

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

D06M 15/576

D06M 15/277

D06M 15/27

D06M 15/263

C08G 18/28

C08L 33/16



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03808645.X

[43] 公开日 2005 年 7 月 27 日

[11] 公开号 CN 1646761A

[22] 申请日 2003.2.18 [21] 申请号 03808645.X

[30] 优先权

[32] 2002.4.17 [33] US [31] 10/124,523

[86] 国际申请 PCT/US2003/004933 2003.2.18

[87] 国际公布 WO2003/089712 英 2003.10.30

[85] 进入国家阶段日期 2004.10.18

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 马尔科尔姆·B·布尔利

戴维·P·奇塔姆

约翰·C·克拉克

达勒·A·奥泰森

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 4 页 说明书 33 页

[54] 发明名称 排斥性的含氟化合物组合物

[57] 摘要

本发明提供用于处理纤维性基材以使这些基材持久地斥水和斥油，并且持久地耐干污垢的组合物，其包括：1)由三或高级异氰酸酯与含氟化合物单官能化合物以及任选非氟化的脂肪族单官能化合物反应形成的含氟化合物尿烷；以及2)含氟化合物聚合物表面活性剂。本发明也提供一种处理纤维性基材以使这些基材持久地斥水和斥油，并且持久地耐干污垢的方法，其包括把上述组合物与任选一种或多种污迹阻止剂化合物，比如丙烯酸和甲基丙烯酸聚合物和共聚物、磺化的酚醛树脂、苯乙烯-马来酸酐聚合物和共聚物一起施用到纤维性基材上，所述组合物的施用与一种或多种亲水性抗污迹化合物的施用同时进行或在其后进行。也公开了依据这种方法处理过的纤维性基材和用上述组合物处理的纤维性基材。

1. 一种含氟化合物处理组合物，其包括：

1) 含氟化合物尿烷，其包括如下组分的反应产物：

5

a. 具有3个或以上异氰酸酯基的脂肪族聚异氰酸酯；和

b. 式 $R_fQ'-Z$ 的含氟化合物单官能化合物；

其中， $R_f$ 是全氟烷基或全氟杂烷基， $Q'$ 是有机连接基， $Z$ 是异氰酸酯活性官能团，且所述含氟化合物的量足以与至少约50%的可用异氰酸酯基反应；和

10

2) 氟烷基(甲基)丙烯酸酯/聚氧化亚烷基(甲基)丙烯酸酯共聚物。

2. 权利要求1的组合物，其中所述 $Z$ 基团选自-NH<sub>2</sub>、-SH、-OH、-NCO、NR<sup>1</sup>H，所述 $R_f$ 基团具有3—5个碳原子。

15

3. 权利要求1的组合物，其中所述含氟化合物单官能化合物选自：

|  |  |
|--|--|
| $CF_3(CF_2)_3SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH,$                 | $CF_3(CF_2)_3SO_2N(CH_3)CH(CH_3)CH_2OH,$         |
| $CF_3(CF_2)_3SO_2N(CH_3)CH_2CH(CH_3)NH_2,$           | $CF_3(CF_2)_3SO_2N(CH_2CH_3)CH_2CH_2SH,$         |
| $CF_3(CF_2)_3SO_2N(CH_3)CH_2CH_2SCH_2CH_2OH,$        | $C_6F_{13}SO_2N(CH_3)(CH_2)_4OH,$                |
| $CF_3(CF_2)_5SO_2N(H)(CH_2)_3OH,$                    | $C_3F_7SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH,$                   |
| $CF_3(CF_2)_4SO_2N(CH_3)(CH_2)_4NH_2,$               | $C_4F_9SO_2N(CH_3)(CH_2)_3OH,$                   |
| $CF_3(CF_2)_5SO_2N(CH_2CH_3)CH_2CH_2OH,$             | $CF_3(CF_2)_5SO_2N(C_2H_5)(CH_2)_4OH,$           |
|  | $CF_3(CF_2)_3SO_2N(C_3H_7)CH_2OCH_2CH_2CH_2OH,$  |
| $CF_3(CF_2)_2SO_2N(C_2H_5)(CH_2)_4OH,$               |  |
| $CF_3(CF_2)_4SO_2N(CH_2CH_2CH_3)CH_2CH_2OH,$         | $CF_3(CF_2)_4SO_2N(CH_2CH_2CH_3)CH_2CH_2NCH_3H,$ |
| $CF_3(CF_2)_3SO_2N(C_4H_9)CH_2CH_2NH_2, \text{ and}$ | $CF_3(CF_2)_3SO_2N(C_4H_9)(CH_2)_4SH.$           |

