



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102597101 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 17

(21) 申请号 201080050694. X

代理人 邹雪梅 李炳爱

(22) 申请日 2010. 10. 26

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

12/614488 2009. 11. 09 US

12/614482 2009. 11. 09 US

C08L 33/08 (2006. 01)

C08L 33/10 (2006. 01)

C08L 33/16 (2006. 01)

C09D 133/08 (2006. 01)

C09D 133/10 (2006. 01)

C09D 133/16 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 05. 08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/054006 2010. 10. 26

(56) 对比文件

WO 2009/076109 A1, 2009. 06. 18, 全文.

US 4564561, 1986. 01. 14, 全文.

CN 1309673 A, 2001. 08. 22, 全文.

CN 1784480 A, 2006. 06. 07, 全文.

CN 1958937 A, 2007. 05. 09, 全文.

CN 1493601 A, 2004. 05. 05, 全文.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/056525 EN 2011. 05. 12

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 G·O·布朗 V·A·赫林斯基

审查员 汤建凯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

权利要求书4页 说明书18页

(54) 发明名称

含氟聚合物乳液

(57) 摘要

聚合物组合物, 包含 A) 第一聚合物, 所述第一聚合物包含 (a) 疏水性纳米颗粒; (b) (甲基) 丙烯酸烷基酯, 所述烷基为 C_1-C_{18} 直链、支链或环状的烷基; (c) N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺或式 (I) 的单体: $R-(OCH_2CH_2)_a-O-C(O)-C(R^1)=CH_2$ (I), 其中 R 为氢、 C_1-C_4 烷基、或 $-C(O)-C(R^1)=CH_2$, 并且 R^1 为 H 或 $-CH_3$; 所述第一聚合物与 B) 第二聚合物接触, 所述第二聚合物包含 (d) 式 (II) 的氟化单体: $R_f^1-L-X-C(O)-C(R)=CH_2$ (II), 其中 R_f^1 为具有 2 至约 100 个碳原子的部分或完全氟化的直链或支链的一价烷基; 任选地被 1 至约 50 个氧原子中断; 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 至约 20 个碳原子的直链或支链的二价连接基团, 所述连接基团任选地被 1 至约 4 个杂基中断, 所述杂基选自 O、NR⁶、S、SO、SO₂ 和 $-N(R^6)C(O)-$, 其中 R⁶ 为 H 或 C_1-C_6 烷基, 并且所述连接基团任选地被 CH_2Cl 取代; X 为 $-O-$ 、 $-N(R)-$ 、或 $-S-$, 其中 R 为 H 或 CH_3 ;

(e) 如在上文 (b) 中所述的单体; 和 (f) 如在上文 (c) 中所述的单体; 前提条件是所述第一聚合物按重量计占所述聚合物组合物的约 50% 至约 70%, 并且其用于向基底提供拒油性、拒水性和动态拒水性。

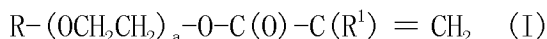
1. 聚合物组合物, 包含

A) 第一聚合物, 以无水基计, 所述第一聚合物包含,

(a) 按重量计 0.1% 至 1.0% 的疏水性纳米颗粒;

(b) 按重量计 89% 至 99.8% 的一种或多种 (甲基) 丙烯酸烷基酯单体单元, 所述烷基为 C_1 - C_{18} 直链、支链或环状的烷基;

(c) 按重量计 0.1% 至 10.0% 的一种或多种选自 N-羟甲基 (甲基) 丙烯酰胺和式 (I) 单体的单体单元



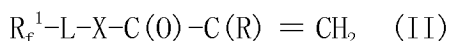
其中 a 为 1 至 10, R 为氢、 C_1 - C_4 烷基、或 $-C(O)-$

$C(R^1)=CH_2$, 并且 R^1 为 H 或 $-CH_3$;

所述第一聚合物与

B) 第二聚合物接触, 以无水基计, 所述第二聚合物包含,

(d) 按重量计 70% 至 90% 的式 (II) 的氟化单体单元



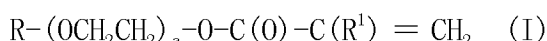
其中 R_f^1 为具有 2 至 7 个碳原子的部分或完全氟化的直链或支链的一价烷基; 任选地被 1 至 6 个链氧原子中断; 其中所述碳原子与氧原子的比率为至少 2:1, 并且无氧原子彼此键合;

L 为键或具有 1 至 20 个碳原子的直链或支链的二价连接基团, 所述连接基团任选地被 1 至 4 个杂基中断, 所述杂基选自 $-O-$ 、 $-NR^6-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 和 $-N(R^6)C(O)-$, 其中 R^6 为 H 或 C_1 - C_6 烷基, 并且所述连接基团任选地被 CH_2Cl 取代;

X 为 $-O-$ 、 $-N(R)-$ 、或 $-S-$, 其中 R 为 H 或 CH_3 ;

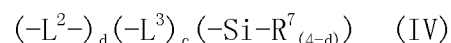
(e) 按重量计 10% 至 30% 的一种或多种 (甲基) 丙烯酸烷基酯单体单元, 所述烷基为 C_1 - C_{18} 直链、支链或环状的烷基; 和

(f) 按重量计 0.1% 至 10% 的一种或多种选自 N-羟甲基 (甲基) 丙烯酰胺和式 (I) 单体的单体单元



其中 R 为氢、 C_1 - C_4 烷基、或 $-C(O)-C(R^1)=CH_2$, 并且 R^1 为 H 或 $-CH_3$;

前提条件是所述第一聚合物按重量计占所述聚合物组合物的 20% 至 75%, 所述纳米颗粒为表面改性的无机氧化物颗粒, 所述无机氧化物颗粒包含 M 原子的氧化物, 所述 M 原子独立地选自 Si、Ti、Zn、Zr、Mn、Al、以及它们的组合; 至少一种颗粒具有与至少一个由式 (IV) 表示的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 大于或等于 1, c 大于或等于 0, 并且 (d+c) 之和小于或等于 3; 并且

R^7 为包含 1 至 18 个碳原子的直链、支链或环状的烷基。

2. 权利要求 1 的聚合物组合物, 其中 R_f^1 为 $F(CF_2)_n$ 、 $F(CF_2)_n(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q]$ 、 $F(CF_2)_nO(CF_2)_n$ 、 $F(CF_2)_nOCF_2CF_2$ 、或 $F(CF_2)_n[OCF_2CF(CF_3)]_p[OCF_2CF_2]_q$, 其中 n 为 1 至 6; x 为 1 至 6; 并且 p、q 和 m 各自独立地为 1 至 3。

3. 权利要求 1 的聚合物组合物, 其中 L 为键、 R^5 、 R^6 -A、A、或环氧乙烷, 其中 A 为 C_1 - C_6 烷基, 并且 R^5 为选自 $-S(CH_2)_u-$ 的二价基团, u 为 2 至 4 的整数。

4. 权利要求 1 的聚合物组合物, 其中式 (II) 选自 $F(CF_2)_n(CH_2)_tX-C(O)-C(R)=CH_2$ 、 $F(CF_2)_n(CH_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q(R^5)_rX-C(O)-C(R)=CH_2$ 、 $F(CF_2)_nO(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q]_m(R^5)_rX-C(O)-C(R)=CH_2$ 、 $F(CF_2)_n(CF_2)_nCH_2(C_tH_{2t})X-C(O)-C(R)=CH_2$ 、 $F(CF_2)_n-OCFHCF_2(OCH_2CH_2)_vX-C(O)-C(R)=CH_2$

其中

t 为 1 至 10 的整数;

n 为 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^5 为选自 $-S(CH_2)_u-$ 的二价基团,

u 为 2 至 4 的整数;

v 为 2 至 4 的整数。

5. 权利要求 1 的聚合物组合物, 其中所述疏水性纳米颗粒具有 10 至 500nm 的平均粒度。

6. 权利要求 1 的聚合物组合物, 其中所述第二聚合物还包含至少一种表面活性剂。

7. 权利要求 1 的聚合物组合物, 所述聚合物呈以下的物理形式: 所述第一聚合物为芯, 所述第二聚合物为壳, 所述第二聚合物完全或部分地包围所述第一聚合物。

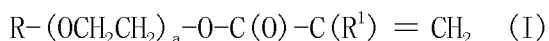
8. 聚合物组合物, 包含

A) 第一聚合物, 以无水基计, 所述第一聚合物包含,

(a) 按重量计 0.1% 至 1.0% 的疏水性纳米颗粒;

(b) 按重量计 89% 至 99.8% 的一种或多种 (甲基) 丙烯酸烷基酯单体单元, 所述烷基为 C_1 - C_{18} 直链、支链或环状的烷基;

(c) 按重量计 0.1% 至 10.0% 的一种或多种选自 N-羟甲基 (甲基) 丙烯酰胺和式 (I) 单体的单体单元

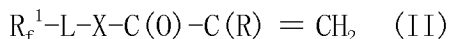


其中 a 为 1 至 10, R 为氢、 C_1 - C_4 烷基、或 $-C(O)-C(R^1)=CH_2$, 并且 R^1 为 H 或 $-CH_3$;

所述第一聚合物与

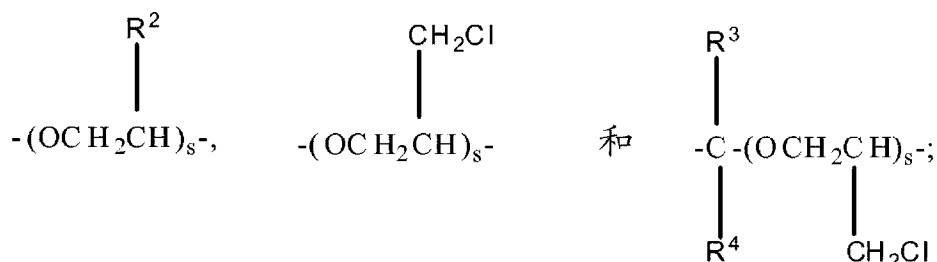
B) 第二聚合物接触, 以无水基计, 所述第二聚合物包含,

(d) 按重量计 70% 至 90% 的式 (II) 的氟化单体单元



其中 R_f^1 为具有 2 至 7 个碳原子的部分或完全氟化的直链或支链的一价烷基; 任选地被 1 至 6 个链氧原子中断; 其中所述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 R^5 , 并且 R^5 为选自 - 下面的二价基团,

