



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I684692 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：105104336

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 15 日

(51)Int. Cl. : **D06M15/267 (2006.01)****D06M15/263 (2006.01)**

(30)優先權：2015/02/13 美國

62/115,937

(71)申請人：美商 3 M新設資產公司 (美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)
美國(72)發明人：卡賓斯 迪克 默雷斯 COPPENS, DIRK MAURICE (BE)；加瓜拉 全頓 帕柏
曲 JARIWALA, CHETAN PRABODH (US)；丹姆斯 魯道夫 瓊瑟夫 DAMS,
RUDOLF JOZEF (BE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 1227574A

EP 0448399A2

US 4495243

審查人員：陳進來

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 44 頁

(54)名稱

用於使用包括含異氰酸酯衍生 (甲基) 丙烯酸酯之聚合化合物之無氟組成物處理纖維基材之方法

(57)摘要

一種處理纖維基材之方法，該方法包括以足以使該纖維基材係撥水的之量施加無氟處理組成物，其中該處理組成物包括一或多種聚合化合物，該一或多種聚合化合物係衍生自至少一種包含至少一個異氰酸酯衍生基及至少一個具有至少 16 個碳原子之烴基之(甲基)丙烯酸酯單體的聚合。

A method of treating a fibrous substrate, the method including applying a fluorine-free treating composition in an amount sufficient to make the fibrous substrate water repellent, wherein the treating composition includes one or more polymeric compounds derived from the polymerization of at least one (meth)acrylate monomer comprising at least one isocyanate-derived group and at least one hydrocarbon group having at least 16 carbon atoms.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 用於使用包括含異氰酸酯衍生(甲基)丙烯酸酯之聚合化合物之無氟組成物處理纖維基材之方法

METHODS FOR TREATING FIBROUS SUBSTRATES
USING FLUORINE-FREE COMPOSITIONS
INCLUDING ISOCYANATE-DERIVED
(METH)ACRYLATE-CONTAINING POLYMERIC
COMPOUNDS

【技術領域】

【先前技術】

【0001】 用於處理纖維基材以增強基材之撥水性之組成物係已知的且描述於文獻例如「Fluorinated Surfactants and Repellents」, E. Kissa, Surfactant Science Series, 第 97 卷, Marcel Dekker, New York, 第 12 章, 第 516 至 551 頁, 或「Chemistry and Technology of Silicones,」 W. Noll, Academic Press, New York, 第 10 章, 第 585 至 595 頁中; 然而, 對提供高撥水性, 尤其高初始撥水性, 及在某些情況下提供高撥水耐久性的組成物, 特別是無氟組成物存在有持續的需要。

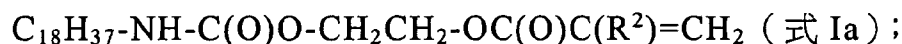
【發明內容】

【0002】 本揭露提供使用無氟纖維處理組成物處理纖維基材之方法。

【0003】 在一個實施例中, 提供一種處理纖維基材之方法, 該方法包括以足以使該纖維基材係撥水的之量施加無氟處理組成物, 其中

該處理組成物包括一或多種聚合化合物，該一或多種聚合化合物係衍生自至少一種包含至少一個（通常是一個）異氰酸酯衍生基及至少一個（通常是一個）具有至少 16 個碳原子（並且在一些實施例中，至多 60 個碳原子）之烴基之(甲基)丙烯酸酯單體的聚合。

【0004】 在另一實施例中，提供一種處理纖維基材之方法，該方法包括以足以使該纖維基材係撥水的之量施加無氟處理組成物，其中該處理組成物包括一或多種聚合化合物，該一或多種聚合化合物係衍生自至少一種具有下式中之至少一者之(甲基)丙烯酸酯的聚合：



其中 R^2 、 R^4 、及 R^6 獨立地係 H 或 CH_3 。

【0005】 在另一實施例中，提供一種藉由本揭露之方法處理之纖維基材。纖維基材可選自紡織品、皮革、地毯、紙、及非織物之群組。

【0006】 在本文中，「無氟(fluorine-free)」處理組成物意謂不管是在濃縮物中還是在即用型(ready-to-use)處理組成物中，處理組成物包括在處理組成物中以固體計小於 1 重量百分比(1 wt-%)的氟。在某些實施例中，「無氟(fluorine-free)」處理組成物意謂處理組成物包括小於 0.5 wt%、或小於 0.1 wt%、或小於 0.01 wt%。氟可呈有機或無機含氟化合物之形式。

【0007】 用語「聚合物(polymer)」或「聚合化合物(polymeric compound)」包括具有至少 10 個重複單元之化合物。此包括均聚物及共聚物（具有二或更多種單體單元，包括三聚物、四聚物、及類似者）。此類聚合化合物具有至少 3000 道耳頓之重量平均分子量。

【0008】 用語「殘基(residue)」意謂原始有機分子在反應之後剩餘的部分。

【0009】 用語「烴(hydrocarbon)」係指含有氫及碳之任何實質上無氟的有機基團。此類烴基可為環狀烴基（包括芳族烴基）、直鏈烴基、或支鏈烴基。合適的烴基包括烷基、伸烷基、伸芳基、及類似者。除非另有說明，否則烴基通常含有 1 至 60 個碳原子。在一些實施例中，烴基含有 1 至 30 個碳原子、1 至 20 個碳原子、1 至 10 個碳原子、1 至 6 個碳原子、1 至 4 個碳原子、或 1 至 3 個碳原子。

【0010】 用語「烷基(alkyl)」係指係烷烴之殘基的單價基團且包括直鏈、支鏈、環狀、及雙環烷基、及其組合，包括未經取代烷基及經取代烷基兩者。除非另有說明，烷基基團通常含有 1 至 60 個碳原子。在一些實施例中，烷基含有 1 至 30 個碳原子、1 至 20 個碳原子、1 至 10 個碳原子、1 至 6 個碳原子、1 至 4 個碳原子、或 1 至 3 個碳原子。本文中所用之「烷基(alkyl)」的實例包括但不限於甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、異丁基、三級丁基、異丙基、正辛基、正庚基、乙基己基、環戊基、環己基、十八基、二十二基、金剛烷基、降莖基、及類似者。

【0011】 用語「伸烷基(alkylene)」係指係烷烴之殘基的二價基團且包括該些係直鏈、支鏈、環狀、雙環、或其組合之基團。除非另有說明，否則伸烷基通常具有 1 至 60 個碳原子。在一些實施例中，伸烷基具有 1 至 30 個碳原子、1 至 20 個碳原子、1 至 10 個碳原子、2 至 10 個碳原子、1 至 6 個碳原子、或 1 至 4 個碳原子。「伸烷基(alkylene)」的實例包括亞甲基、伸乙基、1,3-伸丙基、1,2-伸丙基、1,4-伸丁基、1,4-伸環己基、1,6 六亞甲基、及 1,10 十亞甲基。

【0012】 用語「伸芳基(arylene)」係指係芳族且可選地係碳環之二價基團。伸芳基具有至少一個芳族環。可選地，芳族環可具有一或多個稠合至芳族環之額外的碳環。任何額外的環可為不飽和的、部分飽和的、或飽和的。除非另外指定，否則伸芳基常常具有 5 至 20 個碳原子、5 至 18 個碳原子、5 至 16 個碳原子、5 至 12 個碳原子、6 至 12 個碳原子、或 6 至 10 個碳原子。

【0013】 用語(甲基)丙烯酸酯((meth)acrylate)係指丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。

【0014】 在本說明書及申請專利範圍中之用語「包含(comprise)」及其變化形並不具限制意思。這樣的用語將被理解為暗指包括所述的步驟或元件、或步驟或元件的群組，但不排除任何其他的步驟或元件、或步驟或元件的群組。所謂「由.....組成(consisting of)」係指包括且限於接在「由.....組成」後的任何物項。因此，片語「由.....組成」指示所列出的元件為所需要或強制元件，並且無其他元件可存在。所謂「基本上由.....組成(consisting essentially of)」係

指包括片語後面列出的任何元件，而且限於不干擾或促進揭露中為所列元件指定的活動或作用的其他元件。因此，片語「基本上由.....組成」表示所列的元件是必要的或強制性的，但其他元件是可選的，而且可能存在或可能不存在，取決於它們是否實質上影響所列元件的活動或作用。

【0015】 在本揭露之申請專利範圍中之用語「較佳（的）(preferred)」和「較佳（地）(preferably)」表示在某些情況下可能可以提供某些效益。然而，其他申請專利範圍在同樣或其他情況下亦可能為較佳的。此外，對於一或多個較佳申請專利範圍之引述並不意味其他申請專利範圍非係有用的，也沒有意圖將其他申請專利範圍從本揭露之範疇中排除。