4. 权利要求1的组合物，其中所述含氟化合物尿烷包括脂肪族单官能化合物的进一步的反应产物。

5 5. 权利要求4的组合物，其中所述脂肪族单官能化合物具有式  
R<sup>'''</sup>-Z，其中R<sup>'''</sup>是脂肪族基团，Z是异氰酸酯活性官能团。

10 6. 权利要求5的组合物，其中所述脂肪族单官能化合物包括具有  
12—约72个碳原子的无支链的脂族醇。

10 7. 权利要求5的组合物，其包括式(R<sub>f</sub>\*<sub>n</sub>)A(NHCO-Z'R")<sub>m-n</sub>的含氟  
化合物尿烷，其中R<sub>f</sub>\*是R<sub>f</sub>-Q'-Z'，Z'是Z的残基，A是所述脂肪族异氰  
酸酯的残基，其化合价为m，R"是脂族基，n(平均)至少为1.5。

15 8. 权利要求1的组合物，其中R<sub>f</sub>是具有3—约5个碳原子的氟烷基，  
Q'是-SO<sub>2</sub>N(R<sup>1</sup>)R<sup>2</sup>-，R<sup>1</sup>是-H或-CH<sub>3</sub>，R<sup>2</sup>是具有1—3个碳原子的亚烷基，  
Z是-OH。

20 9. 权利要求4的组合物，其中脂肪族单官能化合物的量足以与剩  
余的可用的异氰酸酯基反应。

10 10. 权利要求4的组合物，其中所述脂肪族单官能化合物的量足  
以与33%或更少的可用的异氰酸酯基反应。

25 11. 权利要求4的组合物，其中脂肪族单官能化合物的量足以与  
15%或更少的可用的异氰酸酯基反应。

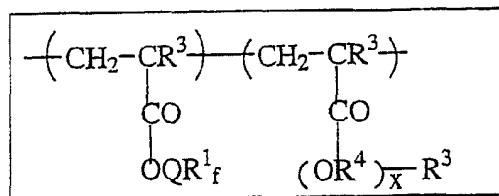
12. 权利要求1的组合物，其中含氟化合物单官能化合物的量足  
以与75%或以上的可用的异氰酸酯基反应。

30 13. 权利要求1的组合物，其中R<sub>f</sub>是全氟化烷基。

14. 权利要求1的组合物，进一步包括亲水性的抗污迹化合物。

5 15. 权利要求1的组合物，其中所述丙烯酸酯共聚物包括氟烷基丙烯酸酯单体单元和下式所示的聚(氧化亚烷基)丙烯酸酯单体单元的互聚单元：

10



其中， $\text{R}^1_f$ 是氟烷基， $\text{R}^3$ 是H或 $\text{C}_1-\text{C}_4$ 烷基， $\text{R}^4$ 是具有2—4个碳原子的亚烷基，Q是有机连接基，x是至少为5的整数。