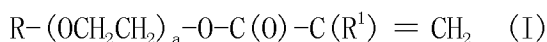


s 为 1 至 50 的整数 ; 并且

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 ;

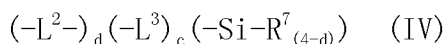
(e) 按重量计 10% 至 30% 的一种或多种 (甲基) 丙烯酸烷基酯单体单元, 所述烷基为 C_1 - C_{18} 直链、支链或环状的烷基 ; 和

(f) 按重量计 0.1% 至 10% 的一种或多种选自 N- 羟甲基 (甲基) 丙烯酰胺和式 (I) 单体的单体单元



其中 R 为氢、 C_1 - C_4 烷基、或 $-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}^1)=\text{CH}_2$, 并且 R^1 为 H 或 $-\text{CH}_3$;

前提条件是所述第一聚合物按重量计占所述聚合物组合物的 20% 至 75%, 所述纳米颗粒为表面改性的无机氧化物颗粒, 所述无机氧化物颗粒包含 M 原子的氧化物, 所述 M 原子独立地选自 Si、Ti、Zn、Zr、Mn、Al、以及它们的组合 ; 至少一种颗粒具有与至少一个由式 (IV) 表示的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 大于或等于 1, c 大于或等于 0, 并且 (d+c) 之和小于或等于 3 ; 并且

R^7 为包含 1 至 18 个碳原子的直链、支链或环状的烷基。

9. 权利要求 8 的聚合物组合物, 其中式 (II) 选自 $\text{F}(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2\text{CF}_2)_p(\text{CH}_2\text{CH}_2)_q(\text{R}^5)_r\text{X}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R})=\text{CH}_2$ 和 $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_x[(\text{CF}_2\text{CF}_2)_p(\text{CH}_2\text{CH}_2)_q]_m(\text{R}^5)_r\text{X}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R})=\text{CH}_2$, 其中

n 为 1 至 6 的整数 ;

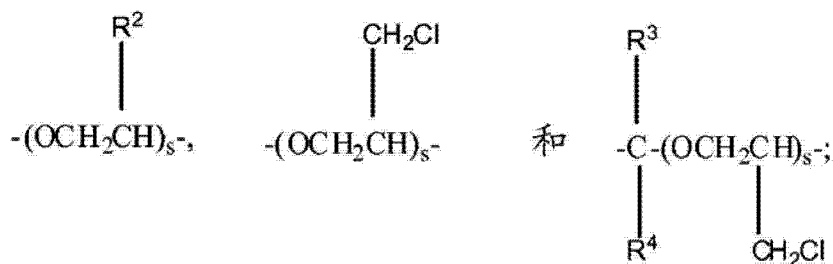
p、q 和 m 各自独立地为 1 至 3 的整数 ;

x 为 1 至 6 的整数 ;

r 为 0 或 1 ;

X 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 或 $-\text{S}-$;

R^5 为选自 $-\text{S}(\text{CH}_2)_u-$ 的二价基团,



s 为 1 至 50 的整数 ; 和

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。

10. 向基底提供拒油性、拒水性和动态拒水性的方法,所述方法包括使所述基底与权利要求 1 或 8 的聚合物组合物接触。

11. 权利要求 10 的方法,其中所述基底与所述聚合物接触后,具有按重量计 0.05%至 0.5%的氟含量。

12. 基底,包括根据权利要求 10 的方法处理过的纤维质基底。

含氟聚合物乳液

发明领域

[0001] 本发明涉及包含疏水性无机氧化物颗粒、氟化单体和非氟化丙烯酸单体的聚合物,所述的聚合物由两阶段乳液聚合来制备。所得组合物用于向基底,具体地讲向纤维质基底提供增强的疏水性和疏液性。

[0002] 发明背景

[0003] 已知多种组合物用作处理剂以向基底提供表面效果。表面效果包括拒水性、拒垢性和拒污性、以及其它效果,它们尤其适用于纤维质基底,诸如纤维、织物、纺织物、地毯、纸张、皮革、以及其它此类基底。许多此类处理剂是氟化聚合物或共聚物。

[0004] 用作纤维质基底处理剂的氟化聚合物组合物一般包含全氟烷基侧基,所述全氟烷基侧基一般通过各种连接基团与不含氟的可聚合基团连接。然后所得单体一般与赋予所述基底额外有利特性的其它单体共聚。可掺入各种特定单体,以赋予经改善的交联胶乳稳定性和亲和性。由于除了其所期望的特性以外,每种成分还可赋予某些潜在的不可取特性,因此具体的组合针对于所需的用途。

[0005] 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、去污组分和颗粒混合而形成。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。

[0006] 偏二氯乙烯常用于可商购获得的氟化聚合物,所述氟化聚合物用来处理基底以用于表面效果。熟知包含 VDC 的聚合物的主要副产物为盐酸。释放的氯化氢不仅造成聚合物降解,还导致所处理过的纺织物的脱色并可导致泛黄。此外,美国国家职业安全卫生研究院(NIOSH)已建立了对于偏二氯乙烯的最低可行的浓度(0.4ppm,定量的限度)推荐的暴露极限。NIOSH 还认为偏二氯乙烯是潜在的人类致癌物。因此,用来处理基底的偏二氯乙烯应被限制。

[0007] 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,所述组合物不包含偏二氯乙烯并赋予包括持久的拒水性和拒油性的表面效果,在保持性能水平的同时,使用较少的昂贵的氟化组分。本发明提供了此类组合物。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明包含聚合物组合物,所述组合物包含:

[0010] A) 第一聚合物,以无水基计,所述第一聚合物包含

[0011] (a) 按重量计约 0.1% 至约 1.0% 的疏水性纳米颗粒;

[0012] (b) 按重量计约 89% 至约 99.8% 的一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯的单体,所述烷基为 C₁-C₁₈ 直链、支链或环状的烷基;

[0013] (c) 按重量计约 0.1% 至约 10.0% 的一种或多种选自 N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺和式(I)单体的单体

[0014] $R-(OCH_2CH_2)_a-O-C(O)-C(R^1)=CH_2$ (I)

[0015] 其中 R 为氢、 C_1-C_4 烷基、或 $-C(O)-C(R^1)=CH_2$, 并且 R^1 为 H 或 $-CH_3$;

[0016] 所述第一聚合物与

[0017] B) 第二聚合物接触, 以无水基计, 所述第二聚合物包含

[0018] (d) 按重量计约 70% 至约 90% 的式 (II) 的氟化单体

[0019] $R_f^1-L-X-C(O)-C(R)=CH_2$ (II)

[0020] 其中 R_f^1 为具有 2 至约 100 个碳原子的部分或完全氟化的直链或支链的一价烷基; 任选地被 1 至约 50 个氧原子中断; 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;

[0021] L 为键或具有 1 至约 20 个碳原子的直链或支链的二价连接基团, 所述连接基团任选地被 1 至约 4 个杂基中断, 所述杂基选自 $-O-$ 、 $-NR^6-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 和 $-N(R^6)C(O)-$, 其中 R^6 为 H 或 C_1-C_6 烷基, 并且所述连接基团任选地被 CH_2Cl 取代;

[0022] X 为 $-O-$ 、 $-N(R)-$ 、或 $-S-$, 其中 R 为 H 或 CH_3 ;

[0023] (e) 按重量计约 10% 至 30% 的一种或多种 (甲基) 丙烯酸烷基酯的单体 C_1-C_{18} 直链、支链或环状的烷基; 和

[0024] (f) 按重量计约 0.1% 至约 10.0% 的一种或多种选自 N-羟甲基 (甲基) 丙烯酰胺和式 (I) 单体的单体

[0025] $R-(OCH_2CH_2)_a-O-C(O)-C(R^1)=CH_2$ (I)

[0026] 其中 R 为氢、 C_1-C_4 烷基、或 $-C(O)-C(R^1)=CH_2$, 并且 R^1 为 H 或 $-CH_3$;

[0027] 前提条件是所述第一聚合物按重量计占聚合物组合物的约 50% 至约 70%。

[0028] 本发明还包括向基底提供拒油性、拒水性、以及动态拒水性的方法, 所述方法包括用如上所述的聚合物组合物与所述基底接触。

[0029] 本发明还包括根据上文所述方法处理过的基底。

[0030] 发明详述

[0031] 下文中商标以大写体标明。

[0032] 除非另外特别说明, 术语“(甲基)丙烯酸酯”包括甲基丙烯酸和丙烯酸的酯。例如, (甲基)丙烯酸己酯包括丙烯酸己酯和 (甲基)丙烯酸己酯两者。

[0033] 除非另外明确定义, 本文术语“氟化丙烯酸酯”、“氟化硫代丙烯酸酯”和“氟化丙烯酰胺”是指如下所述式 (IIa)、(IIb)、(IIc)、(IId) 和 (IIe) 的化合物, 其中 R 选自 H、Cl、F 和 CH_3 。

[0034] 本发明涉及包含氟化聚合物的组合物, 所述组合物用于向纤维质基底, 如纺织物赋予拒油性和拒水性。所述聚合物来源于氟化 (甲基) 丙烯酸酯、非氟化 (甲基) 丙烯酸酯和纳米颗粒的两阶段乳液聚合。

[0035] 本发明提供了用于向基底赋予表面效果的组合物, 其中在用来形成所述聚合物的第一阶段聚合反应期间, 使用两阶段聚合方法制备的乳液聚合物具有分散的非氟化疏水性颗粒。所得组合物与传统的不包含颗粒的可商购获得的处理剂相比, 向处理过的基底提供可比较的或增大的性能以及表面效果的耐久性。已发现, 将少量低达按重量计 0.1% 的颗粒掺入到所述聚合物结构中有效地增强性能。将优选地按重量计约 0.1% 至约 1%, 更优选地按重量计约 0.1% 至约 0.8%, 并且更优选地按重量计约 0.2% 至约 0.6% 的颗粒组分掺