【0016】 在本申請案中，如「一(a)」、「一(an)」及「該(the)」之用語不僅意圖指單數實體，亦包括其具體實例可被用來作為說明之整體類別。用語「一(a)」、「一(an)」及「該(the)」可與片語「至少一個/種/者(at least one)」及「一或多個(one or more)」互換地使用。用在清單之後的片語「之至少一者(at least one of)」及「包含...之至少一者(comprise at least one of)」指的是清單中項目之任一者以及清單中二個或更多個項目之任意組合。

【0017】 除非內文明確另有所指，否則用語「或(or)」在使用時通常包括「及/或(and/ or)」之意涵。

【0018】 用語「及/或(and/ or)」係指所列出的元件之一者或全部，或所列出的元件之任何兩者或兩者以上之一組合。

【0019】 亦在本文中，全部數字被假定為由用語「約(about)」以及在某些實施例中較佳地由用語「確切地(exactly)」所修飾。如本文中所使用，用語「約(about)」結合經測量之量係指該經測量之量的變化，該變化如同進行測量且行使與測量目標及使用之測量設備精確度相當之謹慎程度的技術者所預期。在本文中，「至多(up to)」一數字（例如，到 50）包括該數字（例如，50）。

【0020】 同樣在本文中，以端點敘述之數字範圍包括所有歸於該範圍內的數字以及以端點敘述之數字（例如：1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5 等）。

【0021】 用語「室溫(room temperature)」係指 20°C 至 25°C 或 22°C 至 25°C 之溫度。

【0022】 在本文中，無論是否經特定地陳述，當一基團存在於本文所述的一式中超過一次時，各基團係經「獨立地(independently)」選擇。例如，當超過一個 Q 基團存在於一式中時，各 Q 基團係經獨立地選擇。此外，這些基團內所含的子基團也係經獨立地選擇。

【0023】 本揭露之上述概述並非意欲說明本揭露之各個所揭示實施例或是各實施方案。以下的敘述更具體地例示說明性的實施例。在本申請案全文的數個地方，指引係透過實例清單來提供，實例可以多種組合使用。在各種情況下，所引述的清單僅作為代表性群組，且不應將其詮釋為排他性的清單。

【圖式簡單說明】

【實施方式】

【0024】 本揭露提供使用無氟處理組成物處理纖維基材之方法。

【0025】 本揭露之處理組成物可用於處理纖維基材以增強基材之撥水性。如本文所使用，如藉由實例部分中所述之噴灑評比試驗所判定，若基材顯示至少 80 之最小初始噴灑評比時，其係撥水的。在某些實施例中，初始噴灑評比係至少 90、或至少 100，如藉由實例部分中所述之噴灑評比試驗所判定。

【0026】 在某些實施例中，纖維基材經處理，使得其等變成耐久撥水的。如本文所使用，如藉由實例部分中所述之在洗滌（及可選的洗滌）情況下之噴灑評比試驗所判定，若基材在 10 次洗滌之後顯示至少 50 之噴灑評比，則其係耐久撥水的。在某些實施例中，噴灑評比在 10 次洗滌之後係至少 80、或在 20 次洗滌之後係至少 80，如藉由實例部分中所述之在洗滌（及可選的乾燥）情況下之噴灑評比試驗所判定。

【0027】 通常來說，使用處理組成物之一量以獲得所欲初始噴灑評比水準及/或多次洗滌之後的所欲噴灑評比水準。在某些實施例中，處理組成物之量係至少 0.1 重量百分比(wt-%)、或至少 0.2 wt-%、或至少 0.3 wt-% SOF（在織物上之固體(solids on fabric)）。在某些實施例中，處理組成物之量係至多 2 wt-%、或至多 1.5 wt-%、或至多 1 wt-% SOF（在織物上之固體）。

【0028】 例示性纖維基材包括紡織品、皮革、地毯、紙、及非織物。

【0029】 本揭露之處理組成物可呈濃縮物之形式，以濃縮處理組成物之總重量計，其可包括至多 80 重量百分比(wt-%)水。或者，本揭

露之處理組成物可呈即用型調配物之形式，以即用型處理組成物之總重量計，其可包括超過 80 wt-%水、或至少 85 wt-%水、或至少 90 wt-%水、或至少 95 wt-%水。在某些實施例中，以即用型處理組成物之總重量計，本揭露之即用型處理組成物包括 98 至 99 wt-%水。

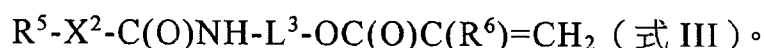
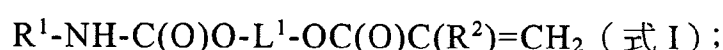
【0030】 本揭露之處理組成物包括一或多種聚合化合物，該聚合化合物係衍生自至少一種(甲基)丙烯酸酯單體之聚合，該(甲基)丙烯酸酯單體包括至少一個（通常是一個）異氰酸酯衍生基及至少一個（通常是一個）具有至少 16 個碳原子（並且在一些實施例中，至多 60 個碳原子）之烴基。此類聚合化合物可為均聚物或共聚物（包括三聚物、四聚物、及類似者）。

【0031】 在某些實施例中，此類聚合化合物包括至少 10 個重複單元、或至少 20 個重複單元、或至少 30 個重複單元、或至少 50 個重複單元、或至少 100 個重複單元、或至少 200 個重複單元、或至少 300 個重複單元、或至少 400 個重複單元、或至少 500 個重複單元、或至少 600 個重複單元、或至少 700 個重複單元、或至少 800 個重複單元、或至少 900 個重複單元、或至少 1000 個重複單元。在某些實施例中，此類聚合化合物包括多達 10,000 個重複單元。

【0032】 在某些實施例中，此類聚合化合物具有至少 3000 道耳頓、或至少 10,000 道耳頓、或至少 20,000 道耳頓之重量平均分子量。在某些實施例中，此類聚合化合物具有多達 200,000 道耳頓之重量平均分子量。在某些實施例中，此類聚合化合物具有多達 500,000 道耳頓之重量平均分子量。

(甲基)丙烯酸酯單體及其聚合

【0033】 在某些實施例中，包括至少一個（通常是一個）異氰酸酯衍生基（例如，胺基甲酸酯基或脲基）及至少一個（通常是一個）具有至少 16 個碳原子（並且在一些實施例中，至多 60 個碳原子）之烴基的(甲基)丙烯酸酯單體具有下式中之至少一者：



【0034】 在式 I、II、及 III 中， R^1 、 R^3 、及 R^5 獨立地係具有 16 至 60 個碳原子（在某些實施例中，16 至 30 個碳原子）之烴基。合適的烴基之實例包括十六基(C16)、十八基(C18)、二十基(C20)、二十二基(C22)、二十四基(C24)、二十六基(C26)、二十八基(C28)、三十基(C30)、2-十二基十六基（C28 支鏈）、2-十四基十八基（C32 支鏈）、及 30 至 60 個碳原子之長鏈直鏈烷基（可以 UNILIN 牌購得）。在某些實施例中， R^3 及 R^5 係支鏈烴基。在某些實施例中， R^1 、 R^3 、及 R^5 獨立地係十八基或二十二基。

【0035】 在式 I、II、及 III 中， R^2 、 R^4 、及 R^6 獨立地係 H 或 CH_3 。

【0036】 在式 I、II、及 III 中， L^1 、 L^2 、及 L^3 獨立地係具有 2 至 10 個碳原子之支鏈或直鏈伸烷基、係伸芳基（在某些實施例中，具有 5 至 12 個碳原子之伸芳基）、或係其組合。此類伸烷基的實例包括 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、及類似者。此類伸芳基的實例包括苯基、萘基、及類似者。伸烷基及伸芳基之組合的實例包括苄基、乙基苯基、及類似者。在某些實施例中， L^1 、 L^2 、及 L^3 獨立地係具有 2 至 10 個碳原子之支鏈或直鏈伸烷基。在某些實施例中， L^1 、 L^2 、及 L^3 獨立地選自伸乙基、伸丁基、或伸丙基。

【0037】 在式 II 及 III 中， X^1 及 X^2 獨立地係 O、S、 $-NH$ 、或 $-N(R^7)$ ，其中 R^7 係具有 1 至 20 個碳原子之烴基（在某些實施例中，是烷基）。 R^7 烴基的實例包括烷基諸如甲基、乙基、癸基、十八基、及類似者。

【0038】 在式 III 中，Q 係二價異氰酸酯殘基（亦即不含 2 個異氰酸酯官能基之芳族或脂族二異氰酸酯）。二價異氰酸酯殘基的實例包括 2,4-伸甲苯基(2,4-toluenyl)及 4,4'-亞甲基雙(苯基)。

