



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101437862 B

(45) 授权公告日 2012.07.18

(21) 申请号 200780016654.1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2007.05.08

C08G 18/28 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08G 18/78 (2006.01)

11/429,813 2006.05.08 US

C08G 18/12 (2006.01)

D06M 15/576 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C11D 3/37 (2006.01)

2008.11.07

C07C 275/62 (2006.01)

(86) PCT申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/US2007/011084 2007.05.08

CN 1157430 C, 2004.07.14,

(87) PCT申请的公布数据

US 5827919 A, 1998.10.27,

W02007/133531 EN 2007.11.22

CN 1568386 A, 2005.01.19,

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

US 5580645 A, 1996.12.03,

地址 美国特拉华州

US 5509939 A, 1996.04.23,

US 5481027 A, 1996.01.02,

(72) 发明人 Y·王 T·E·霍普金斯

审查员 陈辉

J·G·弗兰基纳

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 段晓玲 李炳爱

权利要求书 2 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

亲水性污迹释放剂

(57) 摘要

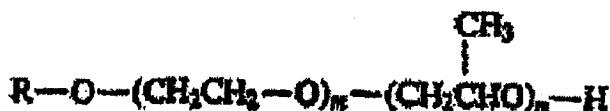
本发明公开了包含至少一种含脲键合的烷氧基聚氧化烯氟代氨基甲酸酯的自乳化或自分散水溶液或分散体的组合物,其中所述烷氧基聚氧化烯氟代氨基甲酸酯通过使 (a) 至少一种每分子含有至少三个异氰酸酯基团的聚异氰酸酯, (b) 至少一种每分子含有至少三个异氰酸酯基团的聚异氰酸酯, (b) 至少一种通式 $F(CF_2)_aCH_2CH_2OH$ 的含氟化学试剂,其中 a 为 4、6 或 8 或其混合物,条件是 a 最多有 50% 为 8, 以及 (c) 至少一种每分子含单一官能团的亲水水能溶剂化的试剂,其中该官能团具有至少一个反应性 Zerewitinoff 氢原子,所述亲水,及随后与 (d) 水接触来制备,所述聚异氰酸酯和所述试剂 (b) 和 (c) 的当量重量满足所述试剂与 55% -95% 的所述异氰酸酯基团反应,而水与所有剩余的异氰酸酯基团反应,所述组合物向用其处理的基材赋予了持久的亲水性和污迹释放性。

CN 101437862 B

1. 向纤维基材赋予表面性质的体系,其采用了包含至少一种含脲键合的烷氧基聚氧化烯氟代氨基甲酸酯的自乳化或自分散水溶液或分散体的组合物,其中所述烷氧基聚氧化烯氟代氨基甲酸酯通过使 (a) 至少一种每分子含有至少三个异氰酸酯基团的聚异氰酸酯, (b) 至少一种每分子含单一官能团的含氟化学试剂,该官能团具有至少一个反应性 Zerewitinoff 氢原子和至少两个 C 原子,其中每一碳原子含有至少两个 F 原子, (c) 至少一种每分子含单一官能团的亲水水能溶剂化的试剂,其中该官能团具有至少一个反应性 Zerewitinoff 氢原子,及随后与 (d) 水接触来制备,所述聚异氰酸酯和所述试剂 (b) 和 (c) 的当量重量满足所述试剂与 55% -95% 的所述异氰酸酯基团反应,而水与所有剩余的异氰酸酯基团反应,其中改进为使用通式为 $F(CF_2)_aCH_2CH_2OH$ 的含氟化学试剂,其中 a 为 4、6 或 8 或它们的混合物,条件是 a 最多有 50% 为 8,来向用其处理的基材赋予持久的亲水性和持久的污迹释放性。

2. 根据权利要求 1 所述的体系,其中所述含氟化学试剂是通式 $F(CF_2)_aCH_2CH_2OH$ 的全氟烷基乙醇,其中 a 为 4 或 6,或者 a 主要为 4 或 6 的混合的通式 $F(CF_2)_aCH_2CH_2OH$ 的全氟烷基乙醇混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的体系,其中所述亲水水能溶剂化的试剂 (c) 为至少一种具有如下通式的氧化乙烯或氧化乙烯 / 氧化丙烯衍生的聚合物:



其中 R 为含有最多 6 个脂肪族或脂环族碳原子的一价烃基; m 和 n 分别是重复氧化乙烯和氧化丙烯基团的平均数;且 m 为正整数,而 n 为正整数或零。

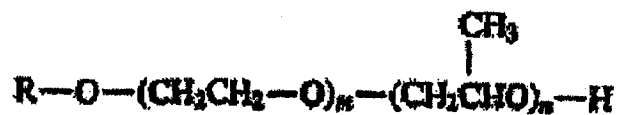
4. 根据权利要求 1 所述的体系,其中所述亲水水能溶剂化的试剂 (c) 是平均分子量 350-2000 的甲氧基聚乙二醇或其混合物。

5. 根据权利要求 1 所述的体系,其中当亲水水能溶剂化的试剂 (c) 的分子量为 550 或更低时,含氟化学试剂 (b) 对亲水水能溶剂化的试剂 (c) 的比率 x : y 满足当 y 为 1 时 x 最大为 2。

6. 根据权利要求 1 所述的体系,其中当亲水水能溶剂化的试剂 (c) 的分子量为 750 或更低时,含氟化学试剂 (b) 对亲水水能溶剂化的试剂 (c) 的比率 x : y 满足当 y 为 1 时 x 最大为 3。

7. 向纤维基材赋予持久的亲水性和持久的污迹释放性的方法,包括使所述基材与至少一种含脲键合的烷氧基聚氧化烯氟代氨基甲酸酯的自乳化或自分散水溶液或分散体的组合物接触,其中所述烷氧基聚氧化烯氟代氨基甲酸酯通过使 (a) 至少一种每分子含有至少三个异氰酸酯基团的聚异氰酸酯, (b) 至少一种通式 $F(CF_2)_aCH_2CH_2OH$ 的含氟化学试剂,其中 a 为 4、6 或 8 或其混合物,条件是 a 最多有 50% 为 8,以及 (c) 至少一种每分子含单一官能团的亲水水能溶剂化的试剂,其中该官能团具有至少一个反应性 Zerewitinoff 氢原子,及随后与 (d) 水接触来制备,所述聚异氰酸酯和所述试剂 (b) 和 (c) 的当量重量满足所述试剂与 55% -95% 的所述异氰酸酯基团反应,而水与所有剩余的异氰酸酯基团反应。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述亲水水能溶剂化的试剂 (c) 为至少一种具有如下通式的氧化乙烯或氧化乙烯 / 氧化丙烯衍生的聚合物:



其中 R 为含有最多 6 个脂肪族或脂环族碳原子的一价烃基 ;m 和 n 分别是重复氧化乙炔和氧化丙烯基团的平均数 ;且 m 为正整数,而 n 为正整数或零。

9. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述亲水水能溶剂化的试剂 (c) 是平均分子量 350-2000 的甲氧基聚乙二醇或其混合物。