入到所述聚合物中。作为另外一种选择,按重量计约 0.2%至约 1%,优选地约 0.3%至约 1%,并且更优选地约 0.3%至约 8%的颗粒组分存在于所述聚合物中。本发明允许使用较少量的处理剂,或使用包含小于 8 个碳原子的短全氟烷基链的试剂(从而包含更少的氟),同时提供相当的或优异的性能。

[0036] 用于本发明中优选的聚合物包括掺入氟化组分的那些,其中 R_f^1 为具有 2 至约 7 个碳原子的部分或完全氟化的直链或支链的一价烷基;任选地被 1 至约 6 个链氧原子中断;其中碳原子与氧原子的比率为至少 2 : 1。此类聚合物比常规的商业表面处理剂包含更少的氟,然而向用其处理过的基底提供基本上相同或优异的表面特性。此外,本发明优选的聚合物不包含偏二氯乙烯,因此提供环保上的优势。

[0037] 本发明的聚合物组合物包括彼此物理接触的第一聚合物和第二聚合物。第一聚合物在初始聚合中形成,随后在第二聚合中形成第二聚合物。所述第二聚合物可完全包围所述第一聚合物,形成核/壳结构,其中所述第一聚合物为芯,并且所述第二聚合物为壳。作为另外一种选择,所述第二聚合物可部分包围所述第一聚合物。如本文所用的术语“核/壳”包括这些供选择的替代方案的两者。因为第二聚合物为氟化的,并且希望该聚合物在所述结构的外面,所以优选形成核/壳结构。这将使所述第二聚合物与要处理的基底的接触最大化,并且可有助于最大化赋予所述基底的表面效果。

[0038] 本发明的聚合物通过两阶段聚合来制备。在第一聚合中,使如上所述的组分(a)、(b)和(c)反应以产生第一聚合物。其后,所得第一聚合物与如上所述的组分(d)、(e)和(f)在第二聚合中反应,以产生所述第二聚合物,其为本发明的聚合物。选择对于每次聚合的组分的重量百分比总计达 100%。第一阶段聚合物为按最终产物聚合物的重量计约 50%至约 70%。优选地,所述第一阶段聚合物为最终产物聚合物的约 55%至约 70%。更优选地,所述第一阶段聚合物为按最终产物聚合物的重量计约 55%至约 65%。

[0039] 所述第一阶段聚合物由第一聚合制备,所述第一聚合物包含组分(a)疏水性纳米颗粒,(b)一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯的单体,和(c)一种或多种选自 N-甲酰基(甲基)丙烯酰胺和如上所述式(I)单体的单体。

[0040] 用于所述第一聚合的疏水性纳米颗粒组分可为任何无机氧化物颗粒,具有诸如羟基、氨基、或它们的混合物的基团。在一个实施方案中,所述疏水性纳米颗粒组分包括 Si、Ti、Zn、Mn、Al 和 Zr 的无机氧化物。优选地,所述无机氧化物具有约 10-500nm;50-500nm;80-400nm 以及 100 至约 300nm 的平均粒度。在另一个实施方案中,所述颗粒组分为热解颗粒。在另一个实施方案中,所述颗粒组分为通过烷氧基硅烷、氯硅烷、金属醇盐或金属卤化物的水解而制备的胶态颗粒。

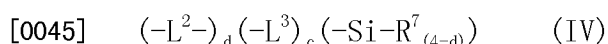
[0041] 在一个实施方案中,所述无机氧化物为至少部分地被疏水基表面改性的;优选的疏水基衍生自无机氧化物与疏水性表面处理剂的反应,所述疏水性表面处理剂选自烷基卤代硅烷,包括 C_1-C_{18} 烷基三氯硅烷、 C_1-C_{18} 二烷基二氯甲基硅烷、 C_1-C_{18} 三烷基氯硅烷;烷基烷氧基硅烷,包括 C_1-C_{18} 烷基三甲氧基硅烷、 C_1-C_{18} 二烷基二甲氧基硅烷、 C_1-C_{18} 三烷基甲氧基硅烷,烷基二硅氮烷,包括六甲基二硅氮烷;聚二烷基硅氧烷,包括聚二甲基硅氧烷;以及它们的混合物。

[0042] 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,AEROXIDE LE1、LE2 和 LE3 是有用的。其它商业表面改性无机氧化物包括以商品名 CABOSIL 得自 Cabot Corporation, Tuscola, IL; 和得自 Wacker Chemie, Munich, Germany HDK 的颗粒系列的那些。

[0043] 用于本发明组合物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。

[0044] 用于本发明的至少部分地被疏水基表面改性的特殊无机氧化物可通过合成来制备。本发明的一个实施方案为其中无机氧化物为表面改性的无机氧化物颗粒的组合物,所述无机氧化物颗粒包含 M 原子的氧化物,所述 M 原子独立地选自 Si、Ti、Zn、Zr、Mn、Al、以及它们的组合;至少一种颗粒具有与至少一个由式 (IV) 表示的基团共价键合的表面



[0046] 其中:

[0047] 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 大于或等于 1, c 大于或等于 0, 并且 (d+c) 之和小于或等于 3;

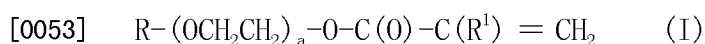
[0048] R^7 为包含 1 至 18 个碳原子的直链、支链或环状的烷基。

[0049] 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来制备。这些反应通常在惰性气氛如氮气下以及在加热到约 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。多个小时后,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和至少一个氢。

[0050] 在本发明第一阶段乳液聚合内的组分 (b) 为一种或多种选自 (甲基) 丙烯酸烷基酯的单体,其中烷基为 C_1-C_{18} 直链、支链或环状的。优选地,组分 (b) 的比例为所述第一聚合物的按重量计约 89% 至约 99.8%,更优选地按重量计约 90% 至约 98%,并且更优选地按重量计约 91% 至约 97%。

[0051] 用于组分 (b) 的具体的 (甲基) 丙烯酸烷基酯单体包括 (甲基) 丙烯酸硬脂酯、(甲基) 丙烯酸月桂酯、(甲基) 丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基) 丙烯酸十三烷基酯、(甲基) 丙烯酸己酯、(甲基) 丙烯酸环己酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙、以及其它物质。优选的单体是 (甲基) 丙烯酸硬脂基酯、(甲基) 丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基) 丙烯酸己酯、(甲基) 丙烯酸环己酯、(甲基) 丙烯酸月桂基酯、(甲基) 丙烯酸十三烷基酯、或它们的混合物。此类单体是可商购获得的。

[0052] 在所述第一阶段乳液聚合内的组分 (c) 为一种或多种选自 N-羟甲基 (甲基) 丙烯酰胺和下式单体的单体:



[0054] 其中 a 为 1 至约 10, R 为氢、 C_1-C_4 烷基、或 $-C(O)-C(R^1)=CH_2$, 并且 R^1 为 H 或 $-CH_3$ 。组分 (c) 以按重量计约 0.1% 至约 10%, 优选地按重量计约 0.5% 至约 10%, 更优选地按重量计约 0.5% 至约 0.8% 存在于所述第一阶段聚合物中。优选的单体为 (甲基) 丙烯酸烯丙酯、N-甲酰基 (甲基) 丙烯酰胺和乙氧基化单体。在所述乙氧基化单体中,优选地下标 a 为约 4 至约 10。

[0055] 所述第一乳液聚合产生第一聚合物还在本文中表示为第一阶段聚合物或乳液 1。在引发第二聚合之前,将第一阶段聚合进行高转化。通常对于第二阶段聚合,制备组分的预

乳液混合物,并加入到得自第一阶段聚合的所得聚合物中。因此所述第二聚合在所述第一聚合物的存在下进行。

[0056] 第二聚合还包含 (d) 一种或多种式 (II) $R_f^1-L-X-C(O)-C(R)=CH_2$ 的氟化(甲基)丙烯酸酯单体, (e) 一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯的单体, 和 (f) 一种或多种选自 N-甲酰基(甲基)丙烯酰胺和如上所述式 (I) 单体的单体。在产物聚合物中, 第一阶段聚合物包含按所述聚合物重量计约 20% 至约 75%。所述聚合在溶剂中, 任选地在表面活性剂的存在下进行。

[0057] 在所述第二阶段聚合中的组分 (d) 为式 (II) 的氟化单体

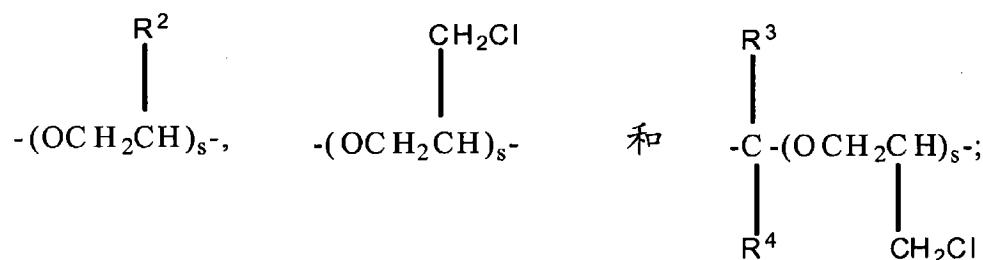
[0058] $R_f^1-L-X-C(O)-C(R)=CH_2$ (II)

[0059] 其中 R_f^1 为部分或完全氟化的具有 2 至约 100 个碳原子的直链或支链的一价烷基; 任选地被 1 至约 50 个氧原子中断; 其中碳原子与氧原子的比率为至少 2:1, 并且没有氧原子彼此键合到一起; L 为键或具有 1 至约 20 个碳原子的直链或支链的二价连接基团, 所述连接基团任选地被 1 至约 4 个杂基中断, 所述杂基选自 $-O-$ 、 $-NR^6-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 和 $-N(R^6)C(O)-$, 其中 R^6 为 H 或 C_1-C_6 烷基, 并且所述连接基团任选地被 CH_2Cl 取代; X 选自 $-O-$ 、 $-N(R)-$ 和 $-S-$; 其中 R 为 H、Cl、F 或 CH_3 。