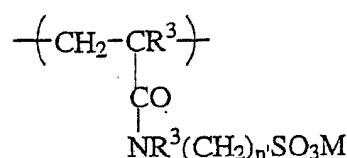
15

16. 权利要求12的共聚物，其中所述 $\text{R}^1_f$ 基团具有3—5个碳原子。

17. 权利要求11的共聚物，进一步包括丙烯酸酯或带有水增溶基的丙烯酰胺的互聚单体单元。

20

18. 权利要求11的共聚物，其中所述单体单元具有如下通式：



25

其中 $\text{R}^3$ 是H或 $\text{C}_1-\text{C}_4$ 烷基；

$n'$ 是1—10的整数，

M是氢、金属阳离子或者叔胺。

19. 权利要求1的处理组合物，还包括溶剂。

30

20. 权利要求16的处理组合物，包括至少65重量%的水。

21. 权利要求11的处理组合物，包括约20—约99.5重量%的上述含氟化合物尿烷化合物，和0.5—80重量%的所述含氟化合物聚合物表面活性剂。  
5

22. 权利要求1的组合物，进一步包括烃表面活性剂。

23. 权利要求1的处理组合物，进一步包括多元羧酸污迹阻止剂，  
10 且其中所述处理组合物的pH值为5—11。

24. 一种使纤维性基材具有污迹释放特性的方法，其包括如下步骤：  
15 (a)施用权利要求1的处理组合物，和  
(b)使所述处理组合物固化。

25. 权利要求21的方法，其中所述处理组合物的施用量足以在纤维上提供0.05%-3%的固体。

20 26. 一种制品，其包括：一种具有固化涂层的纤维性基材，这一涂层是由至少一种溶剂和权利要求1的化学组合物得到的。

## 排斥性的含氟化合物组合物

### 5 发明领域

本发明涉及用含氟化合物组合物处理纤维状材料，特别是地毯，以使其具有耐久的斥水和斥油性及抗干污性。

### 10 发明背景

用能使其保持原始的美学外观(例如，使其变得排斥水和油基污迹和耐污垢)的含氟代脂肪族基团的聚合物和低聚物对各种纤维性基材，特别是地毯、纺织品、皮革和纸张进行处理在本领域中已经已知很多年。例如，Mason Hayek在24 KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, 448-65(1979年，第3版)一书的文章"Water proofing and Water/Oil Repellency"中，提供了纤维性基材抗污损和抗污垢技术的一般概述。

已知可用于处理地毯的含氟化合物包括酯，如美国专利4,264,484(Patel)中所公开，碳二亚胺低聚物，如美国专利3,896,251(Landucci)中所公开，脲低聚物，如美国专利4,540,497(Chang)中所公开，脲基甲酸酯低聚物，如美国专利4,606,737(Stem)中所公开，哌唑烷酮低聚物，如美国专利5,025,052(Crater等人)中所公开，以及丙烯酸聚合物，如美国专利3,916,053(Sherman等人)中所公开。

由于含氟化合物尿烷、脲、和缩二脲低聚物具有耐久的抗污垢性能，因此它们往往成为处理地毯时的选择。例如，美国专利3,398,182(Guenthner等人)公开了使用氟代脂肪族尿烷来制备耐磨擦去除的憎油和憎水性涂层。

30 美国专利5,350,795(Smith等人)公开了用于在没有热处理的情况下

处理纺织品纤维和织物，以使其具有斥油性和斥水性的基本上不含有机溶剂的水溶液或者分散体，其包括：(a)含氟化合物丙烯酸酯共聚物，其包括氟化的丙烯酸酯单体、聚亚氧烷基乙二醇丙烯酸酯或者甲基丙烯酸酯、和聚亚氧烷基乙二醇二丙烯酸酯或者二甲基丙烯酸酯的反应产物，和(b)具有悬垂全氟烷基，由脂肪族或者芳族三或者高级异氰酸酯、氟化的醇、胺或者硫醇、以及聚(氧化烯)二醇或者二硫醇组成的聚烷氧基化的聚氨酯，该聚氨酯的重均分子量为40,000以上。

美国专利5,410,073(Kirchner)、5,411,766(Kirchner)和5,414,111(Kirchner)均描述了由如下组分反应制备的多氟代含氮有机化合物，(a)至少一种聚异氰酸酯或者每分子包含至少三个异氰酸酯基的聚异氰酸酯的混合物，(b)至少一种每分子包含(i)具有一个或多个Zerewitinoff氢原子的单一官能团和(ii)至少两个碳原子，每个碳原子包含至少两个氟原子的含氟化合物，其中含氟化合物的量足以与95%—40%的异氰酸酯基反应，(c)然后使(a)与(b)的反应产物与水反应，水的量用来与约5%—约50%的残余异氰酸酯基反应；这种化合物当施用于纤维和织物上时，据说能为纤维性基材提供耐久的斥水、斥油和斥污垢和/或污垢释放性能。美国专利5,414,111明确地教导出使用单官能团的非氟化有机化合物作为任选的活性组分。

美国专利4,504,401(Matsuo等人)描述了一种耐污迹剂，它由通式 $(R_f-X-A-CONH)_aW(NHCO-A'-Z)_{3-a}$ 表示，其中 $R_f$ 是具有1—20个碳原子的多氟烷基。 $X$ 是-R-、CON(R<sup>1</sup>)-Q-或者-SO<sub>2</sub>N(R<sup>1</sup>)-Q-(其中，R是二价亚烷基，R<sup>1</sup>是氢原子或者低级烷基，Q是二价有机基团)，每一个A和A'都是-O-、-S-、或者-N(Z')-(其中Z'是氢原子或者一价有机基团)，Z是一价有机基团，W是三价有机基团，a是1、2或3的整数。