10. 用权利要求 1 所述的组合物处理的纤维基材。

亲水性污迹释放剂

技术领域

[0001] 本发明涉及包含含氟化学试剂的水性组合物,该含氟试剂可用作处理剂以向纤维材料提供亲水性和污迹释放 (stain release)。

背景技术

[0002] 经常对织物和其他纤维基材 (substrate) 进行化学处理,以提供特定的表面性质,如斥水性 (repellency)、耐污性 (stain resistance)、防污性 (soil resistance) 等等。也常常应用各种改性添加剂或涂饰剂如软化剂、硬化剂、润滑剂和其他公知的添加剂来提供适合的市售基材,例如具有所需表面性质的纺织品或地毯。这些改性通常提高了所述基材的亲油性,从而显著提高了其接纳油性污迹的倾向,并降低了其在洗烫过程中释放这类污迹的能力。虽然,耐污性帮助抑制了初始对基材的沾污,但是一旦沾污后,重要的是该基材具有良好的污迹释放性,以除去该污迹。因此,降低污迹释放性是不希望的。

[0003] 因此,这类基材需要用亲水性材料同时处理,以帮助降低其亲油性并促进洗烫过程中的污迹释放。这类称为污迹或污垢释放剂的材料例子包括羧甲基纤维素、聚丙烯酸或基于含氟化合物的体系。美国专利 5,509,939 公开了给基材赋予斥油、水和污迹性质以及污垢释放性的方法,包括对基材应用含脲键合的烷氧基聚氧化烯氟代氨基甲酸酯,该酯通过使 (a) 至少一种含有至少三个异氰酸酯基团的聚异氰酸酯,与 (b) 至少一种含有一个官能团的含氟化学试剂,该官能团具有至少一个 H 和至少两个 C 原子,其中每一碳原子含有至少两个 F 原子, (c) 至少一种含有单一官能团的亲水水能溶剂化的 (water-solvatable) 试剂,其中该官能团具有至少一个活性 H, (d) 至少一种含有一个活性 H 的试剂,且该试剂与异氰酸酯基团反应产生对纤维基材暂不具备化学反应性的官能性,以及 (e) 随后与水反应来制备,反应物 (b)、(c) 和 (d) 与 55% -95% 的所述异氰酸酯基团反应,而水与余者反应。优选地,所述含氟化学试剂是通式 $F(CF_2)_aCH_2CH_2OH$ 的全氟烷基乙醇混合物,其中 a 选自主要为 6、8 和 10 的混合物,或选自主要为 8、10 和 12 的混合物。

[0004] 近年来,对于比之前提供的更高的亲水污迹释放特性的需求不断增长。具有更高的亲水性是有利的,原因是由于具有增强的可润湿性,导致所处理的基材更易于清洁。更高亲水性还通过吸水 (wicking) 提供了更好的总体水分控制,这对于防护和运动服装中使用的纺织品而言是有利的。通常通过重新配制公知的处理组合物,从而使用更大量的表面活性剂或润湿剂来满足这种需求。然而,已经发现这种配方变化导致在家庭机洗过程中,沾染污垢或污垢再沉积到纺织品上。因此,需要能提供更高的亲水性而无需向组合物中加入大量表面活性剂或润湿剂的污迹释放剂。本发明提供了这种试剂,以向所述处理的基材提供亲水性和污迹释放性。

发明内容

[0005] 本发明包括用于向基材赋予持久的亲水性和持久的污迹释放性的改进体系。在给纤维基材赋予表面性质的体系中采用了包含至少一种含脲键合 (linkage) 的烷氧基聚氧

化烯氟代氨基甲酸酯的可自乳化或可自分散水溶液或分散体的组合物,其中所述氟代氨基甲酸酯通过使 (a) 至少一种每分子含有至少三个异氰酸酯基团的聚异氰酸酯, (b) 至少一种每分子含单一官能团的含氟化学试剂,该官能团具有至少一个反应性 Zerewitinoff 氢原子和至少两个 C 原子,其中每一碳原子含有至少两个 F 原子,和 (c) 至少一种每分子含单一官能团的亲水水能溶剂化的试剂,其中该官能团具有至少一个反应性 Zerewitinoff 氢原子,所述亲水,及随后与 (d) 水接触来制备,所述聚异氰酸酯和所述试剂 (b) 和 (c) 的当量重量满足所述试剂与 55% -95% 的所述异氰酸酯基团反应,而水与所有剩余的异氰酸酯基团反应,其中所述改进包括使用通式为 $F(CF_2)_aCH_2CH_2OH$ 的含氟化学试剂,其中 a 为 4、6 或 8 或它们的混合物,条件是 a 最多有 50% 为 8,来向用其处理的基材赋予持久的亲水性和持久的污迹释放性。

[0006] 本发明还包括向纤维基材赋予持久的亲水性和持久的污迹释放性的方法,包括将所述基材与上述组合物接触。本发明还包括用于上述组合物处理的基材。

具体实施方式

[0007] 商标在本文中用大写表示。

[0008] 本发明包括用在纤维基材上的组合物,其向用该组合物处理的基材提供高水平的持久亲水性和持久的污迹释放性。本发明组合物包含碳原子数选自 4、6 或 8 或其混合,主要为 4 和 6 的全氟烷基乙基 (perfluoroalkylethyl)。优选含 8 个碳原子的全氟烷基乙基低于该全氟烷基乙基混合物的约 50%。

[0009] 本发明组合物包含通过如下成分的反应制备的化合物:

[0010] (1) 至少一种每分子包含至少三个异氰酸酯 (NCO) 基团的聚异氰酸酯,与 (2) 至少一种每分子包含单一官能团的含氟化学试剂,该官能团具有至少一个 Zerewitinoff 反应性氢原子和 2-8 个碳原子,其中每一碳原子具有至少两个氟原子,以及 (3) 至少一种每分子含有单一官能团的亲水水能溶剂化的试剂,该官能团具有至少一个 Zerewitinoff 反应性氢原子,以及随后 (4) 水。

[0011] Zerewitinoff 反应性氢原子如 Zerewitinov 在 *Berichte*, 40, 2023 (1907) 中所定义的。在 Zerewitinoff 等中,含活性氢的有机化合物 [-OH、-COOH、-NH 等] 与 CH_3Mg 卤化物反应以释放 CH_4 ,通过检测其体积得到该化合物的活性氢含量的定量评估值。当在寒冷条件下反应时,伯胺得到 1 摩尔的 CH_4 ,而加热条件下通常为 2 摩尔 [*Organic Chemistry* (有机化合物), Paul Karrer 著, Elsevier 出版的英文版, 1938, 135 页]。为了本发明目的,假定伯胺提供一个如 Zerewitinoff 等定义的活性氢。