[0060] 优选的 R_f^1 基包括 $F(CF_2)_n$ 、 $F(CF_2)_nO(CF_2)_n$ 、 $F(CF_2)_nOCFHCF_2$ 或 $F(CF_2)_n[OCF_2CF(CF_3)]_p[OCF_2CF_2]_q$, 其中 n 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。

[0061] 优选的 L 为键、 R^5 、 R^6-A 、A 或环氧乙烷, 其中 A 为 C_1-C_6 烷基, 并且 R^5 为选自 $-S(CH_2)_u-$ 的二价基团,

[0062]



[0063] u 为约 2 至约 4 的整数;

[0064] s 为 1 至约 50 的整数; 并且

[0065] 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。

[0066] 优选地, 所述单体 (II) 选自式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 和 (IId):

[0067] (IIa) $F(CF_2)_n(CH_2)_t(R^5)_rX-C(O)-C(R)=CH_2$

[0068] (IIb) $F(CF_2)_n(CH_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q(R^5)_rX-C(O)-C(R)=CH_2$

[0069] (IIc) $F(CF_2)_nO(CF_2)_nCH_2(C_tH_{2t})(R^5)_rX-C(O)-C(R)=CH_2$

[0070] (IId) $F(CF_2)_n-OCFHCF_2(OCH_2CH_2)_vX-C(O)-C(R)=CH_2$

[0071] 其中

[0072] X 为 $-O-$ 、 $-NR^1-$; 或 $-S-$;

[0073] n 为约 1 至 6 的整数;

[0074] t 为 1 至约 10 的整数;

[0075] x 为 1 至约 6 的整数;

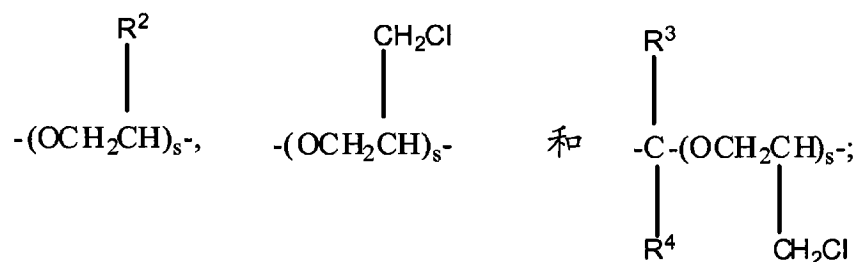
[0076] p、q 和 m 各自独立地为 1 至约 3 的整数;

[0077] r 为 0 或 1；

[0078] v 为 1 至约 4 的整数；

[0079] R^5 为选自 $-S(CH_2)_u-$ 的二价基团，

[0080]



[0081] u 为约 2 至约 4 的整数；

[0082] s 为 1 至约 50 的整数；并且

[0083] 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。

[0084] 所述氟化组分 (d) 以按所述第二聚合物重量计约 70% 至约 90%，优选地按重量计约 75% 至约 90%，更优选地按重量计约 75% 至约 80% 存在于所述第二聚合中。

[0085] 用于形成本发明的组合物的式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 和 (IId) 其中 X 为 O 或 S 的氟化丙烯酸酯和氟化硫代丙烯酸酯，使用如美国专利 3,282,905 和欧洲专利申请 1632542A1 中所述的步骤由相应的氟化醇和氟化硫醇通过与丙烯酸、甲基丙烯酸、2-氯代丙烯酸或 2-氟代丙烯酸的酯化作用来制备。作为另外一种选择，可根据美国专利 3,890,376 中所公开的步骤，由相应的硝酸酯制得式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 和 (IId) 的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0086] 用于形成本发明组合物的式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 和 (IId)，其中 $X = -N(R)-$ ，由相应的氟化胺通过在碱例如三乙胺 (TEA) 的存在下与丙烯酰氯、甲基丙烯酰氯、2-氯代丙烯酰氯或 2-氟代丙烯酰氯的缩合来制备。在缩合反应中，通常使用无羟基的烃类溶剂诸如甲苯或二甲苯，或卤代烃溶剂例如二氯甲烷。

[0087] 用于形成适用于本发明的氟化丙烯酸酯的氟化醇或氟化硫醇包括式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 和 (IIId) 的那些：

[0088] (IIIa) $F(CF_2)_n(CH_2)_t(R^5)_rXH$

[0089] (IIIb) $F(CF_2)_n(CH_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q(R^5)_rXH$

[0090] (IIIc) $F(CF_2)_nO(CF_2)_nCH_2(C_tH_{2t})(R^5)_rXH$

[0091] (IIId) $F(CF_2)_n-OCFHCF_2(OCH_2CH_2)_vXH$

[0092] 其中

[0093] n、p、q、t、 R^1 、X 和 v 如上所述所公开。

[0094] 在式 (IIIa) 中，所述全氟烷基优选地为直链的，虽然包含支链的全氟烷基的组合物也是合适的。用于本发明的用于制备式 (IIa)，并且其中 X 为 O 的氟化醇得自 E. I. DuPont de Nemours and Company Inc., Wilmington, DE 19898 USA。氟化醇的混合物可被用于制备式 (IIa) 的全氟化醇。例如，式 $F(CF_2)_n(CH_2)_tOH$ 的全氟烷基乙醇混合物，其中 n 在 1 至 6 范围内，并且 t 为 2，或可使用纯化的馏分。其中 t 为 2，并且 n 为 4 或 6 的所述全氟烷基乙醇通过分馏可商购获得的全氟烷基乙醇的调聚物混合物来获得。可商购获得的式 (IIIa) 的具体氟化醇包括 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟 -1- 己醇、1H, 1H- 全氟 -1- 己醇和 1H, 1H, 2H, 2H- 全

氟-1-辛醇。

[0095] 用于本发明式 (IIIb) 的氟化调聚醇通过合成获得, 其中 R_f^1 为具有 1 至 6 个碳原子, 并且 X 为 0 的直链或支链全氟烷基。偏二氟乙烯 (VDF) 与直链或支链全氟烷基碘化物的调聚反应是熟知的, 并且产生结构 $R_f^1(CH_2CF_2)_pI$ 的化合物, 其中 p 为 1 或更大, 并且 R_f^1 为 $F(CF_2)_n$, 其中 n 为 1 至 6, 优选地 n 为 4 或 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), 215-23。具体的调聚碘化物通过分馏来分离。通过美国专利 3, 979, 469 中所述的方法, 所述调聚碘化物可用乙烯处理以提供调聚乙烯碘化物 $R_f^1(CH_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_qI$, 其中 q 为 1 至 3 或更大。根据 WO 95/11877 中公开的方法, 所述调聚乙烯碘化物可用发烟硫酸处理并水解以提供相应的调聚醇 (IIIb)。作为另外一种选择, 所述调聚乙烯碘化物可用 N-甲基甲酰胺处理, 然后乙醇/酸水解。

[0096] 衍生自偏二氟乙烯和乙烯调聚反应, 并可用于形成本发明可用的氟化丙烯酸酯的具体的氟化调聚醇 (IIIa) 和 (IIIb) 包括但不限于 $C_4F_9CH_2CH_2OH$ 、 $C_4F_9(CH_2CH_2)_2OH$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ 、 $C_6F_{13}(CH_2CH_2)_2OH$ 、 $C_6F_{13}(CH_2CH_2)_3OH$ 、 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$ 、 $C_4F_9(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$ 、 $C_4F_9(CH_2CF_2)_3CH_2CH_2OH$ 、 $C_4F_9CH_2CF_2(CH_2CH_2)_2OH$ 、 $C_4F_9(CH_2CF_2)_2(CH_2CH_2)_2OH$ 、 $C_6F_{13}CH_2CF_2CH_2CH_2OH$ 、 $C_6F_{13}(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$ 、 $C_6F_{13}(CH_2CF_2)_3CH_2CH_2OH$ 、 $C_6F_{13}CH_2CF_2(CH_2CH_2)_2OH$ 、 $C_6F_{13}(CH_2CF_2)_2(CH_2CH_2)_2OH$ 。除非另外特别指明, 在具体的醇列表中以及在本文实施例中提及的基团 C_3F_7 、 C_4F_9 和 C_6F_{13} 是指直链全氟烷基。

[0097] 式 (IIIc) 的氟化醇通过合成获得, 其中 p 为 1, 并且 R_f^1 为具有 1 至 6 个碳原子, 并且 X 为 0 的直链或支链全氟烷基。通过描述于美国专利 5, 481, 028 的实施例 8 的方法, 使用全氟烷基乙烯基醚作为原料来制备全氟烷基醚碘化物, 例如 $F(CF_2)_nOCF_2CF_2I$ 。在第二反应中, 所述全氟烷基醚碘化物与过量的乙烯在高温和高压下反应以提供调聚乙基碘化物, $F(CF_2)_nOCF_2CF_2(CH_2CH_2)_qI$ 。在加热实施乙烯加成反应时, 优选使用适宜的催化剂。所述催化剂优选地为过氧化物催化剂, 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地为过氧化苯甲酰。反应温度不受限制, 但是优选在 110°C 至 130°C 范围内的温度。反应时间可随催化剂和反应条件而变化, 但我们发现 24 小时足够。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。每摩尔全氟烷基醚碘化物使用约 2.7 摩尔的乙烯, 用 110°C 的温度和自生的压力, 24h 的反应时间, 并且通过蒸馏纯化产物, 获得了令人满意的理论上至多 80% 的收率。根据公开于 WO 95/11877 中的方法, 所述全氟烷基醚乙基碘化物可用发烟硫酸处理并水解以提供相应的醇, 例如 $F(CF_2)_nOCF_2CF_2(CH_2CH_2)_qOH$ 。作为另外一种选择, 所述全氟烷基醚乙基碘化物可用 N-甲基甲酰胺处理, 随后用乙醇/酸水解。

