用按地毯纤维重量计 600ppm (微克 / g) 的氟。在此之后,烘箱固化以使表面纤维在 250° F (121℃) 的温度下维持至少一分钟。根据测试方法 1、2 和 3 测定地毯的拒水性、拒油性和防污性。结果示于表 7 中。

[0244] 实施例 6

[0245] 使用实施例 6 中的 AEROXIDE LE2 替代 AEROXIDE LE1,重复实施例 5 的方法。通过将 0.25g 锡化合物加入到 62.5g MIBK 中,制备二月桂酸二丁基锡 / 甲基异丁基酮溶液 (0.004g/g MIBK)。使 250mL 四颈圆底烧瓶配备加料漏斗、热电偶、机械搅拌器、氮气入口、冷凝器和气体出口。用氮气吹扫烧瓶,加热至 60℃,然后冷却。向烧瓶中加入 50g 1H,1H,2H,2H- 全氟己醇、33.57g DESMODUR N100 (异氰酸酯,得自 Bayer Corporation (Pittsburgh, PA)) 和 19.71g MIBK。将反应混合物加热至 60℃,然后经由加料漏斗滴加 3.48g 锡溶液。观察到放热,从 60.0℃ 升至 104.4℃。然后将反应混合物的温度升至 85℃,并且保持 4 小时。4 小时后,在 70.09g MIBK 中,将 AEROXIDE LE2 颗粒 (83.6mg, 得自 Evonik Industries (Essen, Germany)) 超声处理两次,每次 20 秒。然后将此混合物加入到溶液中,接着加入 12.36g 水,并且在 85℃ 下加入过夜。当认为所有反应性异氰酸酯完全反应时,接着将所得溶液冷却至 70℃,获得中间材料。

[0246] 在 250mL 锥形瓶中,加入 6.8g Witco C-6094 和 54.75g 去离子水,并且在水浴中加热至 70℃。然后将此溶液加入到塑料烧杯内的 85g 上段中生成的中间材料中,并且超声处理两次,每次 1 分钟。接着将溶液旋转蒸发,以去除 MIBK。然后将所得溶液通过滤乳器过滤。此聚合物的固体百分比为约 30%,并且 % F 为约 10%。

[0247] 将实施例 6 的产物施用到地毯上,所述地毯为 28 盎司 / 平方码 (0.95 千克 / 平方

米) 的黄色尼龙 6,6 商业级圈绒地毯。将所述组合物用水稀释并且以喷涂法施用到地毯上, 在 25% 湿吸收下, 目标是施用按地毯纤维重量计 600ppm(微克 /g) 的氟。在此之后, 烘箱固化以使表面纤维在 250° F(121°C) 的温度下维持至少一分钟。根据测试方法 1、2 和 3 测定地毯的拒水性、拒油性和防污性。结果示于表 7 中。

[0248] 实施例 7

[0249] 使用实施例 7 中的 AEROXIDE LE 3 替代 AEROXIDE LE1, 重复实施例 5 的方法。通过将 0.25g 锡化合物加入到 62.5g MIBK 中, 制备二月桂酸二丁基锡 / 甲基异丁基酮溶液 (.004g/g MIBK)。使 250mL4 颈圆底烧瓶配备加料漏斗、热电偶、机械搅拌器、氮气入口、冷凝器和气体出口。用氮气吹扫烧瓶, 加热至 60°C, 然后冷却。向烧瓶中加入 50g 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟己醇、33.57g DESMODUR N100(异氰酸酯, 得自 Bayer Corporation(Pittsburgh, PA)) 和 19.71g MIBK。将反应混合物加热至 60°C, 然后经由加料漏斗滴加 3.48g 锡溶液。观察到放热, 从 60.0°C 升至 104.4°C。然后将反应混合物的温度升至 85°C, 并且保持 4 小时。4 小时后, 在 70.09g MIBK 中, 将 AEROXIDE LE 3 颗粒 (83.6mg, 得自 Evonik Industries(Essen, Germany) 超声处理两次, 每次 20 秒。然后将此混合物加入到溶液中, 接着加入 12.36g 水, 并且在 85°C 下加入过夜。当认为所有反应性异氰酸酯完全反应时, 接着将所得溶液冷却至 70°C, 获得中间材料。

[0250] 在 250mL 锥形瓶中, 加入 6.8g Witco C-6094 和 54.75g 去离子水, 并且在水浴中加热至 70°C。然后将此溶液加入到塑料烧杯内的 85g 上段中生成的中间材料中, 并且超声处理两次, 每次 1 分钟。接着将溶液旋转蒸发, 以去除 MIBK。然后将所得溶液通过滤乳器过滤。此聚合物的固体百分比为约 30%, 并且 % F 为约 10%。

[0251] 将实施例 7 的产物施用到地毯上, 所述地毯为 28 盎司 / 平方码 (0.95 千克 / 平方米) 的黄色尼龙 6,6 商业级圈绒地毯。将所述组合物用水稀释并且以喷涂法施用到地毯上, 在 25% 湿吸收下, 目标是施用按地毯纤维重量计 600ppm(微克 /g) 的氟。在此之后, 烘箱固化以使表面纤维在 250° F(121°C) 的温度下维持至少一分钟。根据测试方法 1、2 和 3 测定地毯的拒水性、拒油性和防污性。结果示于表 7 中。

[0252] 比较实施例 J 至 L

[0253] 使用与比较实施例 A 相同的条件和浓度, 制备比较实施例 J 至 L。然后以 600 微克 / 克载量将比较实施例 J 施用到地毯上, 并且使用测试方法 1、2 和 3 测试, 并且与实施例 5 比较。以 600 微克 / 克载量将比较实施例 K 施用到地毯上, 并且使用测试方法 1、2 和 3 测试, 并且与实施例 6 比较。以 600 微克 / 克载量将比较实施例 L 施用到地毯上, 并且使用测试方法 1、2 和 3 测试, 并且与实施例 7 比较。结果列于表 7 中。

[0254] 表 7

[0255]

实施例	mg/gF	拒水性	拒油性	防污性 Δ E	Δ Δ E
实施例 5	600	5	1	22.60	

比较实施例 J	600	5	2	28.27	+5.67
实施例 6	600	4	2	21.84	
比较实施例 K	600	4	2	25.22	+3.38
实施例 7	600	4	2	24.08	
比较实施例 L	600	5	2	26.96	+2.84

[0256] 实施例 5 至 7 具有与相应的比较实施例 J 至 L 相似的拒水性和拒油性, 比较实施例 J 至 L 是用相同的组合物处理的相同地毯, 但是在所述聚合物中不存在颗粒组分, 但是实施例 5 至 7 具有比比实施例 J 至 L 更好的抗转筒污垢特性。然而, 实施例 5 具有比实施例 6 和实施例 7 显著更好的抗转筒污垢特性。在相对于单体重量而言非常低的颗粒组分载量 (0.1 重量%) 下, 存在增强的性能属性。