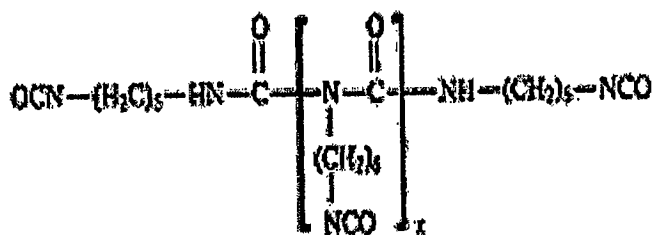
[0012] 特别是,所述含氟化学试剂 (2) 具有通式 $F(CF_2)_aCH_2CH_2OH$,其中 a 为 4、6 或 8,或其混合,条件是 a 最多有 50% 为 8。已经发现,在本发明组合物的制备中使用这类含氟化学试剂得到的组合物,与使用具有主要含 6-14 个碳原子的更长链的全氟烷基乙基的含氟化学试剂相比,能为用其处理的基材提供更优良的亲水性和污迹释放性。

[0013] 用于制备本发明组合物的反应在有机溶剂中进行,该有机溶剂对加入的反应物是化学惰性的,且随后被去除并用水替代,以得到流动的、不含有机溶剂且稳定的水性分散体形式的含氟化合物或其混合物。

[0014] 任何具有三个或更多个异氰酸酯基团的聚异氰酸酯或聚异氰酸酯的混合物均适

合用作本发明的第一反应物。例如,可以使用具有如下通式的己二异氰酸酯均聚物:

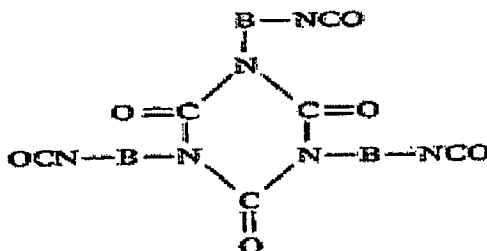
[0015]



[0016] 其中

[0017] x 是大于或等于 1 的整数,优选介于 1 到 8。由于其可通过商业获得,这类己二异氰酸酯均聚物的混合物对于本发明目的而言是优选的。如下通式:

[0018]



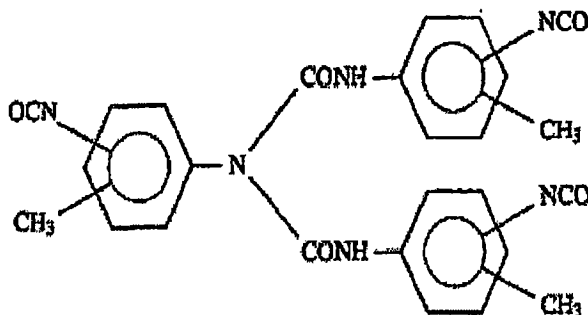
[0019] 所示的烃二异氰酸酯 - 衍生的异氰酸酯三聚体也适用于本发明。

[0020] 其中

[0021] B 是二价烃基,优选脂肪族、脂环族、芳香族或芳基脂肪族。例如, B 可以是 1,6- 亚己基 (DESMODUR N-3300, Bayer Corporation, Pittsburgh, PA)、甲苯或亚环己基 (Polyisocyanate IPDI Adduct T1890/100, Hüls)。

[0022] 其他适用于本发明目的的聚异氰酸酯类是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)-丙烷反应得到那些聚异氰酸酯。可用于本发明目的的聚异氰酸酯的其他例子是甲苯二异氰酸酯的异氰酸酯三聚体和 3- 异氰酸根合甲基-3,4,4- 三甲基环己基异氰酸酯的异氰酸酯三聚体,还有次甲基-三-(苯基异氰酸酯)。具有如下结构:

[0023]



[0024] 的聚异氰酸酯也适用于本发明的目的。

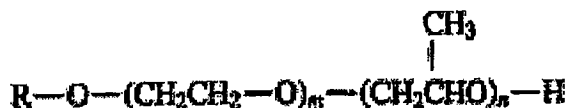
[0025] 众多含氟化学试剂或其混合物均可作为所述第二反应物用于所述含氟化学成分,只要每分子含有单一官能团,该官能团具有一个或多个如上所定义的反应性氢原子,和 2 到约 8 个碳原子,且每个碳原子含有至少两个氟原子。然而,由于最终产物的氟含量部分取决于所述含氟化学试剂本身的氟含量以及产物中引入的含氟化学部分 (moiety) 的数量;

因此所述含氟化学试剂或其混合物含有超过两个氟饱和的碳原子是有效地。优选的含氟化学试剂 (2) 是式 $F(CF_2)_aCH_2CH_2OH$ 的全氟烷基乙醇, 其中 a 为 4、6 或 8, 或其混合物。优选 a 主要为 4 和 / 或 6, 或其混合。当 a 为 8 时, 优选其占所述全氟烷基乙醇混合物的 50% 或更少。当与 a 主要范围为 6-14 的上述通式所示全氟烷基乙醇混合物形式的含氟化学试剂相比时, 发现更短链长度的全氟烷基乙基基团为用其处理的基材提供了更高的亲水性和更持久的污迹释放性。

[0026] 大量和不同亲水水能溶剂化的材料均可用作本发明产物制备中的第三反应物。然而, 为了制备本发明的含氟化合物, 需要所述水能溶剂化的亲水材料每分子含有单一官能团, 该官能团具有至少一个 Zerewitinoff 活性氢原子。所得含氟化学产物是稳定的水性分散体, 并且与商用织物精制浴 (finish bath) 制剂相容。

[0027] 在一个优选的实施方案中, 所述亲水水能溶剂化的成分 (3) 为至少一种具有如下通式的氧化乙烯 (ethylene oxide) (EO) 或氧化乙烯 / 氧化丙烯 (propylene oxide) (PO) 衍生的聚合物:

[0028]



[0029] 其中

[0030] R 为含有不超过 6 个脂肪族或脂环族碳原子的一价烃基; m 和 n 分别是重复氧化乙烯 (EO) 和氧化丙烯 (PO) 基团的平均数; 条件是 m 总是正整数, 而 n 是正整数或零 (后者指 EO 均聚物)。更优选地, 所述亲水水能溶剂化的成分 (3) 是商业销售的平均分子量大于等于约 200 的甲氧基聚乙二醇 (MPEG) 或其混合物, 且最优选平均分子量为 350-2000。同样是商业销售的且适用于制备本发明的多氟有机化合物的是含有等量 (重量) 的氧化乙烯 (oxyethylene) 和氧化丙烯 (oxypropylene) 基团且平均分子量大于约 1000 的丁氧基聚氧化烯 (Union Carbide Corp. 50-HB 系列 UCON 流体和润滑剂)。为了获得最佳性能, 当组分 (c) 的分子量为约 550 或更低时, 本发明组合物的含氟化学成分 (b) 对水能溶剂化的成分 (c) 的摩尔比为 x:y, 从而当 y 为 1 时, x 最大为约 2。该摩尔比满足当组分 (c) 的分子量为约 750 时, 当 y 为 1 时, 则 x 最大为约 3。对于更高分子量的成分 (c), 可采用更高的成分 (b) 对成分 (c) 的摩尔比, 例如当 y 为 1 时, x 为 10 或更高。对于具有非常高分子量的成分 (c), 在反应过程中可能有发生胶凝的倾向。然而, 这可以容易地通过使用非常高分子量和低分子量的成分 (c) 的混合物来避免。