[0098] 通过四氟乙烯与全氟烷基醚碘化物 (XI) (其中 p 为 1) 的调聚反应, 随后通过蒸馏分离出具体的调聚物, 然后与乙烯进行调聚反应, 获得具有 (IIIc) 的更高级同系物 (其中 p 为 2 或 3)。在高压下使用过量的乙烯, 可获得调聚物乙基碘化物的高级同系物 (q 为 2 或 3)。

[0099] 用于本发明的式 (IIIc) 具体的氟化醇包括但不限于 $C_2F_5OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$ 、 $C_2F_5O(CF_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$ 、 $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$ 、 $C_3F_7O(CF_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$ 、 $C_4F_9OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$ 、 $C_4F_9O(CF_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$ 、 $C_6F_{13}OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$ 、 $C_6F_{13}O(CF_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$ 。

[0100] 用于本发明式 (IIIId) 的氟化醇通过合成获得, 其中 v 为 1 至约 4, 并且 R_f^1 为具有 1 至 6 个碳原子, 并且 X 为 0 的直链或支链全氟烷基。式 (IIIe) 的化合物通过在碱金属化合物的存在下, 全氟烷基乙烯基醚与二醇的反应来制备。优选的醚包括式 $F(CF_2)_nOCF=CF_2$ 的那些, 其中 n 为一至六个碳。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 / 摩尔醚, 优选地约 1 至约 5 摩尔 / 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 Na、钾或铯, 或碱金属氢化物如 NaH 或 KH。在约环境温度至约 120°C, 优选地约 40°C 至约 120°C 的温度下进行反应。可在任选的溶剂如醚或腈中进行反应。

[0101] 式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 和 (IIIId), 其中 X 为 S 的醇的相应的硫醇根据描述于 J. Fluorine Chemistry, 104, 2, 173-183 (2000) 中的方法, 通过使用多种试剂处理氟化碘化物获得。一个实例是调聚乙烯碘化物与硫代乙酸钠的反应, 然后水解。

[0102] 一个优选实施方案是如上所公开的本发明组合物, 其中式 (II) 为式 (IIa); 此外其中 $F(CF_2)_n$ 为 C_4 - C_6 全氟烷基, 并且此外其中 X 为 0。

[0103] 另一个优选的实施方案是如上所公开的本发明组合物, 其中式 (II) 为式 (IIb); 优选地其中 $F(CF_2)_n$ 为 C_4 - C_6 全氟烷基; 更优选地其中 p 和 q 为 1; 并且更优选地其中 X 为 0。

[0104] 另一个优选的实施方案是如上所公开的本发明组合物, 其中式 (II) 为式 (IIc); 并且此外其中下标 n 为 2 至 6 全氟烷基醚基团; 并且优选地其中 X 为 0。

[0105] 另一个优选的实施方案是如上所公开的本发明组合物, 其中式 (II) 为式 (IId); 并且此外其中 $F(CF_2)_n$ 为 C_4 - C_6 全氟烷基醚基团; 并且优选地其中 X 为 0。

[0106] 用于第二阶段聚合的所述第二组分 (e) 为按重量计约 10% 至 30% 的一种或多种 (甲基) 丙烯酸烷基酯的单体, 所述烷基为 C_1 - C_{18} 直链、支链或环状的烷基。优选地, 组分 (e) 的比例为按重量计约 15% 至约 25%, 更优选地按重量计约 18% 至约 23%。用于组分 (e) 的具体的 (甲基) 丙烯酸烷基酯与先前上文所列的关于组分 (b) 的那些相同。

[0107] 用于第二聚合的所述第三组分 (f) 为按重量计约 0.1% 至约 10.0% 的一种或多种选自 N-羟甲基 (甲基) 丙烯酰胺和式 (I) 单体的单体。

[0108] $R-(OCH_2CH_2)_a-O-C(O)-C(R^1)=CH_2$ (I)

[0109] 其中 R 为氢、 C_1 - C_4 烷基或 $-C(O)-C(R^1)=CH_2$, 并且 R^1 为 H 或 CH_3 。优选地, 组分 (f) 的比例为按重量计约 0.5% 至约 7%, 更优选地按重量计约 1% 至约 5%。对于组分 (f) 具体优选的单体与上文关于组分 (C) 所述的那些相同。

[0110] 本发明的聚合物具有约 0.1% 至约 10% 的氟含量。优选地所述氟含量为约 0.5% 至约 7%, 更优选地为约 0.5% 至约 5%, 并且更优选地为约 1% 至约 5%, 各自基于 25% 固体产物。

[0111] 用于制备本发明聚合物的聚合反应通常在表面活性剂的存在下进行。用于本发明的阳离子、阴离子和非离子表面活性剂是任何通常用于制备水乳液的那些表面活性剂。合适的阳离子试剂包括例如十二烷基三甲基乙酸钠、三甲基十四烷基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、三甲基十八烷基氯化铵、乙氧基化烷基胺盐, 以及其它。合适的阳离子表面活性剂的优选实例是乙氧基化烷基胺盐 (例如 18-碳烷基胺与 15 摩尔的环氧乙烷) 的甲基氯化物盐, 例如得自 Akzo Nobel, Chicago, III 的 ETHOQUAD 18/25。适用于本文的非离子表面活性剂包括环氧乙烷与 C_{12} - C_{18} 脂肪醇、 C_{12} - C_{18} 脂肪酸、在烷基中具有 8 至 18 个碳原子的

烷基酚、 C_{12} - C_{18} 烷基硫醇和 C_{12} - C_{18} 烷基胺的缩合产物。如果与阳离子表面活性剂联合使用，合适的非离子表面活性剂的一个优选实例是乙氧基化的十三烷基醇表面活性剂，如得自 Stepan Company, Northfield, Ill 的 MERPOL SE。本文所使用的合适的阴离子表面活性剂包括烷基羧酸和它们的盐、硫酸氢烷基酯和它们的盐、烷基磺酸和它们的盐、乙氧基硫酸烷基酯和它们的盐、 α 烯烴磺酸酯、烷基氨基亚烷基磺酸酯等。一般优选其中烷基具有 8 至 18 个碳原子的那些。尤其优选的是烷基硫酸钠盐，其中烷基平均约 12 个碳，如得自 Witco Corporation, Greenwich, CN 的 SUPRALATEWAQE 表面活性剂。

[0112] 除了上述成分和水以外，最终乳液聚合物任选地包含助溶剂，诸如三丙二醇、双丙二醇、1,2- 丙二醇、己二醇、丙二醇、乙二醇、丙酮以及其它物质。这些在湿乳液中的含量最多为按重量计约 10%，优选地介于按重量计约 5% 至约 10% 之间。

[0113] 采用乳液聚合反应来制备本发明的聚合物。以两阶段聚合反应来实施所述方法。所述第一聚合提供第一聚合物（乳液 1）。在配备有搅拌器以及用于加热或冷却物料的外部设备的反应容器中来实施所述方法。使聚合在一起的单体在包含合适的表面活性剂和任选的有机溶剂的水溶液中乳化，以形成浓度为按重量计约 5% 至约 50% 的乳液。一般将温度升至约 40°C 至约 70°C，以在所添加的催化剂存在下实现聚合。合适的催化剂是用于引发烯键式不饱和化合物聚合的通常已知的任何试剂。此类常用引发剂包括 2,2' - 偶氮二异丁基脒二盐酸盐；2,2' - 偶氮二异丁腈；2,2' - 偶氮二（2- 甲基丙脒）二盐酸盐；和 2,2' - 偶氮二（2,4- 二甲基 -4- 甲氧基戊腈）。以要聚合的单体重量为基准，所加引发剂的浓度通常为按重量计 0.1% 至约 2%。为控制所得聚合物的分子量，在聚合反应期间，任选存在少量的链转移剂，诸如具有 4 至约 18 个碳原子的烷基硫醇。在所述聚合的第二阶段，形成了第二聚合物乳液。将所述第二聚合物的组分加入到包含所述第一聚合物乳液的相同反应器中。在所述第二聚合中的要聚合的单体在水溶液中乳化，以提供按重量计约 5% 至约 50% 的预聚合物乳液浓度（本文实施例中的乳液 2），所述水溶液包含适宜的表面活性剂以及任选的有机溶剂。将该乳液加入到所述第一聚合物中，并且通常在约 40°C 至约 70°C 的温度下，如对于第一聚合所述，在所加催化剂的存在下，开始发生聚合。

[0114] 在第二阶段聚合反应完成后，将阴离子或阳离子表面活性剂加入到所述乳液中。如果在聚合反应期间使用阴离子表面活性剂，则在聚合反应后加入阳离子表面活性剂。如果在聚合反应期间使用阳离子表面活性剂，则在聚合反应后加入阴离子表面活性剂。在本发明乳液中存在阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂，以获得具体应用所期望的 ζ - 电位，并且在乳液使用期间，在高碱度、高阴离子浓度或高剪切条件下获得所需的化学和机械稳定性。

[0115] 本发明的聚合物还可包含任选组分。任选组分的一个实例包括（甲基）丙烯酸 -2- 羟乙酯（2- 丙烯酸，2- 甲基 -，2- 羟乙酯），用于增强乳液稳定性，增加交联，并增加对所述基底的连结从而有助于耐久性之目的。任选组分的其它实例包括用作链转移剂的烷烴硫醇，或二醇共溶剂，如丙二醇或双丙二醇，其可有助于稳定最终的乳液。任选组分以按所述第一聚合物、或所述第二聚合物、或两种聚合物的重量计 0% 至约 2% 存在。

[0116] 在另一个实施方案中，本发明的组合物还可包含通常与此类聚合物处理剂一起使用的其它添加剂，诸如 pH 调节剂、交联剂、润湿剂、封端异氰酸酯、蜡增充剂、以及本领域的技术人员已知的其它添加剂。此类涂饰剂或试剂的实例包括加工助剂、发泡剂、润滑剂、抗