## 发明概述

本发明人认识到需要贮存稳定的化学组合物，包括那些含氟的、能成功地赋予长期耐久性、均匀的斥油和斥水性以及抗污垢和抗污损

性的组合物。这些化学组合物应该可溶于或者可分散在水和有机溶剂中，并优选不需要高温来进行固化。

简要地说，一个方面，本发明提供对纤维性基材进行处理以使其变得持久地斥水和油并且持久地耐干污垢的组合物，其包括：1)由以下步骤形成的含氟化合物尿烷：(a)使三或者高级聚异氰酸酯与活性含氟化合物的单官能化合物(优选C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>含氟化合物的单官能化合物)反应，后者的量足以与至少50%，优选至少75%的可用异氰酸酯基反应，和2)氟烷基(甲基)丙烯酸酯/聚氧化烯丙烯酸酯共聚物。任选，可以存在脂肪族单官能化合物，其量可与产物化合物中存在的高达20%的异氰酸酯基反应。任选，任何残余的异氰酸酯基可以是封端的异氰酸酯基团。

另一方面，本发明提供一种对纤维性基材进行处理，以使其变得持久地斥水和斥油并持久地耐干污垢的方法，该方法包括把上述组合物和任选一种或多种抗污损化合物(亦称污迹阻止剂)，比如丙烯酸和甲基丙烯酸聚合物和共聚物、磺化的酚醛树脂、及苯乙烯-马来酸酐聚合物和共聚物施用到纤维性基材上，所述组合物的施用或者与含氟化合物处理组合物在基材上的施用同时进行或者在其之前。

再一方面，本发明提供用这些能使基材具有外观保持性能，比如耐久的动态和静态排斥性、污垢释放性能以及斥污性的组合物处理过的纤维性基材。

除非另有说明，说明书和权利要求书中使用的以下术语具有如下意义：

"烷基"意指饱和的含有1-约12个碳原子的一价烃基，例如，甲基，乙基，1-丙基，2-丙基，戊基，等。

"亚烷基"意指饱和的含有1-约12个碳原子的二价烃基，例如，亚

甲基，亚乙基，亚丙基，2-甲基亚丙基，亚戊基，亚己基，等。

5 "固化的化学组合物"意指化学组合物在大约环境温度(15-35°C)或者较高的温度下被干燥或者溶剂已经从化学组合物中蒸发掉直到干燥，这种处理持续高达大约24小时。

10 "纤维质基材"意指由合成纤维组成的材料，比如机织织物，编织织物，无纺织物，地毯，及其他纺织品；以及由天然纤维组成的材料，比如棉布，纸张和皮革。

15 "含氟化合物的单官能化合物"意指具有一个能够与异氰酸酯基反应的活性官能团，和氟烷基或氟杂烷基的化合物，如  
 $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$ ， $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2NH_2$ ，  
 $C_2F_5O(C_2F_4O)_3CF_2SO_2N(H)C_2H_4SH$ ，等。

20 15 "杂烷基"基本上具有以上分别对烷基或者亚烷基给出的意义，例外之处是在烷基链中可能存在杂原子(即氧，硫，和/或氮)，这些杂原子通过至少一个碳彼此分离开来，例如， $CH_3CH_2OCH_2CH_2-$ ，  
 $CH_3CH_2OCH_2CH_2OCH(CH_3)CH_2-$ ， $C_4F_9CH_2CH_2SCH_2CH_2-$ ，  
 $CH_2OCH_2CH_2-$ ，等。

"卤素"意指氟，氯，溴，或者碘，优选氟和氯。

25 "长链单官能化合物"意指具有一个异氰酸酯-活性官能团和含12—72个碳原子的长链烃基的化合物，其中长链烃基可以是饱和的，不饱和的，或者是芳族的，并且可以任选被一个或多个氯、溴、三氟甲基、或者苯基取代，例如，

$CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH$ ,  $CH_3(CH_2)_{14}CH_2NH_2$ , 等。