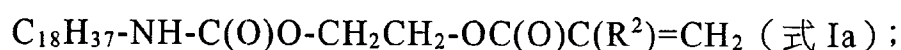
【0039】 式 I 之合適的(甲基)丙烯酸酯單體的實例包括異氰酸硬脂酯與(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯之反應產物（亦即， $C_{18}H_{37}-NHC(O)O-CH_2CH_2-OC(O)C(R^2)=CH_2$ ）其中 R^2 係 H 或 $-CH_3$ ）、異氰酸硬脂酯與(甲基)丙烯酸 3-羥丙酯之反應產物、及異氰酸硬脂酯與(甲基)丙烯酸 4-羥丁酯之反應產物。

【0040】 式 II 之合適的(甲基)丙烯酸酯單體的實例包括(甲基)丙烯酸異氰酸乙酯與硬脂醇之反應產物（亦即， $C_{18}H_{37}-OC(O)NH-$

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OC(O)C(R}^4\text{)=CH}_2$) 其中 R^4 係 H 或 -CH_3)、(甲基)丙烯酸異氰酸乙酯與二十二醇之反應產物、(甲基)丙烯酸異氰酸乙酯與 2-十四基十八醇之反應產物、及(甲基)丙烯酸異氰酸乙酯與十八基胺之反應產物。

【0041】 式 III 之合適的(甲基)丙烯酸酯單體的實例包括 2,4-甲苯二異氰酸酯(TDI)與硬脂醇及(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯之反應產物 (亦即, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-OC(O)NH-C}_7\text{H}_6\text{NHC(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{-OC(O)CR}^6\text{=CH}_2$) 其中 R^6 係 H 或 -CH_3)、TDI 與硬脂醇及(甲基)丙烯酸 3-羥丙酯之反應產物、TDI 與硬脂醇及(甲基)丙烯酸 4-羥丁酯之反應產物、TDI 與二十二醇及(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯之反應產物、及類似者。

【0042】 在某些實施例中, 包含至少一個 (通常是一個) 異氰酸酯衍生基 (例如, 胺基甲酸酯基或脲基) 及至少一個 (通常是一個) 具有至少 16 個碳原子之羥基的(甲基)丙烯酸酯單體具有下式中之至少一者:



其中 R^2 、 R^4 、及 R^6 獨立地係 H 或 CH_3 。

【0043】 式 Ia 之化合物係在式 I 之化合物之範疇內。式 IIa 之化合物係在式 II 之化合物之範疇內。式 IIIa 之化合物係在式 III 之化合

物之範疇內，其中式 III 中之 Q 係衍生自 2,4-甲苯二異氰酸酯之異氰酸酯殘基(-C₇H₆-)。

【0044】 用於製造本文所述之(甲基)丙烯酸酯單體之技術及條件係所屬技術領域中具有通常知識者所熟知的。某些胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯單體之製備呈現於實例部分中。例如，合適的(甲基)丙烯酸酯單體反應物（例如，丙烯酸羥乙酯）及異氰酸酯反應物（例如，異氰酸硬脂酯）可在有或沒有適當催化劑之情況下經組合。

【0045】 可使用適當量（例如，500 ppm）之催化劑，但不是強制性的（尤其係若使用較高的溫度的話）。例示性催化劑包括二丁基二月桂酸錫(dibutyl tindilaurate, DBTDL)及新癸酸鉍（例如，Shepherd Bicat 8108M，ABCR 新癸酸鉍(III)，超導體等級，於新癸酸中約 60%（15 至 20% Bi）、或 Strem Chemicals 新癸酸鉍(III)，超導體等級，於新癸酸中約 60%（15 至 20% Bi））。

【0046】 形成具有異氰酸酯衍生基之(甲基)丙烯酸酯之反應可通常在 40°C 至 100°C、或 70°C 至 100°C、或 75°C 至 95°C 之溫度範圍內較佳地在乾燥條件（例如，乾燥空氣）下進行。若未使用催化劑，則 70°C 至 100°C 之反應溫度係較佳的。通常來說，反應係在 1 至 24 小時、或 4 至 15 小時內進行。

【0047】 一或多種包括異氰酸酯衍生基（例如，胺基甲酸酯基或脲基）及具有至少 16 個碳原子（並且在一些實施例中，至多 60 個碳原子）之烴基的(甲基)丙烯酸酯單體可呈各種組合之形式用於形成本揭露之聚合化合物。因此，聚合化合物可為均聚物或共聚物。

【0048】 在某些實施例中，所得聚合物包括總單體之至少 70 重量%、或至少 80 重量%、或至少 85 重量%、或至少 90 重量%，或所有重複單元，包括至少一個（通常是一個）異氰酸酯衍生基及至少一個（通常是一個）具有至少 16 個碳原子（並且在某些實施例中，至多 60 個碳原子、或至多 30 個碳原子）之烴基。

【0049】 在某些實施例中，用於製備聚合物之總單體的重量之至少 70 重量%、或至少 80 重量%、或至少 85 重量%、或至少 90 重量%、或所有單體係(甲基)丙烯酸酯單體。

【0050】 換言之，在某些實施例中，一或多種聚合化合物之至少 70 重量%、或至少 80 重量%、或至少 85 重量%、或至少 90 重量%係獲自至少一種包含至少一個異氰酸酯衍生基及至少一個具有 16 至 60 個碳原子之烴基之(甲基)丙烯酸酯單體的聚合。

【0051】 在某些實施例中，其他烯系不飽和單體可與具有異氰酸酯衍生基及烴基之烯系不飽和(甲基)丙烯酸酯單體共聚合。例如，在某些實施例中，用於製造一或多種聚合化合物之反應混合物額外地包括耐久性增強(甲基)丙烯酸酯。在某些實施例中，耐久性增強(甲基)丙烯酸酯提供一或多種具有選自以下之耐久性增強基團之聚合化合物：封端(blocked)異氰酸酯基、環氧基、氯烴基丙基、烴基烷基、N-烴甲基、乙醯乙醯氧基烷基、及其組合。

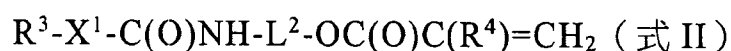
【0052】 其他可與具有異氰酸酯衍生基及烴基之烯系不飽和(甲基)丙烯酸酯單體共聚合的單體包括例如：

- a) 式 I、II、及 III 之單體，其中 R^1 、 R^3 、及 R^5 係含有 1 至 15 個碳原子之烴基（此類單體包括異氰酸丁酯與(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯之反應產物、異氰酸丁酯與(甲基)丙烯酸 3-羥丙酯之反應產物、及(甲基)丙烯酸 4-羥丁酯與異氰酸丁酯之反應產物）；
- b) 其他烯系不飽和單體，諸如烯烴（包括異戊二烯、丁二烯、或氯丁二烯），乙烯基-鹵化物、烯丙基-鹵化物、或亞乙烯基-鹵化物（包括氯化亞乙烯或氯乙烯），苯乙烯及其衍生物，乙烯酯（包括乙酸乙烯酯），烯丙酯（包括乙酸烯丙酯），烷基乙烯基醚、或烷基烯丙基醚（包括十八基乙烯基醚），腈（包括丙烯腈），順丁烯二酸酯或衣康酸酯（包括衣康酸二-十八酯），及(甲基)丙烯醯胺（包括十八基丙烯醯胺）；
- c) 不具有異氰酸酯鍵聯基及具有至少 16 個碳之烴基的(甲基)丙烯酸酯，諸如丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸十八酯、丙烯酸二十二酯、及類似者；
- d) 不具有異氰酸酯衍生鍵聯基及具有小於 16 個碳原子之烴基的(甲基)丙烯酸酯，包括丙烯酸 2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯、(甲基)丙烯酸十二酯、及類似者；以及
- e) 含有能夠經歷進一步反應之官能基之耐久性增強(甲基)丙烯酸酯，該反應係諸如交聯、網絡建立(network building)、固化、接枝、及類似者（此類單體增強聚合化合物之撥水性之耐久性且包括甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸烯丙酯、N-羥甲基丙烯醯

胺、3-氯-2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、AOI 與 2-丁酮肟之反應產物、及類似者)。

【0053】 在某些實施例中，所得聚合化合物可藉由以下各項之自由基聚合來製備：(i)一或多種具有異氰酸酯衍生基及具有至少 16 個碳原子之烴鏈之(甲基)丙烯酸酯，(ii)一或多種具有異氰酸酯衍生基及具有小於 16 個碳原子之烴鏈之(甲基)丙烯酸酯，(iii)一或多種不具有異氰酸酯衍生基但具有至少 16 個碳原子之烴鏈之(甲基)丙烯酸酯，(iv)一或多種不具有異氰酸酯衍生基但具有小於 16 個碳原子之烴鏈之(甲基)丙烯酸酯，及(v)一或多種含有能夠經歷進一步反應之官能基之(甲基)丙烯酸酯，限制條件係具有異氰酸酯衍生基且具有至少 16 個碳原子之(甲基)丙烯酸酯之量係單體總量之至少 70 wt-%、或至少 80 wt-%、或至少 85 wt-%、或至少 90 wt-%、或較佳地 100 wt-%。