污剂等。尤其就纤维质基底而言,当处理合成织物或棉织物时,可使用润湿剂,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,可使用抗皱树脂,诸如得自 Omnova Solutions (Chester, SC) 的 PERMAFRESH EPC。

[0117] 当用于处理纤维质基底时,本发明的聚合物可与其它表面处理剂混合,用于同时施用到所述基底,或可与其它表面处理剂以串联的方式施用。此类其它处理剂的实例为提供表面效果的那些,所述表面效果诸如免烫、易烫、收缩控制、无皱、耐久压烫、水分控制、柔软性、强度、防滑性、抗静电性、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。

[0118] 本发明还包括处理纤维质基底以赋予拒油性、拒水性和动态拒水性的方法,所述方法包括使基质的表面与如上所述的本发明聚合物接触。以水乳液形式的本发明的聚合物与欲被赋予拒油性和拒水性的基底直接接触。本发明的乳液可单独施用,或作为与稀释非氟化聚合物的混合物,或作为与其它纺织物处理剂或涂饰剂的混合物来施用。可在生产场所、零售商场所、或者在安装和使用前、或者在消费者的场所来施用所述组合物。

[0119] 适于实施本发明方法的纤维质基底包括如下所述的那些。一般通过喷雾、浸渍、浸轧或其它熟知方法,将本发明的乳液聚合物施用到所述纤维质基底。以完全配制的乳液重量为基准,一般用水将本发明的乳液浓度稀释至约 5g/L 至约 100g/L,优选地约 10g/L 至约 50g/L。在通过例如挤水辊将过量的液体移除后,将处理过的织物干燥,然后通过例如在 110℃ 至 190℃ 下加热至少 30 秒,通常 60–180 秒,来固化。这样的固化增强了排斥性和耐久性。虽然这些固化条件是典型的,但是一些商业设备因其具体的设计特点不同,可能在这些范围之外操作。

[0120] 本发明还包括其表面已施用了如前所述的本发明聚合物的纤维质基底。优选地,处理过的基底具有按重量计约 0.05% 至约 0.5%,更优选地约 0.1% 至约 0.4% 的氟含量。

[0121] 合适的基底包括纤维质基底。所述纤维质基底包括织造纤维和非织造纤维、纺纱、织物、织物共混物、纺织物、非织造材料、纸材、皮革、垫子和地毯。这些由天然或合成纤维制成,包括棉、纤维素、羊毛、丝绸、聚酰胺、聚酯、聚烯烃、聚丙烯腈、聚丙烯、人造丝、尼龙、芳纶和醋酸纤维。“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。地毯基底可为染色的、有颜色的、印刷的、或天然色的。地毯基底中的纤维和纱可为染色的、有颜色的、印刷的、或天然色的。地毯基底可为脱胶或未脱胶的。对其尤其有利地施用了本发明聚合物以赋予排斥性的基底包括聚酰胺(诸如尼龙)聚酯、棉、以及聚酯和棉的共混物。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 (SPS) 非织造材料。

[0122] 本发明的乳液可用于赋予所述基底表面拒油性和拒水性。所述排斥性在多次洗涤后持久保持。颗粒的存在有助于经过多次(至多约 20 次)洗涤的鼓风耐久性。本发明的聚合物乳液还具有的优点是,提供此类排斥性,同时包含具有约 2 至约 7 个碳原子的短链全氟烷基。因此,本发明的聚合物相比于常规的包含更长链全氟烷基处理剂提供氟效率。本发明的乳液是有利的,因为由于它们的稳定性,它们可在各种应用条件下使用。本发明的被

处理基底可用于多种应用和产物中,诸如服装、防护服、地毯、家具装饰材料、服饰品、以及其它用途。上述优异表面特性可有助于保持表面清洁,因此能够更长久地使用。

[0123] 测试方法和材料

[0124] 在实施例中使用下列测试方法。

[0125] 测试方法 1:织物处理

[0126] 在该研究中所用的处理过的织物为得自SDL Atlas Textile Testing Solutions, Rock Hill, South Carolina 29732 的按重量计 100% 的 White Cotton Twill。采用常规的浸轧浴(浸渍)方法,用 2-阶段乳液聚合物的含水分散体处理所述织物。用去离子水稀释所制得的本发明聚合物乳液浓缩分散体,以获得在所述浴中具有按重量计 3-10% 最终乳液的浸轧浴,以达到如实施例中指定的氟重量百分比。对于本文实例的浸轧浴中含氟聚合物的浓度为按重量计 5%。润湿剂, INVADINE PBN、交联剂, KNITTEX FEL 和纺织物整理剂, KNITTEX Catalyst MO. (均得自 Huntsman, High Point, NC, USA) 分别以按重量计 0.5%、3.0% 和 0.9% 包括在所述浴中。将织物浸于所述溶液中,并且用挤水辊移除过量的液体。所述湿吸收量在棉花基底上大约 80% 至 90%。基于织物的干重,“湿吸收量”是乳液聚合物和添加剂溶液施用到织物的重量。将织物在约 160℃ 下固化 2 分钟,并且在处理和固化后使其“静置”约 15 至约 18 小时。

[0127] 测试方法 2:拒水性

[0128] 根据全球规格和质量控制测试信息包中说明的杜邦(DuPont)技术实验室方法,测定所处理基底的拒水性。所述测试确定处理过的基底对于含水液体润湿性的抗性。将不同表面张力的水醇混合物液滴置于织物上,并且视觉确定表面润湿的程度。所述测试提供了拒水渍性的粗略指数。拒水性等级越高,最终基底对水基物质污染的抗性就越好。标准测试液体的组成示于下表 2A 中。对于平均值以上的测试液体,通过从表 1 内的数目中减去二分之一,确定以 0.5 级递增的等级。

[0129] 表 2A:标准测试液体

[0130]

拒水性 等级	异丙醇体积%	体积% 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

[0131] 测试方法 3:拒水性—沾水等级

[0132] 拒水性通过使用所述喷雾测试方法进一步测量,所述方法为动态拒水性的量度。所述处理过的织物样品通过遵循 AATCC 标准测试方法 22-1996 测试拒水性,如下进行:用如

先前所述的聚合物含水分散体处理的织物样品,在测试前在 23℃ +65% 相对湿度下被调理最少 4 小时。将织物样本牢固地固定在塑料 / 金属绷圈上,使得织物无褶皱。将绷圈放置在测试台上,使得织物面向上。然后将 80±2 °F (27±1℃) 的 250mL 水倒入到测试漏斗中,使水喷雾到织物表面上。一旦水流过漏斗,将绷圈倚靠固体物体边缘敲击,同时织物面向上,旋转 180 度,并且再次敲击。将有斑点或润湿的表面与可见于 AATCC 技术手册中的 AATCC 标准比对。表面润湿度越大,数值越低,并且排斥性越差。100 表示不润湿,90 表示轻微润湿 (三个小点),80 表示由喷雾点处多个 (10) 点示出的润湿,70 表示织物上表面部分润湿,50 表示整个织物上表面润湿,并且 0 表示织物下表面和上表面完全润湿。等级 15、25、35、45、55、60、65、75 或 85 表示介于上述等级之间的居间性能。总体较高的数值显示更好的排斥性。

[0133] 测试方法 4 :拒油性

[0134] 所述处理过的织物样品通过修改 AATCC 标准测试方法 118 测试拒油性,如下进行:用先前所述的聚合物含水分散体处理的织物样品,在测试前在 23℃ +65% 相对湿度下调理最少 4 小时。然后将以下表 2 中示出的一系列有机液体逐滴施加到织物样本。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。继续该过程直到一种测试液体出现三滴中的两滴未能保持球形至半球形,或者发生润湿或芯吸。

[0135] 织物的拒油性等级是 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。一般来讲,具有 6 级或更高级别的处理过的织物被认为是良好至优异的;具有 5 级或更高级别的织物被认为是可接受的;具有一级或更高级别的织物可被用于某个应用。对于平均值以上的测试液体,通过从表 2B 内的数目中减去二分之一,确定以 0.5 级递增的等级。

[0136] 表 2B :拒油性测试液体

[0137]	拒油性 等级	测试溶液
	1	NUJOL 纯矿物油
	2	在 21℃ 下按体积计 65/35 的 NUJOL/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

[0138] 注:NUJOL 是 Plough, Inc. 的商标,用于具有在 38℃ 下 360/390s 的赛氏 (Saybolt) 粘度和在 15℃ 下 0.880/0.900g/cm³ 的比重的矿物油。

[0139] 测试方法 5 :洗涤耐久性

[0140] 根据国际标准指定的家庭洗涤方法来洗涤织物样本,以用于纺织物测试。将织物

样本加载到具有压载物的水平式转筒前加载型 (A 型, WASCATORFOM 71MP-Lab) 自动洗衣机中, 以提供共 41b 的干载物。加入商业洗涤剂 (AATCC 1993 标准参照洗涤剂 WOB), 并且洗衣机程序化设置为: 高水位, 使用温水 (105 °F, 41 °C), 正常洗涤循环 15 分钟, 之后漂洗 2 次, 每次 13 分钟, 接着甩干 2 分钟。所述样品和压载物被洗涤指定的次数 (对于 5 次洗涤 5HW, 对于 20 次洗涤, 20HW 等)。在洗涤完成后, 使湿织物样本风干, 然后用平台印刷机在 135 °C 至 160 °C 的表面温度下每面熨烫 30 秒。

[0141] 材料

[0142] 以下材料用于实施例中。

[0143] VP R825 (硅烷, 三甲氧基辛基-, 与二氧化硅的水解产物), 可从 Degussa, Düsseldorf, Germany, 现今的 Evonik Industries, Essen, Germany 商购获得。

[0144] ARMEEN DM 18D (N,N-二甲基十八烷基胺) 和 ETHOQUAD 18/25 (聚(氧-1,2-乙二基)- α , α' -[(甲基十八烷基亚氨基)二-2,1-乙二基]双[氯化物]) 可从 Akzo Nobel, Chicago, III 商购获得。