[0031] 水与残余异氰酸酯基的反应有效提高了所得产物混合物的平均分子量, 以及每一产物部分具有含氟化学、亲水 / 水能溶剂化的性质的可能性。本发明的含氟化学组合物通过使: (1) 至少一种每分子具有至少三个 NCO 基团的聚异氰酸酯或聚异氰酸酯的混合物, 与化学计量不足的 (2) 至少一种每分子含有 (a) 具有一个或多个反应性 Zerewitinoff 氢原子和 (b) 至少两个碳原子且每一碳原子含有至少两个氟原子的单一官能团的含氟化合物, (3) 至少一种每分子含有单一官能团, 该官能团具有至少一个反应性 Zerewitinoff 氢原子的亲水水能溶剂化的化合物, 以及随后与 (4) 水反应来制备。

[0032] 在一实施方案中, 本发明的含氟化学组合物通过 DESMODURN-100、DESMODURN-3200 或 DESMODURN-3300 或其混合物, 与化学计量不足的含有一个官能团的全氟烷基化

合物,甲氧基聚乙二醇,以及随后与水进行连续催化反应制得。DESMODUR N-100 和 DESMODUR N-3200 是从 Bayer Corporation, Pittsburgh, PA 购得的己二异氰酸酯均聚物。均可预测地通过美国专利 3,124,605 中所述的方法制备,并且可预测得到单、双、三、四或更高级衍生物的混合物。

[0033]	常规性质	平均当量重量	NCO 含量%
[0034]	DESMODUR N-100	191	22.0
[0035]	DESMODUR N-3200	181	23.2

[0036] DESMODUR N-100 通常的 NCO 含量接近 SRI International Report (Isocyanates No. 1D, 1983 年 7 月, 279 页) 对具有以下组成的己二异氰酸酯均聚物所列举的数值:

[0037]	产物组成	Wt%
[0038]	二异氰酸酯	0.1
[0039]	一缩二脲	44.5
[0040]	二缩二脲	17.4
[0041]	三缩二脲	9.5
[0042]	四缩二脲	5.4
[0043]	更高分子量的衍生物	23.1
[0044]	NCO 含量	21.8

[0045] 本发明的含氟化学组合物通常通过首先向反应容器中加入聚异氰酸酯 (1)、含氟化学成分 (2)、亲水水能溶剂化的化合物 (3) 和诸如甲基异丁基酮 (MIBK) 的无水有机溶剂来制备。

[0046] 试剂的添加顺序并不关键。加入的聚异氰酸酯和其他反应物的比重取决于它们的当量重量以及反应容器的工作容量,并且将其调整至使所加入的所有 Zerewitinoff 活性氢与介于所加入 NCO 基团总量的约 55% 到约 95% 的所需量的 NCO 基团反应。干燥溶剂的重量通常为总加入料重量的 15-30%。对加入料进行搅拌,并将温度调节至 40° -70°C。加入催化剂,通常是 Tyzor TPT (来自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE) 本身或其在有机溶剂中的溶液,来促进在后的反应,加入量取决于所述加入料,但通常较小,例如每 10,000 份聚异氰酸酯 1-2 份。在发生放热后,将混合物在约 95°C 搅拌 2-20 小时,优选从添加催化剂时起 2-4 小时。反应混合物用溶剂稀释到固含量为约 70%,用足量的水处理以与残余的 NCO 基团反应,并在 60° -95°C 搅拌直到反应检测对异氰酸酯为阴性 (通常 1-24 小时)。所得产物可以贮存,和 / 或制备后即使用,或进一步溶剂稀释后使用。优选将其转化为不含有有机溶剂的水性分散体。

[0047] 使用化学计量过量的聚异氰酸酯确保了氟化和未氟化有机化合物完全反应;其与水的后续反应偶合提供了本发明的产物,该产物与现有技术的产物相比,特别是用于处理可洗涤织物时,具有改善的性质。此外,本发明的这些方面消除了对去除任何未反应有机化合物的任何需求。因此,提供了显著的加工优点;其还提供了更高的产物纯度和均一性。

[0048] 在以下实施例中,含有至少三个 NCO 基团的聚异氰酸酯与化学计量不足的含氟化学试剂,以及亲水水能溶剂化的试剂反应。后续的水与残余 NCO 基团的反应得到本发明的脲基连接的产物。

[0049] 水通过两种途径中的任一种反应,充当双功能 Zerewitinoff 活性氢化合物。采用

相对于残余 NCO 基团数量加入的活性氢原子数量（即比率）能更方便地描述在第二阶段反应序列中向合成混合物中加入的水量。为了满足任一途径的化学计量，所需水的理论比率为至少 1:1。

[0050] 本发明组合物还可任选包含额外的诸如处理剂或精制剂的成分以获得额外的表面效果，或者通常与酯类试剂或精制剂一起使用的添加剂。这类额外的成分包括提供诸如免烫、便于熨烫、缩水控制、防皱、耐久压、湿度控制、柔软、韧性、防滑、抗静电、抗磨、防起球、防污、污迹释放、抗污、污垢释放、疏水、防油、气味控制、抗菌、防晒的表面效果和类似效果的化合物或组合物。可将一种或多种这类处理剂或精制剂与所述掺混的组合物组合，并用于纤维基材。也可使用通常与这类处理剂或精制剂一起使用的其他添加剂，例如表面活性剂、pH 调节剂、交联剂、润湿剂、蜡补充剂 (wax extenders)，以及其他本领域技术人员公知的添加剂。此外，可任选包含补充剂组合物和封端异氰酸酯，以获得多种优点。

[0051] 本发明还包括向纤维基材赋予持久的亲水性和持久的污迹释放性的方法，包括使所述基材接触本发明的上述组合物。可通过各种惯用方法将本发明组合物应用到适合的基材上。对于可洗涤服饰织物的应用，本发明的化合物可通过例如刷、浸渍、喷、浸轧 (padding)、辊涂、发泡等方式，以水性分散体或有机溶剂溶液的形式应用。如上所述，本发明组合物可单独应用到所述基材，或者与其他纺织品或含氟精制剂、加工助剂、润滑剂、抗静电剂等等结合应用。所述化合物也可与具有油 / 水排斥性和污垢释放性的其他试剂掺混，并应用于纤维或织物。它们可应用于染色的或未染色的纤维基材。