30 "氧化烯"意指饱和的含有1-约12个碳原子和末端氧原子的二价烃

基，例如，亚甲基氧，亚乙基氧，亚丙基氧，2-甲基亚丙基氧，亚戊基氧，亚己基氧，等。

5 "全氟烷基"的意义基本上与上述烷基相同，除了烷基上所有的或者基本上所有的氢原子均被氟原子替代之外，并且碳原子的数目为约

3-约6，例如，全氟丙基，全氟丁基，全氟己基，等。

10 "全氟杂烷基"基本上具有以上对"全氟烷基"给出的意义，除了一个或多个相邻的-CF<sub>2</sub>-基团被链内氧、硫或者氮替代之外。

15 "全氟化的基团"意指有机基团，其中所有的或者基本上所有的碳上键合的氢原子均替换为氟原子，如全氟烷基，全氟杂烷基等。

15 "多官能团异氰酸酯化合物"意指含有三个或更多个连接到多价脂肪族或者环脂族有机基团上的异氰酸酯基(-NCO)或者封端异氰酸酯基的化合物，如二异氰酸己二酯，二异氰酸己二酯的缩二脲，等。

### 发明详述

20 本发明的含氟化合物处理剂包括：1)由以下组分反应形成的含氟化合物的尿烷化合物：(a)三或者高级异氰酸酯；(b)足以与至少50%的异氰酸酯(即，-NCO)基团反应的化学计量的活性含氟化合物的单官能化合物；和(c)和任选足以与一部分残余的异氰酸酯基反应的化学计量的脂肪族单官能化合物，和2)氟烷基(甲基)丙烯酸酯/聚氧化烯丙烯酸酯共聚物。

25 上述这些反应物形成含氟化合物尿烷化合物的混合物，其可溶于有机溶剂中或者可很容易地在水中乳化，它们可以提供热稳定的水性乳液，且适合于通过各种方法施用到基材上。

30 本发明的含氟化合物处理剂，当施用到同时还用一种或多种亲水

性抗污损化合物(有时也通称为"污迹阻止剂"), 比如丙烯酸和甲基丙烯酸聚合物和共聚物、磺化的苯酚甲醛树酯、和苯乙烯-马来酸酐聚合物和共聚物处理的基材上时, 具有特殊的效用。这样处理过的基材, 特别是地毯显示出优良的耐污性和优良的斥水和含油污迹性能。

5

通常, 本发明的处理组合物是乳液, 分散液或者溶液, 其中含约20—约99.5重量%的上述含氟化合物尿烷化合物, 0.5—约80重量%的所述含氟化合物聚合物。如果存在于组合物中, 那么污迹阻止剂可以高达含氟化合物尿烷与含氟化合物聚合表面活性剂总重量的6倍。在大多数情况下, 经济因素将迫使选择水性乳液, 尽管其他适当的溶剂也可以用来形成具有类似效用的乳液。根据需要, 对处理组合物可以进一步稀释。

15 处理组合物通常施用于地毯上的量为以纤维或者织物的重量计, 0.05—10重量%固体, 优选0.1—3重量%固体(通称纤维上的固体, 或者S.O.F)。非离子、阴离子、阳离子或者两性表面活性剂也可以用作施用时组合物的分散剂。

20 本发明的含氟化合物尿烷化合物可以由以下组分反应形成: (a)具有活性含氟化合物单官能化合物的三或者高级异氰酸酯, 和(b)任选有限量的脂肪族单官能化合物。反应可以根据公知的方法进行, 比如通过在适当的溶剂比如甲基异丁基酮(MIBK)中用少量二月桂酸二丁锡作为催化剂进行缩合。以这种方式形成的尿烷化合物可以在水中乳化或者溶于有机溶剂中, 并可以任选与一种或多种适当的可以用来稳定乳液的表面活性剂结合。

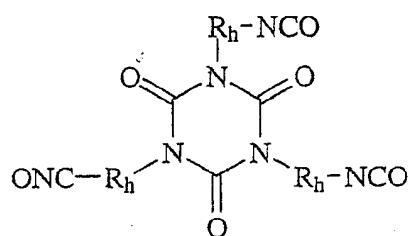
25 具有至少三个异氰酸酯官能度的任何脂肪族异氰酸酯都可以用于制备含氟化合物聚合物。在这类有用的化合物当中, 包括具有下式的含脂肪族三异氰酸酯官能度的缩二脲:



5

其中x是大于或等于1的整数，优选1—3，最优选1， $\text{R}_h$ 是二价非环的、直链或者支链的亚烷基，可以是例如六亚甲基、亚乙基、或者亚丁基。同样有用的还有下式的异氰脲酸酯三聚物：