【0054】 例如，在一個實施例（如實例 7 中所例示）中，聚合化合物係衍生自「SA-AOI」胺基甲酸酯丙烯酸酯之共聚合之化合物，其具有以下結構：



其中：

R^3 係具有 18 個碳原子之烴基；

R^4 係 H；

L^2 係伸烷基 2 個碳原子；以及

X^1 係 O；

且「AOI-MEKO」胺基甲酸酯丙烯酸酯係具有封端異氰酸酯基之耐久性增強丙烯酸酯。

【0055】 在本文中，縮寫字(acronym)諸如 HOEA、SI、AOI、MOI 等用於代表反應物（例如，單體）及聚合反應所得到之聚合物中之對應殘基兩者。

【0056】 為了製備聚合化合物，自由基起始劑可用於起始聚合。自由基起始劑包括所屬領域中已知的起始劑，並且尤其包括偶氮化合物諸如 2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮雙異丁腈(AIBN)及 2,2'-偶氮雙(2-氰基戊烷)、及類似者，氫過氧化物(hydroperoxide)諸如氫過氧化異丙苯、氫過氧化三級丁基及氫過氧化三級戊基、及類似者，過氧酯諸如過氧苯甲酸三級丁酯(t-butylperbenzoate)、過氧苯二甲酸二-三級丁酯(di-t-butylperoxyphthalate)、及類似者，及二醯基過氧化物諸如苯甲醯基過氧化物、月桂醯基過氧化物、及類似者。

【0057】 聚合可於廣泛多種合適於有機自由基反應之溶劑中進行。合適的溶劑的實例包括脂族烴及脂環族烴（例如，己烷、庚烷、環己烷）、醚（例如，二乙醚、甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二異丙醚）、酯（例如，乙酸乙酯、乙酸丁酯）、酮（例如，丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮）、及其混合物。

【0058】 聚合亦可於水性介質中進行，諸如在乳化聚合中，使用所屬技術領域中具有通常知識者已知的適當的乳化劑及起始劑。乳化劑包括非離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、兩性界面活性劑、或陰離子性界面活性劑，諸如烷基磺酸鈉、烷基苯磺酸鈉、二烷

基磺基丁二酸鈉、(C12-C18)烷基醇-環氧乙烷加成物、聚乙氧基化壬基酚、或烷基四級銨乙氧化物 (alkylquaternary ammoniumethoxylate)。

【0059】 聚合反應可在合適於進行自由基聚合反應之溫度下進行。所用的具體溫度及溶劑可由所屬技術領域中具有通常知識者基於諸如以下之考量容易地選擇：試劑之溶解度、使用具體起始劑所需之溫度、所欲分子量、及類似者。儘管列舉合適於所有起始劑及所有溶劑之具體溫度是不實際的，但是一般合適的溫度係 30°C 及 150°C。在某些實施例中，溫度係 55°C 及 90°C、或 75°C 及 80°C。反應時間通常在 1 至 24 小時內，且常常在 4 至 15 小時內。

處理組成物

【0060】 本揭露之包括一或多種聚合化合物之處理組成物呈水性組成物之形式，尤其是呈水中的水性分散體之形式使用。

【0061】 在聚合完成之後，最終反應混合物可使用足以使分散體穩定之量的界面活性劑或界面活性劑之混合物而分散於水中。聚合化合物通常製成在溶劑中之溶液。其等可藉助於界面活性劑或乳化劑及後續均質化例如藉由 Manton Gaulin 均質機或超音波均質機，經由劇烈混合且均質化而分散於水中。不含有機溶劑的分散體可藉由後續蒸餾溶劑而獲得。

【0062】 以聚合化合物或此類化合物之混合物之 100 重量份計，一般的分散體含有 70 至 20000 重量份之量的水。以聚合化合物或此類

化合物之混合物之 100 重量份計，界面活性劑或界面活性劑之混合物較佳以 1 至 25 重量份、或 5 至 15 重量份之量存在。

【0063】 本揭露之處理組成物可包括習知之陽離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、及/或兩性離子（亦即，兩性）界面活性劑（亦即，乳化劑）。可使用界面活性劑之混合物，例如含有非離子性界面活性劑及離子性界面活性劑之界面活性劑之混合物。合適的非離子性界面活性劑可具有高或低 HLB 值，諸如 TERGITOL、TWEEN、及類似者。適當的陽離子性界面活性劑包括單、或雙尾銨鹽(mono- or bi-tail ammonium salts)。合適的陰離子性界面活性劑包括磺酸及羧酸脂族化合物及其鹽，諸如十二基苯磺酸鈉（可購自 Rhodia, France）、及類似者。合適的兩性界面活性劑包括椰油基甜菜鹼、磺基甜菜鹼、氧化胺、及類似者。

【0064】 在某些實施例中，合適用於本揭露之處理組成物中之界面活性劑描述於國際公開案第 WO 2013/162704 號中。

【0065】 本揭露之處理組成物可包括至少一種石蠟。在某些實施例中，石蠟具有 40°C 至 75°C 之熔點。在某些實施例中，石蠟具有 60°C 至 75°C 之熔點。

【0066】 當存在於本揭露之處理組成物中時，一或多種石蠟之總量係 30 wt-%至 70 wt-%之量，且一或多種聚合化合物之總量係 30 wt-%至 70 wt-%之量。在某些實施例中，一或多種石蠟之總量係 50 wt-%至 70 wt-%之量，且一或多種聚合化合物之總量係 30 wt-%至 50 wt-%之量。這些量係以處理組成物（呈即用型或濃縮形式）之總重量計。

【0067】 同樣，本揭露之處理組成物可進一步包括聚結溶劑、防凍溶劑、乳化劑、或針對一或多種微生物之穩定劑中之一或多者。

例示性實施例

【0068】 實施例 1 係一種處理纖維基材之方法，該方法包含以足以使該纖維基材係撥水的之量施加無氟處理組成物，其中該處理組成物包含：

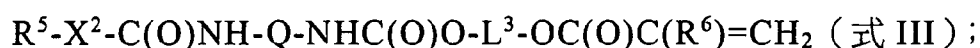
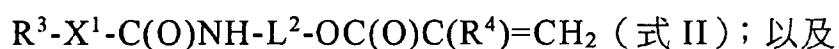
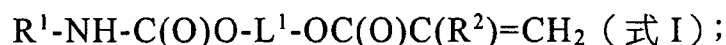
一或多種聚合化合物，其係衍生自至少一種包含至少一個異氰酸酯衍生基及至少一個具有至少 16 個碳原子之烴基之(甲基)丙烯酸酯單體的聚合。

【0069】 實施例 2 係如實施例 1 之方法，其中該一或多種聚合化合物係得自至少一種包含至少一個異氰酸酯衍生基及至少一個具有 16 至 60 個碳原子之烴基之(甲基)丙烯酸酯單體的聚合。

【0070】 實施例 3 係如實施例 1 或 2 之方法，其中至少 70 重量%之該一或多種聚合化合物係得自一種包含至少一個異氰酸酯衍生基及至少一個具有 16 至 60 個碳原子之烴基之(甲基)丙烯酸酯單體的聚合。

【0071】 實施例 4 係如實施例 3 之方法，其中至少 85 重量%之該一或多種聚合化合物係得自一種包含至少一個異氰酸酯衍生基及至少一個具有 16 至 60 個碳原子之烴基之(甲基)丙烯酸酯單體的聚合。

【0072】 實施例 5 係如實施例 1 至 4 中任一者之方法，其中該處理組成物包含一或多種聚合化合物，該一或多種聚合化合物係衍生自至少一種具有下式中之至少一者的(甲基)丙烯酸酯單體的聚合：



其中：

R^1 、 R^3 、及 R^5 獨立地係具有至少 16 個碳原子（並且在一些實施例中，至多 60 個碳原子）之烴基（在某些實施例中， R^3 及 R^5 係支鏈烴基）；

R^2 、 R^4 、及 R^6 獨立地係 H 或 CH_3 ；

L^1 、 L^2 、及 L^3 獨立地係具有 2 至 10 個碳原子之支鏈或直鏈伸烷基、係伸芳基（在某些實施例中，具有 5 至 12 個碳原子之伸芳基）、或其組合；