[0052] 本发明还包括用本发明的上述组合物处理过的，或者根据本发明的上述方法处理过的基材。适合于应用本发明组合物的基材是纤维基材。这些基材包括纤维、纱线、织物、丝线、纺织品和其他纤维基材。这类基材可来自天然、改性天然或合成聚合材料，或来自这些其他纤维材料与其他多孔材料的共混物，该多孔材料会在其表面或其空隙内通过毛细管作用吸收或输送低表面张力的液体。具体的代表性例子是棉、丝绸、再生纤维、尼龙、成纤维聚酯、成纤维聚丙烯腈、硝酸纤维素、醋酸纤维素、乙基纤维素、纸、压紧的木质或硬化的木质复合材料等等。染色和未染色的棉缎、府绸 (poplin)、绒面呢、斜纹布、粗斜纹棉布、华达呢等特别适合于用本发明的组合物处理，以提供具有油增强的亲水性和污迹释放性的产物，该产物相对也不容易受热、空气和光作用的影响。

[0053] 本发明的组合物和方法可用于向由这类组合物和方法处理过的基材提供高水平的持久亲水性，同时在洗烫和干洗后保持大部分的污迹释放性。由于增强了对基材的润湿，增强的亲水性和持久的污迹释放性使得更易于对处理过的基材进行清洗。在防护和运动服装中使用的本发明的处理纺织品基材中，亲水性特别有用。这种亲水性的增强超过了现有技术的处理所提供的水平，并且通过从穿着者吸除水分在这类服装中提供了水分控制。提供这种增强的亲水性时并不存在许多现有技术的处理所遇到的污迹释放性降低。亲水性和污迹释放性的持久性，使得在定期洗烫或清洗时纺织品仍能长期保持这些性质。

[0054] 测试方法 1- 织物处理

[0055] 使用常规浸轧浴（浸渍）方法，用水基氟化聚合物制剂对织物进行处理。使用包含 30-50g/L 氟化聚合物处理剂的浴。应用后，将织物在大约 165°C 熟化 (cured) 2 分钟，处理并熟化后将其“放置 (rest)”。

[0056] 测试方法 2- 吸水测试 (wicking test)

[0057] 对于吸水测试,将 5 滴 DI 水置于棉质样品上所述材料的不同区域。计时水完全吸收入棉制品中的时间(秒)。如果水滴在 180 秒内还未被吸收,测试被评为失败。吸水时间是亲水性的指标。越快的吸水时间表示越高的亲水性。

[0058] 测试方法 3- 污迹释放评估

[0059] 根据 AATCC Test Method130-1995 进行污迹释放测试。将 5 滴矿物油或玉米油置于位于吸水纸(blotter paper)上的每一处理过的棉质样品中心。将一片玻璃纸(称重纸)放在所述位点上,并在纸上放置 5 磅的重物。60 秒后,移除所述重物 and 玻璃纸。在油点周围标记 4 个红点。将棉质样品置于采用以下设置的 Kenmore 洗衣机内:大负荷,温(100 °F, 38°C)/冷,漂洗一遍,超净(设置 12)和正常(快/慢)。向洗衣机内加入 100g AATCC WOB 清洁剂和 4 磅材料,包括压载物(ballast)。洗涤后,将样品置于 Kenmore 干燥器内,在高设定下保持 45 分钟。根据以下的 Stain Release Replica Grades(污迹释放重复等级)对样品进行评级。

[0060] 污迹释放等级

[0061] 5 级 污迹相当于标准污迹 5

[0062] 4 级 污迹相当于标准污迹 4

[0063] 3 级 污迹相当于标准污迹 3

[0064] 2 级 污迹相当于标准污迹 2

[0065] 1 级 污迹相当于标准污迹 1

[0066] 5 级代表最佳的污迹去除,而 1 级代表最差的污迹去除。

[0067] 测试方法 4- 洗涤耐久性

[0068] 根据国际标准制定的家庭洗涤方法对织物样品进行洗涤以进行纺织品测试。将织物样品装载入水平滚筒、前装载型(A 型,WASCATOR Fom71MP-Lab)自动洗衣机内,压载物负载量为 4 磅总干负载。加入市售的洗涤剂(AATCC1993 标准 Reference DetergentWOB),洗衣机设定为高水量、温水(105 °F, 41°C)、正常洗涤循环 15 分钟,随后 2 次漂洗 13 分钟,以及随后甩干 2 分钟。对样品和压载物洗涤预定次数(5HW 洗涤 5 次,20HW 洗涤 20 次等)。洗涤后,将样品置于 Kenmore 干燥器中在高设定下保持 45 分钟。随后在测试方法 2 和 3 后,对样品进行测试进行吸水和污迹释放评估。

[0069] 除非有相反指示,在实施例中采用以下材料:

[0070] 1) 来自 Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI 的甲氧基聚乙二醇(MPEG)2000。

[0071] 2) 来自 Union Carbide Co ;Danbury, CT 的 CARBOWAX(MPEG)350,550,750,950 和 1200。

[0072] 3) 来自 Bayer Corporation, Pittsburgh, PA 的 DESMODUR N100。DESMODUR N100 的摩尔数代表试验中 NCO 官能团的摩尔数(42g/mol)。

[0073] 4) 来自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 的 TYZOR TPT 催化剂。

[0074] 实施例 1

[0075] 向 1L 的三颈圆底烧瓶配备带有氮气入口的回流冷凝器、温度传感器、滴液漏斗和 TEFLON- 涂覆的磁力搅拌棒。在反应容器中加入甲氧基聚乙二醇 750(45g, 60mmol)、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛-1-醇(41.7g, 115mmol) 和 DESMODUR N100(82.3g, 在甲基

异丁基酮中 (MIBK) 63%, 270mmol)。将无色的反应混合物加热至 65°C, 直到温度稳定。通过滴液漏斗向其中缓慢加入 3.3g Tyzor TPT 溶液 (MIBK 中的 5% Tyzor TPT), 随后在 95°C 搅拌 3 小时。向烧瓶中加入 40g MIBK 和 16g 水, 并将温度在 75°C 保持 4 小时。额外加入 295g 水, 并将混合物在 78°C 搅拌 30 分钟或者直到无法检测到异氰酸酯。使用数字超声器 (sonifier) 对溶液均化 5 分钟, 并通过真空蒸馏去除 MIBK, 得到含 30.2% 固体和 5.67% 氟的分散体。

[0076] 使用测试方法 1 将分散体应用于 100% 棉织物。使用测试方法 2 评估织物的吸水性, 用测试方法 3 评估污迹释放性, 并采用测试方法 4 评估耐久性。结果如下表 1 所示。

[0077] 实施例 2

[0078] 除了使用 3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己-1-醇 (30.2g, 0.115mol) 替代 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛-1-醇外, 采用实施例 1 的方法。所得分散体为 33.4% 固体和 4.26% 氟。

[0079] 使用测试方法 1 将分散体应用于 100% 棉织物。使用测试方法 2 评估织物的吸水性, 用测试方法 3 评估污迹释放性, 并采用测试方法 4 评估耐久性。结果如下表 1 所示。

[0080] 对比例 A

[0081] 采用实施例 1 的方法, 但使用通式 $F(CF_2)_aCH_2CH_2OH$ 的全氟烷基乙醇混合物, 其中 a 为 6-14, 且 a 主要为 6、8 和 10。典型的混合物如下: a = 6 的为 27% 到 37%, a = 8 的为 28% 到 32%, a = 10 的为 14% 到 20%, a = 12 的为 8% 到 13%, a = 14 的为 3% 到 6%。