10



15

其中 $\text{R}_h$ 如先前所述。

20

适当的多官能团异氰酸酯化合物的典型实例包括本发明中定义的多官能团异氰酸酯化合物的异氰酸酯官能衍生物。其衍生物的实例包括，但是不局限于，脲，缩二脲，脲基甲酸酯，异氰酸酯化合物的二聚物和三聚物(比如脲二酮和异氰脲酸酯)，和其混合物。任何适当的有机聚异氰酸酯，比如脂肪族、脂环族的、芳脂族或者芳族聚异氰酸酯均可以单独使用或者以两种或多种的混合物形式使用。脂肪族多官能团异氰酸酯化合物通常能提供比芳族化合物更好的光稳定性。

25

有用的脂环族多官能团异氰酸酯化合物的实例包括，但是不局限于，二环己甲烷二异氰酸酯( $\text{H}_{12}\text{MDI}$ ，以Desmodur<sup>TM</sup> W商购，可由拜耳公司，Pittsburgh，PA.得到)，4,4'-异丙基-二(环己基异氰酸酯)，异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)，环丁烷-1,3-二异氰酸酯，环己烷-1,3-二异氰酸酯，环己烷-1,4-二异氰酸酯(CHDI)，1,4-环己烷二(亚甲基异氰酸酯)(BDI)，1,3-二(异氰酸酯基甲基)环己烷( $\text{H}_6\text{XDI}$ )，3-异氰酸酯基甲基

-3,5,5-三甲环乙烷异氰酸酯，和其混合物。

有用的脂肪族多官能团异氰酸酯化合物的实例包括，但是不局限于，1,4-四亚甲基二异氰酸酯，己撑-1,4-二异氰酸酯，己撑-1,6-二异5  
氰酸酯(HDI)，1,12-十二烷二异氰酸酯基，2,2,4-三甲基-己撑二异氰酸  
酯(TMID)，2,4,4-三甲基-己撑二异氰酸盐(TMID)，2-甲基-1,5-戊撑二  
异氰酸酯，二异氰酸酯二聚体，己撑二异氰酸酯的脲，己撑-1,6-二异  
氰酸酯的缩二脲(HDI)(可得自拜耳公司，Pittsburgh，PA的Desmodur<sup>TM</sup>  
N-100和N-3200)，HDI的异氰脲酸酯(可得自拜耳公司，Pittsburgh，PA.  
10  
的Desmodur<sup>TM</sup> N-3300和Desmodur<sup>TM</sup> N-3600)，HDI的异氰脲酸酯和HDI  
的脲二酮的共混物(可得自拜耳公司，Pittsburgh，PA.的Desmodure<sup>TM</sup>  
N-3400)，和其混合物。  
15

适当的市售的多官能团异氰酸酯例如是，Desmodur<sup>TM</sup> N-3200，  
Desmodur<sup>TM</sup> N-3300，Desmodur<sup>TM</sup> N-3400，Desmodur<sup>TM</sup> N-3600，  
Desmodur<sup>TM</sup> H(HDI)，和Desmodur<sup>TM</sup> N-100，每一种均得自拜耳公司，  
Pittsburgh，PA。

其他有用的三异氰酸酯由3摩尔的二异氰酸酯与1摩尔的三醇反应  
20  
得到。例如，甲苯二异氰酸酯、3-异氰酸酯基甲基-3,4,4三甲环乙烷异  
氰酸酯、或者间-四甲基二甲苯二异氰酸酯可以与1,1,1-三(羟甲基)丙烷  
反应形成三异氰酸酯。与间-四甲基二甲苯二异氰酸酯的反应产物是市  
售产品，如CYTHANE 3160(American Cyanamid，Stamford，Conn.)。

25  
因为它们具有广泛的商业来源，因此含聚异氰酸酯官能团的缩二脲  
和由己撑二异氰酸酯均聚得到的异氰脲酸酯优先用于本发明中。这种化  
合物例如以商品名Desmodur销售，其产品可从Miles Corp得到。