[0145] ETHAL TDA-5 (聚氧乙烯十三烷基醚) 可从 Ethox Chemicals, LLC., Greenville, SC 商购获得。

[0146] VAZO 56 (盐酸异丙基胍, 2,2' - (1,2-二氮亚烯基) 双[2-甲基-, 二盐酸盐] 可从 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 商购获得。

[0147] 下列化合物各自从 Aldrich Chemical Co. Milwaukee, WI 商购获得, 并且可在实施例中用缩写或名称表示:

[0148] WAQE 为月桂基硫酸钠,

[0149] 2-EHMA 为 2-甲基-2-丙烯酸-2-乙基己酯或(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯,

[0150] SMA 为 2-甲基-2-丙烯酸十八烷基酯, 或(甲基)丙烯酸硬脂酯,

[0151] 7-EO MA 为聚(氧-1,2-乙二基)- α - (2-甲基-1-氧代-2-丙烯基)- ω - 羟基-, 或 7EO-(甲基)丙烯酸酯,

[0152] MAM 为 N-(羟甲基)-2-丙烯酰胺, 或 N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺,

[0153] HEMA 为 2-甲基-2-丙烯酸-2-羟乙酯, 或(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯,

[0154] DDM 为 1-十二硫醇,

[0155] DPG 为双丙二醇, 并且

[0156] PPG 为丙二醇。

实施例

[0157] 实施例 1

[0158] 第一阶段聚合物乳液组合物通过在塑料烧杯中的 2-甲基-2-丙烯酸, 2-乙基己酯 (12.20g) 中用超声分散疏水性无机氧化物颗粒 (0.40g, VP R825) 制备。然后将水 (14g); ARMEEN DM 18D (0.4g)、聚(氧-1,2-乙二基)- α - (2-甲基-1-氧代-2-丙烯基)- ω - 羟基- (1.75g); N-(羟甲基)-2-丙烯酰胺 (0.24g); 1-十二硫醇 (0.05g); 丙二醇 (3.5g)、氯化钠 (0.07g, 水中 2% 重量/重量) 和乙酸 (0.2g) 加入到所述塑料烧杯中并超声以形成阶段 1 的预乳液。将所述烧杯中的内容物转移至配备有氮气吹扫、塔顶机械搅拌器、加热套和温度探头的圆底烧瓶中。用水 (5g) 冲洗所述烧杯并且然后将水洗液加入到所述圆底烧瓶

中。搅拌所述预乳液并用氮吹扫 30 分钟,随后加入自由基引发剂 VAZO-56 (0.09g 在 4.75g 的水中)。然后将温度增加至 65°C (149 °F) 并在氮气下保持 1 小时。这致使形成阶段 1 的乳液。

[0159] 其后,在塑料烧杯中通过超声:去离子水 (12.3g);ETHAL TDA-5 (0.59g); ETHOQUAD 18/25 (2.1g, 20 % 溶液); $F(CF_2)_6CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ (8.85g, 得自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE);聚(氧-1,2-乙二基)- α -(2-甲基-1-氧代-2-丙烯基)- ω -羟基-(0.17g);2-甲基-2-丙烯酸十八烷酯 (2.1g);N-(羟甲基)-2-丙烯酰胺 (0.2g);2-甲基-2-丙烯酸-2-羟乙酯 (0.09g);1-十二硫醇 (0.05g) 和双丙二醇 (2.5g) 的混合物来制备单独的预乳液。

[0160] 然后将所述单独的预乳液加入到包含所述阶段 1 乳液的圆底烧瓶中。然后所述混合物用氮气吹扫 30 分钟,随后加入自由基引发剂(在 4.5g 水中的 0.05g VAZO-56)。将所述烧瓶在 65°C 下再保持 4 小时,之后将其冷却至室温。然后加入在水 (15.0g) 中的月桂基硫酸钠 (0.05g) 表面活性剂。最后,所得溶液混合物使用牛奶过滤器来重力过滤并稀释至 25% 固体。所述产物包含 4.86% 的氟。使用测试方法 1 将所述产物施用到织物以在所述织物上获得 1900 微克/g 的氟,并使用测试方法 2 至 5 测试排斥性和耐久性。结果示于表 3 中。

[0161] 比较实施例 A

[0162] 重复实施例 1 的方法,不同的是所述颗粒没有被包括在所述第一阶段乳液制备中。使用测试方法 1 将所述产物施用到织物以在所述织物上获得 1900 微克/g 的氟,并使用测试方法 2 至 5 测试排斥性和耐久性。结果示于表 3 中。

[0163] 实施例 2

[0164] 将乙烯 (56g) 加入到装有 $CF_3(CF_2)_3(CH_2CF_2)_2I$ (714g) 和右旋柠檬烯 (3.2g) 的高压釜中,并且将反应器在 240°C 下加热 12 小时。将产物通过真空蒸馏分离出来以提供 $CF_3(CF_2)_3(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2I$ 。将 $CF_3(CF_2)_3(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2I$ (10g, 0.02mol) 和 N-甲基甲酰胺 (8.9mL, 0.15mol) 的混合物在 26 小时内加热至 150°C。使混合物冷却至 100°C,然后通过加入水来分离出粗酯。加入乙醇 (3mL) 和对甲苯磺酸 (0.09g),并且将混合物在 70°C 下搅拌 0.25 小时。通过蒸馏除去甲酸乙酯和乙醇以获得粗产物。将粗产物溶解于乙醚中,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。蒸馏提供所述醇产物, $CF_3(CF_2)_3(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$, (6.5g, 83% 收率):在 2mmHg (266 帕斯卡) 下 bp 94-95°C。

[0165] 将先前制备的醇 (400g) 和环己烷 (308.6g) 加入到配备有搅拌棒、Dean-Stark 冷阱和加料漏斗的圆底烧瓶中。分别将对甲苯磺酸一水合物 (9.2g) 和 4-甲氧基苯酚 (1.4g) 填充到所述烧瓶中,同时加热所述烧瓶。当温度达到 70°C 时,滴加甲基丙烯酸 (130.4g)。在加入所有甲基丙烯酸后,将烧瓶隔热,并且烧瓶温度升至 85°C。通过对 $CF_3(CF_2)_3CH_2CF_2CH_2CF_2CH_2O-C(O)-C(CH_3)=CH_2$ (PPVE-甲基丙烯酸酯) 的形成进行 GC 分析,来监测反应。在所有醇已经反应后,将烧瓶冷却至室温。然后将混合物转移到分液漏斗中。用乙醚冲洗烧瓶,然后将乙醚洗液加入到分液漏斗内的混合物中。用碳酸氢钠 (150mL, 10% w/w 溶液) 和冰将反应混合物洗涤三次,并且每次将水层除去。然后用去离子水 (150mL) 洗涤反应混合物,并且将水层除去。取出反应混合物的等分试样,并且用 GC 分析以确保所有未反应的甲基丙烯酸已在洗涤期间除去。将反应混合物转移到圆底烧瓶中,并且加入硫酸镁来干燥所

述反应混合物。然后将反应混合物过滤并用乙醚洗涤滤出的固体。将反应混合物在 MgSO_4 上干燥、过滤并且在旋转蒸发器上以高真空度真空浓缩, 获得液体 (10.1g)。由 GC 和 NMR 的分析显示, 反应混合物为 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 。

[0166] 第一阶段聚合物乳液组合物通过在塑料烧杯中的 2-甲基-2-丙烯酸-2-乙基己酯 (12.20g) 中用超声分散疏水性无机氧化物颗粒 (0.20g, VP R825) 来制备。然后将水 (14g); ARMEEN DM 18 D (0.4g)、聚(氧-1,2-乙二基)- α -(2-甲基-1-氧代-2-丙烯基)- ω -羟基-) (1.75g); N-(羟甲基)-2-丙烯酰胺 (0.24g); 1-十二硫醇 (0.05g); 丙二醇 (3.5g)、氯化钠 (0.07g, 水中 2% 重量/重量)、乙酸 (0.2g) 加入到所述塑料烧杯中并超声以形成阶段 1 的预乳液。将所述烧杯中的内容物转移至配备有氮气吹扫、塔顶机械搅拌器、加热套和温度探头的圆底烧瓶中。用水 (5g) 冲洗所述烧杯并然后将水洗液加入到所述圆底烧瓶中。搅拌所述预乳液并用氮吹扫 30 分钟, 随后加入自由基引发剂 VAZO-56 (0.09g 在 4.75g 的水中)。然后将温度增加至 65°C (149°F) 并在氮气下保持 1 小时。这致使形成阶段 1 的乳液。

[0167] 其后, 在塑料烧杯中通过超声: 去离子水 (12.3g); ETHAL TDA-5 (0.59g); ETHOQUAD 18/25 (2.1g, 20% 溶液); $\text{F}(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (6.59g, 得自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE); 聚(氧-1,2-乙二基)- α -(2-甲基-1-氧代-2-丙烯基)- ω -羟基-) (0.17g); 2-甲基-2-丙烯酸十八烷酯 (2.1g); N-(羟甲基)-2-丙烯酰胺 (0.2g); 2-甲基-2-丙烯酸-2-羟乙酯 (0.09g); 1-十二硫醇 (0.05g) 和双丙二醇 (2.5g) 的混合物制备单独的预乳液。然后将所述单独的预乳液加入到包含所述阶段 1 乳液的圆底烧瓶中。然后所述混合物用氮气吹扫 30 分钟, 随后加入自由基引发剂 (在 4.5g 水中的 0.05g) VAZO-56。将所述烧瓶在 65°C 下再保持 4 小时, 之后将其冷却至室温。然后加入在水 (15.0g) 中的月桂基硫酸钠 (0.05g) 表面活性剂。最后, 所得溶液混合物使用牛奶过滤器来重力过滤并稀释至 25% 固体。所述产物包含 4.8% 的氟。使用测试方法 1 将所述产物施用到织物以在所述织物上获得 1900 微克/g 的氟, 并使用测试方法 2 至 5 测试排斥性和耐久性。结果示于表 3 中。