[0082] 使用测试方法 1 将分散体应用于 100% 棉织物。使用测试方法 2 评估织物的吸水性, 用测试方法 3 评估污迹释放性, 并采用测试方法 4 评估耐久性。结果如下表 1 所示。

[0083] 表 1

[0084] 实施例	对比例 1	实施例 1	实施例 2	实施例 1*	实施例 2*
[0085]		1	测试 1	测试 2	测试 2
[0086]		测试 1			
[0087] 碳链 **	6-14	6	4	6	4
[0088] 吸水 (秒)					
[0089] 初始	130	4	5	1	5
[0090] 5HW 后 ***	1	1	1	0	1
[0091] 污迹释放 - 初始					
[0092] 矿物油	5	4+	3	4+	2
[0093] 玉米油	4+	4+	4	4	4
[0094] 5HW 后的污迹释放 ***					
[0095] 矿物油	5	5	5	4	4
[0096] 玉米油	5	4	4	3+	5

[0098] * 除测试 2 为 15g/L 负载外, 测试的所有浴浓度为 30g/L。

[0099] ** 全氟烷基乙基碳链长度。

[0100] *** 5HW 指每次测试方法 4 进行 5 次洗涤过程。

[0101] 用 6 碳 (实施例 1) 或 4 碳 (实施例 2) 的全氟烷基替代对比例 A 的具有 6-14 碳

混合物的同系物 (homologue) 分布的成分 (b) 含氟化学全氟烷基基团, 所述聚氨酯制剂得到良好的亲水污迹释放性, 初始吸水时间等级为 1-5 秒, 相比之下使用同系物混合物的吸水时间的对照等级为 130 秒。初始吸水时间减少代表亲水性提高。即使用实施例 1 和 2 负载的 50%, 污迹释放性仍然是相当的。

[0102] 实施例 3

[0103] 为 1L 的三颈圆底烧瓶配备带有氮气入口的回流冷凝器、温度传感器、滴液漏斗和 TEFLON- 涂覆的磁力搅拌棒。在反应容器中加入 3,3,4,4,5,5,6,6,6- 九氟己-1-醇 (1.52g, 5.77mmol)、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛-1-醇 (2.1g, 5.77mmol)、甲氧基聚乙二醇 750 (4.5g, 6.0mmol)、0.3g Tyzor TPT 溶液催化剂和 DESMODUR N100 (8.2g, 在 MIBK 中 63%, 27mmol)。将反应在 95°C 加热 3 小时。加入去离子水 (1.6g, 89mmol) 后, 将反应在 95°C 加热直到不存在异氰酸酯, 采用 Colormetric Technologies, Inc 异氰酸酯测试条检测, 将溶液加热 7 小时, 并在 75°C 再加热 12 小时。如实施例 1 中所述进行均化, 得到含 15.7% 固体和 3.08% F 的最终产物。

[0104] 使用测试方法 1 将分散体应用于 100% 棉织物。使用测试方法 2 评估织物的吸水性, 用测试方法 3 评估污迹释放性, 并采用测试方法 4 评估耐久性。结果如下表 2 所示。

[0105] 实施例 4

[0106] 使用 3,3,4,4,5,5,6,6,6- 九氟己-1-醇 (1.0g, 3.79mmol)、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛-1-醇 (2.8g, 7.69mmol)、甲氧基聚乙二醇 750 (4.5g, 6.0mmol)、0.3g TYZOR TPT 溶液催化剂和 DESMODUR N100 (8.2g, 在 MIBK 中 63%, 27mmol), 以及顶部搅拌器替代磁性搅拌器, 采用实施例 3 的方法。反应在 95°C 加热 4 小时。向烧瓶中加入 1.6g 水和 MIBK, 并将反应在 95°C 加热 14 小时, 直到使用 Colormetric Technologies, Inc 异氰酸酯测试条检测不存在异氰酸酯。如以上实施例 1 中所述的后处理 (workup) 得到稳定的分散体 (17.9% 固体, 2.76% F)。

[0107] 使用测试方法 1 将分散体应用于 100% 棉织物。使用测试方法 2 评估织物的吸水性, 用测试方法 3 评估污迹释放性, 并采用测试方法 4 评估耐久性。结果如下表 2 所示。

[0108] 表 2

[0109] 实施例	实施例 3	实施例 3	实施例 4	实施例 4
[0110] C ₄ :C ₆ 比率*	1:1 比率	1:1 比率	1:2 比率	1:2 比率
[0111] 处理浴中的氟%	0.0824	0.1541	0.0828	0.1518
[0112] 吸水测试, 秒				
[0113] 初始	6	12	5	10
[0114] 5HW**	2	4	2	4
[0115] 污迹释放 - 初始				
[0116] 矿物油	2	5	5	5
[0117] 玉米油	5	3+	3	5
[0118] 污迹释放 -5HW**				
[0119] 矿物油	2	2+	2	2
[0120] 玉米油	1+	2	4	3

[0121] * 在同系物混合物中具有 4 碳的成分 (b) 全氟烷基对具有 6 碳的全氟烷基的比率。

[0122] **5HW 指每次测试方法 4 进行 5 次洗涤过程。

[0123] 表 2 中的数据 displays 制剂中 4 和 6 碳全氟烷基链同系物的混合物得到了低的吸水时间,表明在处理棉质基材的浴中所用的不同氟百分比水平的高亲水性,以及持久的污迹释放性。含有低氟百分比的实施例提供了优良的亲水性,和与具有高百分比氟的那些实施例相当的污迹释放性。

[0124] 对比例 B

[0125] 使用 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10- 十七氟癸-1-醇 (53.1g, 114.4mmol) 替代 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛-1-醇应用实施例 1 的方法。所得稳定分散体为 32%固体和 7.41% F。

[0126] 使用测试方法 1 将分散体应用于 100%棉织物。使用测试方法 2 评估织物的吸水性,用测试方法 3 评估污迹释放性,并采用测试方法 4 评估耐久性。结果如下表 3 所示。

[0127] 实施例 5

[0128] 使用 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛-1-醇 (20.8g, 57.1mmol) 和 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10- 十七氟癸-1-醇 (26.6g, 57.3mmol) 作为氟化醇,应用对比例 B 的方法。分散体为稳定的 (35.1%固体, 6.73% F)。

[0129] 使用测试方法 1 将分散体应用于 100%棉织物。使用测试方法 2 评估织物的吸水性,用测试方法 3 评估污迹释放性,并采用测试方法 4 评估耐久性。结果如下表 3 所示。

[0130] 对比例 C

[0131] 使用 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛-1-醇 (10.4g, 28.6mmol) 和 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10- 十七氟癸-1-醇 (39.8g, 85.8mmol) 作为氟化醇,应用对比例 B 的程序。分散体为稳定的 (34.2%固体, 7.92% F)。