X^1 及 X^2 獨立地係 O、S、-NH、或-N(R^7)，其中 R^7 係具有 1 至 20 個碳原子之烴基；以及

Q 係異氰酸酯殘基。

【0073】 實施例 6 係如實施例 5 之方法，其中 R^1 、 R^3 、及 R^5 獨立地係具有 16 至 60 個碳原子之烴基。

【0074】 實施例 7 係如實施例 6 之方法，其中 R^1 、 R^3 、及 R^5 獨立地係十八基或二十二基。

【0075】 實施例 8 係如實施例 5 至 7 中任一者之方法，其中 L^1 、 L^2 、及 L^3 獨立地係具有 2 至 10 個碳原子之伸烷基。

【0076】 實施例 9 係如實施例 8 之方法，其中 L^1 、 L^2 、及 L^3 獨立地選自伸乙基、伸丁基、或伸丙基。

【0077】 實施例 10 係如實施例 1 至 9 中任一者之方法，其中存在於該(甲基)丙烯酸酯單體中之該異氰酸酯衍生基係胺基甲酸酯基或脲基。

【0078】 實施例 11 係如實施例 1 至 10 中任一者之方法，其中該一或多種聚合化合物具有至少 3000 道耳頓、或 3000 道耳頓至 500,000 道耳頓、或 3000 道耳頓至 200,000 道耳頓之重量平均分子量。

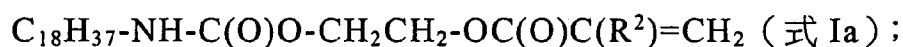
【0079】 實施例 12 係如實施例 11 之方法，其中該一或多種聚合化合物具有至少 10,000 道耳頓、或 10,000 道耳頓至 500,000 道耳頓、或 10,000 道耳頓至 200,000 道耳頓之重量平均分子量。

【0080】 實施例 13 係如實施例 12 之方法，其中該一或多種聚合化合物具有至少 20,000 道耳頓、或 20,000 道耳頓至 500,000 道耳頓、或 20,000 道耳頓至 200,000 道耳頓之重量平均分子量。

【0081】 實施例 14 係如實施例 1 至 13 中任一者之方法，其中該一或多種聚合化合物平均具有至少一種(甲基)丙烯酸酯單體之至少 10 個重複單元（或至少 20 個重複單元），該至少一種(甲基)丙烯酸酯單體包含至少一個異氰酸酯衍生基及至少一個具有至少 16 個碳原子（並且在一些實施例中，至多 60 個碳原子）之烴基。

【0082】 實施例 15 係一種處理纖維基材之方法，該方法包含以足以使該纖維基材係撥水的之量施加無氟處理組成物，其中該處理組成物包含：

一或多種聚合化合物，其係衍生自至少一具有下式中之至少一者之(甲基)丙烯酸酯的聚合：



其中 R^2 、 R^4 、及 R^6 獨立地係 H 或 CH_3 。

【0083】 實施例 16 係如實施例 15 之方法，其中該一或多種聚合化合物具有至少 3000 道耳頓、或 3000 道耳頓至 500,000 道耳頓、或 3000 道耳頓至 200,000 道耳頓之重量平均分子量。

【0084】 實施例 17 係如實施例 15 或 16 之方法，其中該一或多種聚合化合物平均具有該至少一個(甲基)丙烯酸酯之至少 10 個重複單元。

【0085】 實施例 18 係如實施例 1 至 17 中任一者之方法，其中用於製造該一或多種聚合化合物之反應混合物額外地包括耐久性增強(甲基)丙烯酸酯。

【0086】 實施例 19 係如實施例 18 之方法，其中耐久性增強(甲基)丙烯酸酯提供一或多種具有選自以下之耐久性增強基團之聚合化合物：封端異氰酸酯基、環氧基、氯羥基丙基、羥基烷基、N-羥甲基、乙醯乙醯氧基烷基、及其組合。

【0087】 實施例 20 係如實施例 1 至 19 中任一者之方法，其中該組成物係水性分散體，其可選地包含一或多種選自以下之添加劑：界

面活性劑、聚結溶劑、防凍溶劑、乳化劑、或針對一或多種微生物之穩定劑。

【0088】 實施例 21 係如實施例 1 至 20 中任一者之方法，其中該纖維基材係選自紡織品、皮革、地毯、紙、及非織物之群組。

【0089】 實施例 22 係一種纖維基材，其係藉由實施例 1 至 21 中任一者之方法處理。

實例

【0090】 本發明之目的與優點將以下列實例進一步闡述，然而在這些實例中所引述之特定材料與用量以及其他的條件及細節，皆不應被視為對本發明之過度限制。這些實例僅用於闡釋之目的，並非意圖限制隨附申請專利範圍之範疇。

材料列表

材料	說明	來源
ODA	丙烯酸十八酯，單體	Sigma-Aldrich, Belgium
ODMA	甲基丙烯酸十八酯，單體	Sigma-Aldrich, Belgium
BMA	甲基丙烯酸二十二酯(C18-C22)，單體	Sigma-Aldrich, Belgium
BA	丙烯酸二十二酯(C18-C22)，單體	Sigma-Aldrich, Belgium
VCl2	1,1-二氯乙烯	Sigma-Aldrich, Belgium
NMAM	N-羥甲基丙烯醯胺(N-methylolacrylamid)	Sigma-Aldrich, Belgium
V-59	2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)，起始劑	可以商標名稱「VAZO V-59」商購自 Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Germany
乙酸乙酯	乙酸乙酯，溶劑	Sigma-Aldrich, Belgium
SA	硬脂醇，反應物	Sigma-Aldrich, Belgium
DBTDL	二丁基二月桂酸錫，催化劑	Sigma-Aldrich, Belgium

AOI	丙烯酸異氰酸乙酯	Showa Denko, Japan
MOI	甲基丙烯酸異氰酸乙酯	Showa Denko, Japan
MEKO	2-丁酮肟，封端劑(blocking agent)	Sigma-Aldrich, Belgium
Ethoquad C-12	四級銨化椰油基胺乙氧化物 (Quaternized coco amine ethoxylate)，乳化劑	可以商標名稱「Ethoquad C-12」商購自 Akzo Nobel, Stenungsund, Sweden
Tergitol TMN-6	非離子性乳化劑	Dow Chemical, Midland, MI
Tergitol 15-S-30	非離子性乳化劑	Dow Chemical, Midland, MI
Armocare VGH-70	酯基四級銨鹽(ester based quat)乳化劑，二棕櫚醯基乙基氯化二鎂 (dipalmitoylethyl dimonium chloride)	可商購自 AkzoNobel, Chicago, IL
異氰酸硬脂酯(SI)	異氰酸十八酯	Sigma-Aldrich, Belgium
HOEA	丙烯酸 2-羥基乙酯，單體	Sigma-Aldrich, Belgium
HOEMA	甲基丙烯酸 2-羥基乙酯，單體	Sigma-Aldrich, Belgium
HOBA	丙烯酸 4-羥基丁酯，單體	Sigma-Aldrich, Belgium
HOPA	丙烯酸 3-羥基丙酯，單體	Sigma-Aldrich, Belgium
TDI	2,4-甲苯二異氰酸酯	可以商標名稱「Desmodur T-100 TDI」商購自 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany
BI-HOEA	異氰酸丁酯及丙烯酸羥基乙酯之反應產物	
PES 微纖維	聚酯織物	Chyang Sheng Dyeing and Finishing Company Ltd., Taiwan
PA 微纖維	聚醯胺織物，6145 型	Sofinal NV, Belgium
Guerbet 32 醇	2-十四基十八醇	可以商標名稱「ISOFOL 32」商購自 Sasol, Germany
GMA	甲基丙烯酸縮水甘油酯，耐久性增強甲基丙烯酸酯	Sigma-Aldrich, Belgium

測試方法

噴灑評比(Spray Rating, SR)

【0091】 經處理之基材的噴灑評比係表示經處理之基材對於碰撞(impinges)經處理基材之水的動態撥斥性(dynamic repellency)的值。

撥斥性係藉由試驗方法第 22-1996 (Test Method 22-1996)來測量，該方法公開於 2001 美國紡織品化學家和染色學家協會技術手冊(2001 Technical Manual of the American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC))中，且以所測試基材之「噴灑評比(spray rating)」表述。該噴灑評比係藉由將 250 毫升(mL)的水由 15 公分(cm)之高度噴灑至基材上而獲得。使用 0 至 100 之量度，以目視對潤濕模式評比，其中 0 表示完全潤濕，而 100 表示完全無潤濕。噴灑評比係在最初及將織物洗滌 5、10、或 20 次（分別指定為 5L、10L、或 20L）之後量測。