[0168] 比较实施例 B

[0169] 重复实施例 2 的方法, 不同的是所述颗粒没有被包括在所述第一阶段乳液制备中。使用测试方法 1 将所述产物施用到织物以在所述织物上获得 1900 微克/g 的氟, 并使用测试方法 2 至 5 测试排斥性和耐久性。结果示于表 3 中。

[0170] 实施例 3

[0171] 如下制备的全氟丙基乙烯醚 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CHFCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 醇用于实施例 3 中。在手套箱中, 向 500mL Pyrex 瓶中加入二甘醇 (175mL, 99%, 可从 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) 商购获得) 和 80mL 无水四氢呋喃。在磁力搅拌下缓慢加入氢化钠 (3.90g), 直至氢气完全释放。将带盖的瓶从干箱移出, 并且将溶液转移到氮气填充的手套袋内的 400mL 金属振荡管中。将振荡管冷却至 -18°C 内温, 开始振荡, 并且从金属筒加入全氟丙基乙烯基醚 (41g)。使所述混合物升至室温, 并且振荡 20 小时。使反应混合物与在单独的 400mL 振荡管中进行的重复反应混合物混合。将混合的反应混合物加入到 600mL 水中, 并且在分液漏斗中用 $3 \times 200\text{mL}$ 乙醚萃取此混合物。将醚萃取物经过 MgSO_4 干燥、过滤并且在旋转蒸发器上真空浓缩以提供液体 (119.0g), CD_3OD 中的 ^1H NMR 和通过气相色谱

谱的分析均显示出少量的二甘醇。将此物质溶解于 150mL 乙醚中,并且在分液漏斗中用水 ($3 \times 150\text{mL}$) 萃取。所述醚层经过 MgSO_4 干燥、过滤并且在旋转蒸发器上真空浓缩以提供 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CHFCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (99.1g)。

[0172] 将全氟丙基乙烯醚醇, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCHFCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (400g) 和环己烷 (308.6g) 加入到配备有搅拌棒、Dean-Stark 冷阱和加料漏斗的圆底烧瓶中。分别将对甲苯磺酸一水合物 (9.2g) 和 4-甲氧基苯酚 (1.4g) 填充到所述烧瓶中,同时加热所述烧瓶。当温度达到 70°C 时,滴加甲基丙烯酸 (130.4g)。在加入所有甲基丙烯酸后,将烧瓶隔热,并且烧瓶温度升至 85°C 。通过对全氟丙基乙烯基醚甲基丙烯酸酯的形成进行 GC 分析来监测反应。当所有的全氟丙基乙烯基醚醇已经反应后,将烧瓶冷却至室温。然后将混合物转移到分液漏斗中。用乙醚冲洗烧瓶,然后将乙醚洗液加入到分液漏斗内的混合物中。用碳酸氢钠 (150mL, 10% w/w 溶液) 和冰将反应混合物洗涤三次,并且每次将水层除去。然后用去离子水 (150mL) 将洗涤反应混合物,并且将水层除去。取出反应混合物的等分试样,并且用 GC 分析以确保所有未反应的甲基丙烯酸已在洗涤期间除去。将反应混合物转移到圆底烧瓶中,并且加入硫酸镁以干燥所述反应混合物。然后将反应混合物过滤并用乙醚洗涤滤出的固体。将反应混合物在 MgSO_4 上干燥、过滤并在旋转蒸发器上以高真空度真空浓缩以获得液体 (10.1g)。由 GC 分析显示,反应混合物为 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCHFCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 。

[0173] 第一阶段聚合物乳液组合物通过在塑料烧杯中的 2-甲基-2-丙烯酸-2-乙基己酯 (12.20g) 中用超声分散疏水性无机氧化物颗粒 (0.20g, VP R825) 来制备。然后将水 (14g); ARMEEN DM 18 D (0.4g); 聚(氧-1,2-乙二基)- α -(2-甲基-1-氧代-2-丙烯基)- ω -羟基-) (1.75g); N-(羟甲基)-2-丙烯酰胺 (0.24g); 1-十二硫醇 (0.05g); 丙二醇 (3.5g); 氯化钠 (0.07g, 水中 2% 重量/重量) 和乙酸 (0.2g) 加入到所述塑料烧杯中并超声以形成阶段 1 的预乳液。将所述烧杯中的内容物转移至配备有氮气吹扫、塔顶机械搅拌器、加热套和温度探头的圆底烧瓶中。用水 (5g) 冲洗所述烧杯并然后将水洗液加入到所述圆底烧瓶中。搅拌所述预乳液并用氮吹扫 30 分钟,随后加入自由基引发剂 VAZO-56 (0.09g 在 4.75g 的水中)。然后将温度增加至 65°C (149°F) 并在氮气下保持 1 小时。这致使形成阶段 1 的乳液。

[0174] 其后,在塑料烧杯中通过超声:去离子水 (12.3g); ETHAL TDA-5 (0.59g); ETHOQUAD 18/25 (2.1g, 20% 溶液); $\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (6.59g); 聚(氧-1,2-乙二基)- α -(2-甲基-1-氧代-2-丙烯基)- ω -羟基-) (0.17g); 2-甲基-2-丙烯酸十八烷酯 (2.1g); N-(羟甲基)-2-丙烯酰胺 (0.2g); 2-甲基-2-丙烯酸-2-羟乙酯 (0.09g); 1-十二硫醇 (0.05g) 和双丙二醇 (2.5g) 的混合物来制备单独的预乳液。然后将所述单独的预乳液加入到包含所述阶段 1 乳液的圆底烧瓶中。然后所述混合物用氮气吹扫 30 分钟,随后加入自由基引发剂 (在 4.5g 水中的 0.05g VAZO-56)。将所述烧瓶在 65°C 下再保持 4 小时,之后将其冷却至室温。然后加入在水 (15.0g) 中的月桂基硫酸钠 (0.05g) 表面活性剂。最后,所得溶液混合物使用牛奶过滤器来重力过滤并稀释至 25% 固体。所述产物包含 4.6% 的氟。使用测试方法 1 将所述产物施用到所述织物以在所述织物上获得 1900 微克/g 的氟,并使用测试方法 2 至 5 测试排斥性和耐久性。结果示于表 3 中。

[0175] 比较实施例 C

[0176] 重复实施例 3 的方法,不同的是所述颗粒没有被包括在所述第一阶段乳液制备

中。使用测试方法 1 将所述产物施用到所述织物以在所述织物上获得 1900 微克 /g 的氟，并使用测试方法 2 至 5 测试排斥性和耐久性。结果示于表 3 中。

[0177] 实施例 4

[0178] 使用测试方法 1 将实施例 1 的产物施用到所述织物，但在浸轧浴中为按重量计 3% 的含量以在所述织物上提供 1140 微克 /g 氟，并且使用测试方法 2 至 5 测试所述织物的排斥性和耐久性。结果示于表 3 中。

[0179] 比较实施例 D

[0180] 比较实施例 D 为可商购获得的基于氟化（甲基）丙烯酸酯的共聚物，所述共聚物包含具有 6 至 14 个碳的全氟烷基同系物的混合物。典型的混合物包含以下：6 个碳，27% 至 37%；8 个碳，28% 至 32%；10 个碳，14% 至 20%；12 个碳，8% 至 13%；14 个碳，3% 至 6%。所述产物包含 10% 的氟。使用测试方法 1 将比较实施例 E 施用到所述织物，但在浸轧浴中为按重量计 3% 的含量以在所述织物上提供 2375 微克 /g 氟，并且使用测试方法 2 至 5 测试所述织物的排斥性和耐久性。结果示于表 3 中。

[0181] 表 4：对于拒油性、拒水性和喷雾排斥性测试结果。

[0182]

实施例	在织物上的 F μg/g	拒油性				拒水性				动态（喷雾） 拒水性			
		初始	5HW	10H W	20HW	初始	5HW	10H W	20H W	初始	5HW	10HW	20HW
1	1900	6	6	6	5	12	12	11	10	85	80	75	70
比较实施例 A	1900	3	2	2	2	8	8	7	6	70	70	70	50
2	1900	5	5	5	4	11	10	9	8	70	60	60	50
比较实施例 B	1900	4	4	3	1	5	5	5	5	70	60	60	50
3	1900	6	6	6	6	12	11	11	11	70	60	60	50
比较实施例 C	1900	6	6	6	6	12	11	11	11	60	60	60	50
4	1140	6	6		6	12	12		11	100	85		60
比较实施例 D	2375	6	6		3	10	9		7	100	85		70

[0183] 在与不包含如在表 4 中所示的疏水性颗粒的组合物进行比较时，包含 2- 阶段包含本发明疏水性颗粒的聚合物的组合物显示相当的或改善的拒油性、拒水性和 / 或喷雾排斥性。在与以相等氟负载包含比较实施例 A 的非颗粒进行比较时，实施例 1 对于所述 0（初始）、5、10 和 20HW（家庭洗涤）具有改善的拒油性、拒水性和喷雾排斥性。在与以相等氟负载包含比较实施例 B 的非颗粒进行比较时，实施例 2 对于所述 0（初始）和 5HW 具有改善的

拒油性和拒水性以及相等的动态拒水性,并且在 10 和 20HW 具有更大的改善。在与以相等氟负载包含比较实施例 C 的非颗粒进行比较时,实施例 3 对于所述 5、10 和 20HW(家庭洗涤)具有等同的拒油性、拒水性和喷雾排斥性。

[0184] 比较实施例 D 为可商购获得的基于(甲基)丙烯酸酯的产物,所述产物不包含颗粒并具有在 6 至 14 个碳范围内的不同碳链长度全氟烷基的混合物。比较实施例 D 的总氟含量为 10%对本发明实施例的 4.8%。实施例 4 以 1140 微克/g 氟的含量被施用到所述织物,而比较实施例 D 以 2375 微克/g 氟的含量被施用到所述织物。尽管实施例 4 具有小于比较实施例 D 一半的氟含量,实施例 4 提供了优异的拒水性和拒油性以及相当的动态拒水性。这证明本发明的聚合物用较少的氟提供相同或优异的表面效果,因此提供与常规的处理剂相比的氟效率。