[0132] 使用测试方法 1 将分散体应用于 100%棉织物。使用测试方法 2 评估织物的吸水性,用测试方法 3 评估污迹释放性,并采用测试方法 4 评估耐久性。结果如下表 3 所示。

[0133] 实施例 6

[0134] 使用 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛-1-醇 (31.2g, 85.7mmol) 和 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10- 十七氟癸-1-醇 (13.3g, 28.7mmol) 作为氟化醇,应用对比例 B 的程序。分散体为稳定的 (33.1%固体, 6.75% F)。

[0135] 使用测试方法 1 将分散体应用于 100%棉织物。使用测试方法 2 评估织物的吸水性,用测试方法 3 评估污迹释放性,并采用测试方法 4 评估耐久性。结果如下表 3 所示。

[0136] 表 3

[0137] 实施例	对比例 B	实施例 5	对比例 C	实施例 6
[0138]		5	6	
[0139] 全氟烷基同系物	C8	C6:C8,	C6:C8, 1:3	C6:C8,
[0140] 链的碳原子数		1:1 比率	比率	3:1 比率
[0141] 吸水, 秒				
[0142] 初始	>180	15	>180	8
[0143] 5HW*	8	1	3	1
[0144] 污迹释放 - 初始				
[0145] 矿物油	4+	5	5	5

[0146]	玉米油	4+	4+	4	4+
[0147]	污迹释放 -5HW				
[0148]	*				
[0149]	矿物油	5	4+	4+	4+
[0150]	玉米油	4+	4+	4+	4+

[0151] *5HW 指每次测试方法 4 进行 5 次洗涤过程。表 3 的测试结果在白色 Avondale 棉上。

[0152] 表 3 中的数据显示,随着全氟烷基中短链长(6 碳)的含量提高,如实施例 5(C6 = 50%, C8 = 50%) 和实施例 6(C6 = 75%, C8 = 25%),相比对比例 B(C8 = 100%) 和对比例 C(C6 = 25%, C8 = 75%) 吸水时间缩短证明亲水性提高,而污迹释放性保持相当。实施例 5 对对比例 C 表明,应当有至少 50% 的 C6 以保持所述提高的亲水性。

[0153] 对比例 D

[0154] 首先干燥四颈 500ml 烧瓶,随后装配上氮吹洗器、搅拌器、水冷凝器、暖气罩和热电偶,装入 DESMODUR N100(53.1g, 在 MIBK 中 63%, 174mmol)、熔融的 CARBOWAX (MPEG) 1200(56g, 46.7mmol) 和熔融的具有通式 $F(CF_2)_aCH_2CH_2OH$ ($a = 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16$ 和 18 各自的相对量为约 1%, 38%, 30%, 16%, 10% 4% 和 2%, 所述单体的重均分子量为 487) 的氟化醇(25g, 51.33mmol)。

[0155] 随后,搅拌(150RPM)下将温度设定至 55°C,并引入氮气层。一旦温度稳定在 55°C,加入用无水 MIBK 制得的二月桂酸二丁基锡(0.04%, 来自 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) 的“催化剂”溶液。将温度升高至 90°C,并保持 3 小时。将温度降低至 85°C;加入 25g MIBK 和 10g 约 80°C 的热水。加入后将温度降至 75°C 并保持 4 小时。随后加入 173g 约 80°C 的热水。将溶液搅拌 30 分钟。通过真空蒸馏去除 MIBK;温度保持在 55-65°C。最终分散体称重 212g, 30% 固体。

[0156] 使用测试方法 1 将分散体应用于 100% 棉织物。使用测试方法 2 评估织物的吸水性,用测试方法 3 评估污迹释放性,并采用测试方法 4 评估耐久性。结果如下表 4 所示。

[0157] 对比例 E

[0158] 除了将熔融 CARBOWAX (MPEG) 1200(61g, 50.8mmol) 与对比例 D 的熔融氟化醇(31g, 64mmol) 结合使用外,重复对比例 C 的过程。

[0159] 使用测试方法 1 将分散体应用于 100% 棉织物。使用测试方法 2 评估织物的吸水性,用测试方法 3 评估污迹释放性,并采用测试方法 4 评估耐久性。结果如下表 4 所示。

[0160] 对比例 F

[0161] 除了将熔融 CARBOWAX (MPEG) 1200(80g, 66.7mmol) 与对比例 D 的熔融氟化醇(25g, 51.3mmol) 结合使用外,重复对比例 D 的过程。

[0162] 使用测试方法 1 将分散体应用于 100% 棉织物。使用测试方法 2 评估织物的吸水性,用测试方法 3 评估污迹释放性,并采用测试方法 4 评估耐久性。结果如下表 4 所示。

[0163] 实施例 7

[0164] 向配备有顶部搅拌器、带氮气入口的冷凝器和温度传感器的 500mL 四颈烧瓶中加入甲氧基聚乙二醇 750(7.76g, 10.3mmol)、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛-1-醇(11.66g, 32.0mmol) 和 DESMODUR N100(20.0g, 在 MIBK 中 63%, 66.7mmol)。将无色反应混合

物加热至 65°C 直到温度稳定。向其中加入 0.8g TYZOR TPT 溶液（在 MIBK 中的 5% TYZOR TPT），并将反应加热至 95°C 并搅拌 3 小时（颜色由澄清变琥珀色）。加入去离子水（3.89g, 216mmol）和 MIBK，并在 95°C 加热直至无法检测到异氰酸酯。如对实施例 3 所述进行反应，得到稳定的分散体（12.7% 固体，3.05% F）。

[0165] 使用测试方法 1 将分散体应用于 100% 棉织物。使用测试方法 2 评估织物的吸水性，用测试方法 3 评估污迹释放性，并采用测试方法 4 评估耐久性。结果如下表 4 所示。

[0166] 实施例 8

[0167] 使用磁力搅拌棒替代顶部搅拌，甲氧基聚乙二醇 750 (14.12g, 18.8mmol) 和 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛 -1- 醇 (8.58g, 23.5mmol)，如实施例 8 中所述进行试验。分散体为 15.7% 固体和 2.73% F。

[0168] 使用测试方法 1 将分散体应用于 100% 棉织物。使用测试方法 2 评估织物的吸水性，用测试方法 3 评估污迹释放性，并采用测试方法 4 评估耐久性。结果如下表 4 所示。

[0169] 实施例 9

[0170] 使用磁力搅拌棒替代顶部搅拌，甲氧基聚乙二醇 750 (18.89g, 25.2mmol) 和 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛 -1- 醇 (6.26g, 17.2mmol)，如实施例 8 中所述进行试验。分散体为 19.9% 固体和 2.27% F。

[0171] 使用测试方法 1 将分散体应用于 100% 棉织物。使用测试方法 2 评估织物的吸水性，用测试方法 3 评估污迹释放性，并采用测试方法 4 评估耐久性。结果如下表 4 所示。