【0092】 洗滌程序由以下組成：將經處理基材之 400 至 900 cm² 片材與壓載(ballast)樣本（1.9 公斤(kg)之 8 盎司織物）一起放置於洗衣機(Miele Novotronic T490)中。添加市售清潔劑（「Sapton」，可購自 Henkel, Germany，46 公克(g)）。將基材及壓載負荷在 40℃下使用短清洗循環來清洗，接著進行沖洗循環及離心。樣本在重複循環之間未經乾燥。在所需循環數之後，在乾燥之前在室溫下調節過夜，然後將紡織品樣本於 Miele T-356 滾筒乾燥機中，設定為「特乾(Extra dry)」進行乾燥。

經由「壓染(padding)」過程之處理程序

【0093】 在施加至紡織品之前，將 30%固體聚合物分散體用蒸餾水稀釋成 20 公克/公升之濃度。藉由使基材浸沒於處理分散體中並攪拌直到基材飽和，而將處理施加至紡織品基材上。然後使飽和基材穿

過壓染機/輥(padder/roller)以移除過量的分散體，並獲得一定百分比浸吸量(Wet Pick Up) (WPU) (100% WPU 表示在此過程之後，乾燥之前，基材吸收了 100%其自身重量的處理分散體)。將深灰色聚酯微纖維織物及灰色聚醯胺微纖維織物用這些浸漬浴處理（浸吸量參見表格）。對於實例 1 至 5 及比較實例 A 至 E，在施加處理溶液之後，將織物乾燥，且在 150°C 下持續 2 分鐘固化，並調節過夜。對織物進行「噴灑評比」試驗。針對實例 7 至 10，參見修改程序之「結果」。

實例

基於異氰酸硬脂酯的胺基甲酸酯丙烯酸酯單體之製備

【0094】 於 1 公升圓底 3 頸反應燒瓶中，將 295.5 公克(g)異氰酸硬脂酯（1 莫耳）與 116 g HOEA（丙烯酸 2-羥基乙酯）（1 莫耳）混合。在室溫下，獲得清透溶液。反應在添加 5 滴 DBTDL 之後快速開始，反應混合物之溫度自發地升高，且混合物中開始形成白色不溶解的材料。將溫度升至 80°C，且在 80°C 下使反應繼續 3 小時。在此期間之後，FTIR 光譜顯示所有 NCO 皆消失。藉由 NMR 確定最終材料之結構係 $C_{18}H_{37}NHC(O)OCH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ 。在室溫下，獲得硬的固體蠟狀材料，稱為「SI-HOEA」。

【0095】 利用相同的程序，使異氰酸硬脂酯與不同的羥基官能性之(甲基)丙烯酸酯反應：甲基丙烯酸 2-羥基乙酯（得到「SI-HEMA」）、丙烯酸 4-羥基丁酯（得到「SI-HOBA」）、丙烯酸 3-羥基丙酯（得到「SI-HOPA」）。

基於硬脂醇胺基甲酸酯丙烯酸酯單體之製備

【0096】 於 1 公升圓底 3 頸反應燒瓶中，將 270.5 g SA (1 莫耳) 與 174.2 g TDI (1 莫耳) 及 374 g 乙酸乙酯 (60%固體) 混合。將溫度提高至 40°C，混合物變得清透，發生自發地放熱至 50°C 的情況，並形成一些不溶解的材料。將產物混合物保持在 45°C 下過夜，而獲得部分不溶解的材料。隨後，添加 116.1 g 丙烯酸 2-羥乙酯 (1 莫耳) 及 3 滴 DBTDL。將溫度提高至回流溫度持續 6 小時。在此反應之後，FTIR 光譜顯示混合物中不存在 NCO。該材料將稱為「SA-TDI-HOEA」。

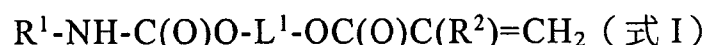
【0097】 於 1 公升圓底 3 頸反應燒瓶中，將 270.5 g SA (1 莫耳) 與 141.12 g AOI (1 莫耳) 混合。在約 60°C 下，獲得清透溶液，且添加 5 滴 DBTDL。反應混合物之溫度自發地提高。將溫度保持在 80°C，且在 80°C 下使反應繼續持續 3 小時。在此期間之後，FTIR 光譜顯示所有 NCO 皆消失。該單體將稱為「SA-AOI」。

【0098】 利用相同的程序，使 SA (硬脂醇) 與 MOI (甲基丙烯酸 2-異氰酸乙酯) 反應。此單體將稱為「SA-MOI」。

實例 1 至 5 及比較實例 A 至 E 製備胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯均聚物

【0099】 於玻璃瓶中，將 60 g 「SI-HOEA」與 90 g 乙酸乙酯及 0.25 g V-59 起始劑混合。將瓶子用氮氣吹掃、閉合、在 75°C 下放置於經預加熱耐洗試驗器(laundry-o-meter)中過夜。此在 75°C 下得到黏性

清透淡黃色聚合物溶液。隨後將此聚合物溶液藉由在 60℃ 下將其與水相混合而分散於水中，該水相由 154 g 去離子(DI)水、1.6 g Ethoquad C-12、3.6 g Tergitol TMN-6、及 1.8 g Tergitol 15-S-30 組成。將此預混物用「Branson Sonifier」在最大設定下超音波處理 6 分鐘。隨後，藉由真空蒸餾移除乙酸乙酯，以得到穩定的無溶劑分散體，將其用去離子水（DI-水）稀釋至 30% 固體。該材料稱為「聚 SI-HOEA」（EX1）。EX1 之材料係衍生自丙烯酸酯之聚合之化合物，其中該丙烯酸酯具有以下結構：



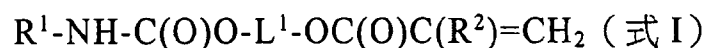
其中：

R^1 係具有 18 個碳原子之烴基；

R^2 係 H；且

L^1 係具有 2 個碳原子之伸烷基。

【0100】 經由 EX1 之相同乳化程序，由「SI-HOBA」（EX2）製得聚合物分散體。EX2 之材料係衍生自丙烯酸酯之聚合之化合物，其中該丙烯酸酯具有以下結構：



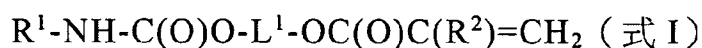
其中：

R^1 係具有 18 個碳原子之烴基；

R^2 係 H；以及

L¹ 係具有 4 個碳原子之伸烷基。

【0101】 經由 EX1 之相同乳化程序，由「SI-HOPA」(EX3)製得聚合物分散體。EX3 之材料係衍生自丙烯酸酯之聚合之化合物，其中該丙烯酸酯具有以下結構：



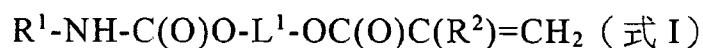
其中：

R¹ 係具有 18 個碳原子之烴基；

R² 係 H；以及

L¹ 係具有 3 個碳原子之伸烷基。

【0102】 經由 EX1 之相同乳化程序，由「SI-HOEMA」(EX4)製得聚合物分散體。EX4 之材料係衍生自丙烯酸酯之聚合之化合物，其中該丙烯酸酯具有以下結構：



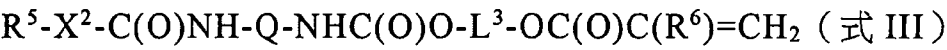
其中：

R¹ 係具有 18 個碳原子之烴基；

R² 係 CH₃；以及

L¹ 係具有 2 個碳原子之伸烷基。

【0103】 經由 EX1 之相同乳化程序，由「SA-TDI-HOEA」(EX5)製得聚合物分散體。EX5 之材料係衍生自丙烯酸酯之聚合之化合物，其中該丙烯酸酯具有以下結構：



其中：

- R⁵ 係具有 18 個碳原子之烴基；
- R⁶ 係 H；
- L³ 係具有 2 個碳原子之伸烷基；
- X² 係 O；以及
- Q 係 2,4-甲苯二異氰酸酯(TDI)殘基。

【0104】 經由相同的程序，由丙烯酸十八酯之寡聚物(CE A；ODA)、甲基丙烯酸十八酯之寡聚物(CE B；ODMA)、丙烯酸二十二酯之寡聚物(CE C；BA A)、甲基丙烯酸二十二酯之寡聚物(CE D；BMA)、及不具有長鏈烴之胺基甲酸酯丙烯酸酯之寡聚物(CE E，「BI-HOEA」)製成比較實例 A 至 E 之聚合物分散體。

【0105】 噴灑評比性能顯示於表 1 中。

表 1：噴灑評比均聚物

實例	PES (100% WPU)初始	PA (93% WPU)初始
EX1	100	100
EX2	90	100
EX3	80	100
EX4	80	100
EX5	100	100
CE A	0	0
CE B	0	0
CE C	0	0
CE D	0	0
CE E	0	0

【0106】 這些結果清楚地表明，由具有胺基甲酸酯基之(甲基)丙烯酸酯之聚合製成的聚合材料性能優於用不具有胺基甲酸酯基之(甲基)丙烯酸製成的材料 (CE A、B、C、及 D) 或用不具有短鏈烴基之具有胺基甲酸酯丙烯酸酯單體製成的材料 (CE E 使用具有作為烴基之丁基的「BI-HOEA」)。

實例 6：聚(SA-AOI)

合成 SA-AOI 胺基甲酸酯丙烯酸酯

【0107】 於 250-mL 三頸燒瓶中放置 54 g (0.2 mol) 硬脂醇 (SA)、28.2 g AOI (0.2 mol)、35 g 乙酸乙酯、及 1 滴 DBTDL。在氮氣氛圍下，在 84°C 下使混合物反應 5 小時。IR 表示出所有異氰酸酯基皆經反應，且形成了胺基甲酸酯丙烯酸酯。在 84°C 下獲得清透溶液 (「SA-AOI」)。

【0108】 使用相同程序，製備以下相關的胺基甲酸酯丙烯酸酯：「AOI-MEKO」，但使用 MEKO 而非硬脂醇；以及「AOI-Guerbet 32 醇」，該 AOI-Guerbet 32 醇係來自 AOI 與 Guerbet 32 醇之反應。

合成均聚物聚(SA-AOI)

【0109】 於配備有攪拌器、加熱包、冷卻器、及溫度計之 250-mL 三頸燒瓶中，放置 100 g 上文製備之「SA-AOI」胺基甲酸酯丙烯酸酯、100 g 乙酸乙酯、及 0.4 g VAZO-67。使用抽氣真空(aspirator vacuum)及氮氣壓力將混合物除氣 3 次。在氮氣氛圍下將混合物加熱

至 75°C 持續 6 小時，接著添加 0.1 g VAZO-67，且使反應繼續持續 16 小時。

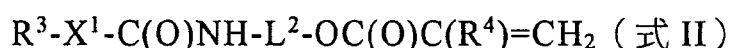
實例 7 至 10：合成均聚物及共聚物

實例 7：聚(SA-AOI/AOI-MEKO 90/10)

【0110】 於配備有攪拌器、加熱包、冷卻器、及溫度計之 250-mL 三頸燒瓶中，放置 90 g 上文製備之「SA-AOI」胺基甲酸酯丙烯酸酯、10 g 上文製備之「AOI-MEKO」胺基甲酸酯丙烯酸酯、100 g 乙酸乙酯、及 0.4 g VAZO-67。使用抽氣真空(aspirator vacuum)及氮氣壓力將混合物除氣 3 次。在氮氣氛圍下將混合物加熱至 75°C 持續 6 小時，接著添加 0.1 g VAZO-67，且使反應繼續持續 16 小時。

【0111】 實例 7 之材料係衍生自丙烯酸酯之共聚合的聚合化合物，其中：

1) 「SA-AOI」胺基甲酸酯丙烯酸酯具有以下結構：



其中：

R^3 係具有 18 個碳原子之烴基；

R^4 係 H；

L^2 係伸烷基 2 個碳原子；以及

X^1 係 O；

且 2)「AOI-MEKO」胺基甲酸酯丙烯酸酯係具有封端異氰酸酯基之耐久性增強丙烯酸酯。

實例 8：聚(SI-HOEA / AOI-MEKO 90 / 10)

【0112】 在實例 7 之程序中，所有 SA-AOI 胺基甲酸酯丙烯酸酯皆由 SI-HOEA 胺基甲酸酯丙烯酸酯置換。實例 8 之材料係衍生自丙烯酸酯之共聚合的聚合化合物，其中：

1)「SI-HOEA」胺基甲酸酯丙烯酸酯具有以下結構：



其中：

R^1 係具有 18 個碳原子之烴基；

R^2 係 H；以及

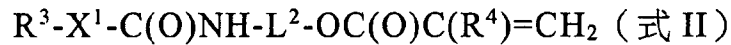
L^1 係具有 2 個碳原子之伸烷基。

且 2)「AOI-MEKO」胺基甲酸酯丙烯酸酯係具有封端異氰酸酯基之耐久性增強丙烯酸酯。

實例 9：聚(AOI-Guerbet 32/AOI-MEKO 90/10)

【0113】 實例 9 係使用製備實例 7 之合成程序而製備，但由 AOI-Guerbet 32 胺基甲酸酯丙烯酸酯置換 SA-AOI 胺基甲酸酯丙烯酸酯。EX9 之材料係衍生自丙烯酸酯之共聚合的聚合化合物，其中：

1)「AOI-Guerbet 32」胺基甲酸酯丙烯酸酯具有以下結構：



其中：

R^3 係具有 32 個碳原子之烴基；

R^4 係 H；

L^2 係伸烷基 2 個碳原子；以及

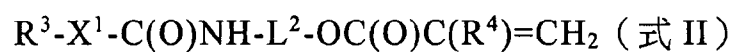
X^1 係 O；

且 2)「AOI-MEKO」胺基甲酸酯丙烯酸酯係具有封端異氰酸酯基之耐久性增強丙烯酸酯。

實例 10：聚(SA-AOI/GMA 90/10)

【0114】 實例 10 係使用製備實例 7 之程序而製備，但使用 GMA 耐久性增強丙烯酸酯而非 AOI-MEKO 胺基甲酸酯丙烯酸酯。EX10 之材料係衍生自丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之共聚合的聚合化合物，其中：

1) 丙烯酸酯具有以下結構：



其中：

R^3 係具有 18 個碳原子之烴基；

R^4 係 H；

L^2 係伸烷基 2 個碳原子；以及

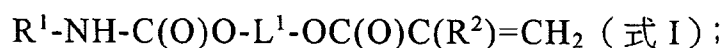
X^1 係 O；

且 2) 甲基丙烯酸酯耐久性增強丙烯酸酯係甲基丙烯酸縮水甘油酯。

實例 11：聚(SI-HOEA / VC12 / AOI-MEKO 70/20/10)

【0115】 實例 11 係使用製備實例 8 之合成程序來製備，但由 VC12 置換 20 重量%之 SI-HOEA。實例 11 之材料係衍生自丙烯酸酯之共聚合的聚合化合物，其中：

1) 「SI-HOEA」胺基甲酸酯丙烯酸酯具有以下結構：



其中：

R^1 係具有 18 個碳原子之烴基；

R^2 係 H；以及

L^1 係具有 2 個碳原子之伸烷基。

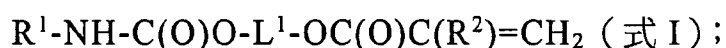
2) VC12 係乙烯基共單體，

且 3) 「AOI-MEKO」胺基甲酸酯丙烯酸酯係具有封端異氰酸酯基之耐久性增強丙烯酸酯。

實例 12：聚(SI-HOEA / NMAM 90/10)

【0116】 實例 12 係使用製備實例 8 之合成程序來製備，但用 N-經甲基丙烯醯胺(N-methylolacrylamid, NMAM)置換 AOI-MEKO。實例 12 之材料係衍生自丙烯酸酯之共聚合的聚合化合物，其中：

1) 「SI-HOEA」胺基甲酸酯丙烯酸酯具有以下結構：



其中：

R^1 係具有 18 個碳原子之烴基；

R^2 係 H；以及

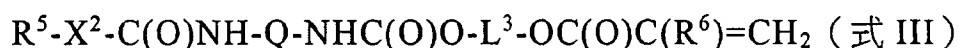
L^1 係具有 2 個碳原子之伸烷基

且 2) NMAM 係丙烯醯胺(acrylamid)共單體。

實例 13：聚(SA-TDI-HOEA / AOI-MEKO 90/10)

【0117】 實例 13 係使用製備實例 7 之合成程序來製備，但所有 SA-AOI 胺基甲酸酯丙烯酸酯係經 SA-TDI-HOEA 胺基甲酸酯丙烯酸酯置換。實例 13 之材料係衍生自丙烯酸酯之共聚合的聚合化合物，其中：

1) 「SA-TDI-HOEA」胺基甲酸酯丙烯酸酯具有以下結構：



其中：

R^5 係具有 18 個碳原子之烴基；

R^6 係 H；

L^3 係具有 2 個碳原子之伸烷基；

X^2 係 O；以及

Q 係 2,4-甲苯二異氰酸酯(TDI)殘基。

且 2)「AOI-MEKO」胺基甲酸酯丙烯酸酯係具有封端異氰酸酯基之耐久性增強丙烯酸酯。

均聚物及共聚物之乳化程序

【0118】 於配備有攪拌器、加熱包、溫度計、及冷卻器之 1000-mL 三頸燒瓶中，放置 200 g 上文製備之均聚物及共聚物之 50%固體反應混合物（於乙酸乙酯中）。將混合物加熱至 70°C 且混合直至獲得於乙酸乙酯中之清透溶液。