[0172] 表 4

[0173] 实施例	实施例	实施例	实施例	对比	对比	对比
[0174]	7	8	9	例 D	例 E	例 F
[0175] *mmol 氟链对	3.1:1	1.2:1	0.7:1	1.1:1	1.3:1	0.8:1
[0176] mmol MPEG						
[0177] 吸水测试, 秒						
[0178] 初始	29	8	4	20	10	30
[0179] 5HW**	91	4	2	5	1	15
[0180] 污迹释放 - 初始						
[0181] 矿物油	3	4	3+	4	4	4
[0182] 玉米油	3	4	3+	4	4	3
[0183] 污迹释放 -5HW						
[0184] **						
[0185] 矿物油	2+	3	3	4	4	4
[0186] 玉米油	4	4	3	4	4	3

[0187] *MPEG = 甲氧基聚乙二醇（成分 (c)）。

[0188] **5HW 指每次测试方法 4 进行 5 次洗涤过程。

[0189] 表 4 的数据显示，通过相对组合物中的氟水平提高所用 MPEG 的量来降低含氟成分对甲氧基聚乙二醇 (MPEG) 的摩尔比，提高了亲水性。在含短链长度全氟烷基（6 碳）的实施例 7-9 中，当 MPEG 提高时，亲水性得到提高。对于含较长链长度全氟烷基（主要为 8-12 碳）的对比例 D、E 和 F，观察到相同的作用。

[0190] 实施例 10

[0191] 使用磁力棒替代顶部搅拌,甲氧基聚乙二醇 2000 (29.18g, 14.6mmol) 和 3,3,4,4,5,5,-6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛 -1- 醇 (10.12g, 27.8mmol), 如实施例 7 中所述进行试验。分散体为 17.2% 固体和 2.09% F。

[0192] 使用测试方法 1 将分散体应用于 100% 棉织物。使用测试方法 2 评估织物的吸水性,用测试方法 3 评估污迹释放性,并采用测试方法 4 评估耐久性。结果如下表 5 所示。

[0193] 实施例 11

[0194] 使用磁力搅拌棒替代顶部搅拌,甲氧基聚乙二醇 2000 (7.98g, 4.0mmol) 和 3,3,4,4,5,5,-6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛 -1- 醇 (13.98g, 38.4mmol), 如实施例 7 中所述进行试验。分散体为 22.8% 固体和 5.56% F。

[0195] 使用测试方法 1 将分散体应用于 100% 棉织物。使用测试方法 2 评估织物的吸水性,用测试方法 3 评估污迹释放性,并采用测试方法 4 评估耐久性。结果如下表 5 所示。

[0196] 实施例 12

[0197] 使用磁力搅拌棒替代顶部搅拌,来自 Sigma-Aldrich 的甲氧基聚乙二醇 350 (5.11g, 14.6mmol) 和 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛 -1- 醇 (10.12g, 27.8mmol), 如实施例 7 中所述进行试验。分散体为 9.4% 固体和 2.33% F。

[0198] 使用测试方法 1 将分散体应用于 100% 棉织物。使用测试方法 2 评估织物的吸水性,用测试方法 3 评估污迹释放性,并采用测试方法 4 评估耐久性。结果如下表 5 所示。

[0199] 实施例 13

[0200] 使用磁力搅拌棒替代顶部搅拌,甲氧基聚乙二醇 350 (8.82g, 25.2mmol) 和 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛 -1- 醇 (6.26g, 17.2mmol), 如实施例 7 中所述进行试验。分散体为 10.0% 固体和 1.51% F。

[0201] 使用测试方法 1 将分散体应用于 100% 棉织物。使用测试方法 2 评估织物的吸水性,用测试方法 3 评估污迹释放性,并采用测试方法 4 评估耐久性。结果如下表 5 所示。

[0202] 实施例 14

[0203] 向配备有热电偶、带氮气入口的冷凝器、滴液漏斗和顶部搅拌器的 500mL 4 颈圆底烧瓶中加入 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛 -1- 醇 (14.1g, 38.7mmol)、来自 Sigma-Aldrich 的甲氧基聚乙二醇 350 (12.6g, 36mmol) 和 DESMODUR N100 (25.6g, 在 MIBK 中 63%, 85.3mmol)。将反应物质加热至 55°C, 并缓慢加入 1g 二月桂酸二丁基锡溶液 (4mg/g MIBK)。将反应加热至 90°C 保持 3 小时, 随后加入 0.8mL 的去离子水, 并加热直至 NCO 反应 (如实施例 3 所检测的)。再加入 90g 水和 10g MIBK, 随后在 70°C 加热 30 分钟。将材料转移至 1L 圆底烧瓶中, 并通过蒸馏除去 MIBK, 得到稳定的分散体 (32.1% 固体, 6.97% F)。

[0204] 使用测试方法 1 将分散体应用于 100% 棉织物。使用测试方法 2 评估织物的吸水性,用测试方法 3 评估污迹释放性,并采用测试方法 4 评估耐久性。结果如下表 5 所示。

[0205] 实施例 15

[0206] 使用磁力搅拌棒替代顶部搅拌,来自 Sigma-Aldrich 的甲氧基聚乙二醇 550 (8.02g, 14.6mmol) 和 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟辛 -1- 醇 (10.12g, 27.8mmol), 应用实施例 7 的程序。分散体为 9.4% 固体和 1.90% F。

[0207] 使用测试方法 1 将分散体应用于 100% 棉织物。使用测试方法 2 评估织物的吸水

性,用测试方法 3 评估污迹释放性,并采用测试方法 4 评估耐久性。结果如下表 5 所示。

[0208] 表 5

[0209]	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例
[0210]		10	11	12	13	14	15
[0211]	MPEG, MW*	2000	2000	350	350	350	550
[0212]	氟 :MPEG 摩尔比	2:1	9.6:1	2:1	1:1.5	1:0.9	2:1
[0213]	吸水测试,秒						
[0214]	初始	15	22	57	13	7	26
[0215]	5HW**	1	17	>180	7	1	>180
[0216]	污迹释放 - 初始						
[0217]	矿物油	5	2+	3	4	4	4
[0218]	玉米油	4	2	3+	2	5	5
[0219]	污迹释放						
[0220]	-5HW**						
[0221]	矿物油	2	2	1	3	4+	3+
[0222]	玉米油	5	2+	3	2+	4+	4

[0223] * 甲氧基乙二醇的分子量。

[0224] **5HW 指每次测试方法 4 进行 5 次洗涤过程。

[0225] 表 5 的数据显示,通常对于给定的含氟成分对 MPEG 成分的摩尔比,亲水性随着越短链的全氟烷基与越大分子量的甲氧基聚乙二醇部分的组合而提高(参见实施例 10、12 和 16)。此外,氟对 MPEG 的摩尔比对亲水污迹释放性能也有贡献。对于分子量低于大约 550 的 MPEG,小于 2:1 的氟对 MPEG 摩尔比提供了更好的亲水性(参见实施例 12、13、14 和 16)。对于更高的 MPEG 分子量,更高的氟对 MPEG 比率也是有效的。