【0119】 於 1000-mL 燒杯中放置 3 g Tergitol 15-S-30、6 g Tergitol TMN-6、3.7 g Armocare VGH-70（70%固體）、及 400 g DI-水。亦將此混合物加熱至約 70°C，且隨後在劇烈攪拌下添加至上文提及之於 1000 mL 三頸燒瓶中之有機溶液中。在 70°C 下獲得預乳液。在 300 巴壓力下將此預乳液通過預加熱之 2-步 Manton-Gaulin 均質機 3 次。在約 45°C 至 50°C 之溫度及約 20 至 30 mm Hg 之真空度下將溶劑汽提出來。得到於水中約 20%固體之穩定分散體。所有材料皆使用此一般程序而乳化。

結果

【0120】 所使用的紡織品織物：浸吸量 76.4%之聚酯 PES 微纖維織物及浸吸量 74.9%之聚醯胺 PA 微纖維織物。施加係藉由使用含有 0.1%乙酸及 1%異丙醇之水性處理浴壓染施加。添加水準係 0.6%在織

物上之固體(SOF)及 1% SOF。固化係在 175℃下進行 2 分鐘。織物之撥水性係藉由先前所指明之「噴灑評比(SR)」試驗而測試。

【0121】 織物係在 40℃下使用市售 Miele 洗衣機且使用標準清潔劑洗滌 10 次或 20 次。在最後一個循環之後，織物經乾燥 24 小時且在 180℃下熨燙(IR) 3 秒；隨後再次判定 SR 值。

【0122】 處理及試驗之結果總結於表 3 中。添加水準係 0.6% SOF，在 175℃下固化 2 分鐘。

表 3：噴灑評比共聚物（0.6%在織物上之固體(solids on fabric, SOF)）

實例	初始，SR (PES)	初始， SR (PA)	10L-SR (PES)	10L-SR (PA)	20L-SR (PES)	20L-SR (PA)
6	100	100	70	50	50	50
7	100	100	80	70	70	50
8	100	90	80	70	50	50
9	90	80	50	50	0	0
10	100	90	70	50	0	0
11	100	100	80	80	70	70
12	100	100	80	70	80	70
13	100	100	85	80	80	70

【0123】 本文中所引用之專利、專利文件及公開文獻的完整揭露係以引用方式全文併入本文中，猶如各上述文獻係個別併入。本揭露中的各種修改與變更對於所屬技術領域中具有通常知識者將為顯而易見且不悖離本揭露之範圍與精神。應理解，本揭露不意欲受到本文所提出之說明性實施例及實例過度地限制，且此等實例及實施例僅係以舉例方式呈現，其中本揭露之範疇僅意欲由本文提出如下之申請專利範圍所限制。

【符號說明】

I684692

發明摘要

※ 申請案號：105104336

※ 申請日：

105年2月15日

※IPC 分類：D06M 15/267 (2006.01)

D06M 15/263 (2006.01)

【發明名稱】 用於使用包括含異氰酸酯衍生(甲基)丙烯酸酯之聚合化合物之無氟組成物處理纖維基材之方法

METHODS FOR TREATING FIBROUS SUBSTRATES
USING FLUORINE-FREE COMPOSITIONS
INCLUDING ISOCYANATE-DERIVED
(METH)ACRYLATE-CONTAINING POLYMERIC
COMPOUNDS

【中文】

一種處理纖維基材之方法，該方法包括以足以使該纖維基材係撥水的之量施加無氟處理組成物，其中該處理組成物包括一或多種聚合化合物，該一或多種聚合化合物係衍生自至少一種包含至少一個異氰酸酯衍生基及至少一個具有至少 16 個碳原子之烴基之(甲基)丙烯酸酯單體的聚合。

【英文】

A method of treating a fibrous substrate, the method including applying a fluorine-free treating composition in an amount sufficient to make the fibrous substrate water repellent, wherein the treating composition includes one or more polymeric compounds derived from the polymerization of at least one (meth)acrylate monomer comprising

at least one isocyanate-derived group and at least one hydrocarbon group having at least 16 carbon atoms.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

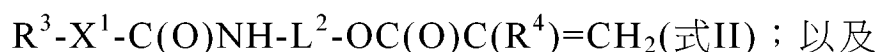
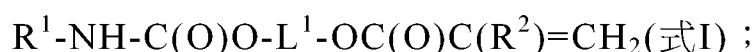
【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種處理纖維基材之方法，該方法包含以足以使該纖維基材具有依據噴灑評比試驗至少80之最小初始噴灑評比的撥水性之量施加無氟處理組成物，其中該處理組成物包含：
一或多種聚合化合物，其係衍生自至少一種包含至少一個異氰酸酯衍生基及至少一個具有至少16個碳原子之烴基之(甲基)丙烯酸酯單體的聚合；
其中足以使該纖維基材具有撥水性之量為至少0.1 wt-%在織物上之固體(solids on fabric)。
2. 如請求項1之方法，其中該一或多種聚合化合物係得自至少一種包含至少一個異氰酸酯衍生基及至少一個具有自16至60個碳原子之烴基之(甲基)丙烯酸酯單體的聚合。
3. 如請求項1之方法，其中至少70重量%之該一或多種聚合化合物係得自包含至少一個異氰酸酯衍生基及至少一個具有自16至60個碳原子之烴基之一(甲基)丙烯酸酯單體的聚合。
4. 如請求項1之方法，其中該處理組成物包含一或多種聚合化合物，該一或多種聚合化合物係衍生自至少一種具有下列式中之至少一者之(甲基)丙烯酸酯單體的聚合：



其中：

R^1 、 R^3 、及 R^5 獨立地係具有至少16個碳原子之烴基；

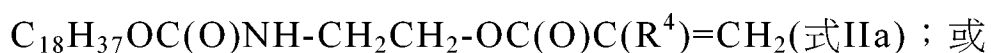
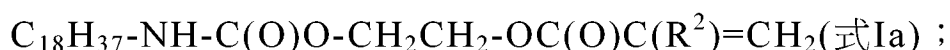
R^2 、 R^4 、及 R^6 獨立地係H或 CH_3 ；

L^1 、 L^2 、及 L^3 獨立地係具有2至10個碳原子之支鏈或直鏈伸烷基、一伸芳基、或其組合；

X^1 及 X^2 獨立地係O、S、-NH、或-N(R^7)，其中 R^7 係具有1至20個碳原子之烴基；且

Q係異氰酸酯殘基。

5. 如請求項1之方法，其中存在於該(甲基)丙烯酸酯單體中之該異氰酸酯衍生基係胺基甲酸酯基或脲基。
6. 如請求項1之方法，其中該一或多種聚合化合物平均具有至少一種包含至少一個異氰酸酯衍生基及至少一個具有自16至60個碳原子之烴基之(甲基)丙烯酸酯單體之至少10個重複單元。
7. 如請求項1之方法，其中用於製造該一或多種聚合化合物之反應混合物額外地包括耐久性增強(甲基)丙烯酸酯。
8. 如請求項1之方法，其中該組成物係水性分散體，其可選地包含一或多種選自以下之添加劑：界面活性劑、聚結溶劑、防凍溶劑、乳化劑、或針對一或多種微生物之穩定劑。
9. 如請求項1之方法，其中該纖維基材係選自紡織品、皮革、地毯、紙、及非織物之群組。
10. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該處理組成物包含：
一或多種聚合化合物，其係衍生自至少一種具有下列式中之至少一者之(甲基)丙烯酸酯的聚合：



$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{C}_7\text{H}_6-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{R}^6)=\text{CH}_2$ (式 IIIa) ;

其中 R^2 、 R^4 、及 R^6 獨立地係H或 CH_3 ;

其中足以使該纖維基材具有撥水性之量為至少0.1 wt-%在織物上之固體(solids on fabric)。

11. 如請求項10之方法，其中該一或多種聚合化合物平均具有該至少一種(甲基)丙烯酸酯之至少10個重複單元。
12. 如請求項10之方法，其中用於製造該一或多種聚合化合物之反應混合物額外地包括耐久性增強(甲基)丙烯酸酯。
13. 如請求項10之方法，其中該組成物係水性分散體，其可選地包含一或多種選自以下之添加劑：界面活性劑、聚結溶劑、防凍溶劑、乳化劑、或針對一或多種微生物之穩定劑。
14. 如請求項10之方法，其中該纖維基材係選自紡織品、皮革、地毯、紙、及非織物之群組。
15. 一種纖維基材，其係藉由如請求項1至14中任一項之方法處理。