在与含氟化合物的单官能化合物和脂肪族单官能化合物反应后，  
30  
剩余的异氰酸酯基可以任选是封端的异氰酸酯基团。术语"封端的异氰

酸酯"意指其中异氰酸酯基已经与封端剂反应的(聚)异氰酸酯。

5 异氰酸酯封端剂是在与异氰酸酯基反应时得到在室温下不与那些在室温下通常会与异氰酸酯反应的化合物起反应，但是在高温下却会与异氰酸酯活性化合物反应的基团的化合物。通常，在高温下，封端基团将从封端的(聚)异氰酸酯化合物中释放出来，并因此再一次生成异氰酸酯基，它们之后可与异氰酸酯活性基团反应。封端剂和其机理已经在以下文献中进行了详细描述："Blocked isocyanates III.: Part. A, Mechanisms and chemistry"，作者Douglas Wicks和Zeno W., Wicks Jr.,  
10 Progress in Organic Coatings, 36(1999), 14-172页。

15 封端的异氰酸酯通常是封端的二或者三异氰酸酯或者其混合物，它们可以由异氰酸酯与具有至少一个能够与异氰酸酯基反应的官能团的封端剂反应得到。优选的封端异氰酸酯是在低于150℃的温度下能够与异氰酸酯活性基团反应的封端的聚异氰酸酯，它们优选在高温下解封出封端剂。优选的封端剂包括芳酚比如苯酚，内酰胺比如ε-己内酰胺、δ-戊内酰胺、γ-丁内酰胺，肟比如甲醛肟、乙醛肟、丁酮肟、环己酮肟、苯乙酮肟、二苯甲酮肟、2-丁酮肟或者二乙基乙二肟。另外适当的封端剂包括亚硫酸氢盐和三唑。  
20

用于形成含氟化合物尿烷组合物的有代表性的含氟化合物单官能化合物可以由下式表示：



25 其中， $R_f$ 表示含有3—约12个碳原子，优选3-8个碳原子，更优选含有约3—约5个碳原子的全氟烷基或全氟杂烷基； $R_f$ 可以包含直链、支链、或者环状氟化亚烷基或者其与直链、支链或环状亚烷基的组合； $R_f$ 优选不含可聚合的烯烃不饱和度，并且可以任选包含悬链线状的杂原子，比如氧，二价或六价的硫，或者氮；优选全氟化的基团，但是氢或氯原子可以作为取代基存在，条件是对于每两个碳原子来说，存在不超过一个这两种原子； $R_f$ 基团的末端部分是完全氟化的，优选包  
30

含至少7个氟原子，例如， $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ， $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-$ ， $-\text{CF}_2\text{SF}_5$ 等。优选， $R_f$ 包含约40重量%—约80重量%的氟，更优选约50重量%—约78重量%的氟；全氟化的脂族基(即式 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-$ 的全氟烷基)是最优选的 $R_f$ 方案；

$Q'$ 是有机连接基；

5  $Z$ 是能够与聚异氰酸酯的异氰酸酯基反应的官能团。有用的 $Z$ 基团包括，但是不局限于 $-\text{NH}_2$ ， $-\text{SH}$ ， $-\text{OH}$ ， $\text{NCO}$ ， $\text{NR}^1\text{H}$ ，其中 $R^1$ 如先前定义。

10 氟代脂肪族基团， $R_f$ ，通过连接基 $Q'$ 连接到 $Z$ 基团上。连接基 $Q'$ 可以是共价键，杂原子如O或S，或是有机片断。连接基 $Q'$ 优选为含1—约20个碳原子的有机片断，任选包含含氧、氮、或硫的基团或其组合，优选不含实质上会干扰自由基低聚的官能团，如可聚合的烯属双键、硫醇、易转移的氢原子如异丙苯基氢、及本领域技术人员公知的其他这类官能度。适合于连接基 $Q'$ 结构的实例包括直链、支链、或环状亚烷基，亚芳基，芳亚烷基，氧杂，氧化，硫，磺酰基，亚硫酰基，15 亚氨基，磺酰胺基，碳酸酰胺基，羰基，亚脲烷基，次脲基，和其组合如磺酰胺基亚烷基。

20 优选的连接基 $Q'$ 可以根据制备的容易程度与商业可得性选择。以下是一部分有代表性的适当的有机 $Q'$ 基团的列表。为了以下列表的目的，每一个 $k$ 均独立地为0—约20的整数， $R_1'$ 是氢、苯基或者含1—约4个碳原子的烷基， $R_2'$ 是含1—约20个碳原子的烷基。每一个结构都是无方向性的，即 $-(\text{CH}_2)_k\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 等价于 $-\text{O}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_k-$ 。

|    |  |  |
|----|--|--|
|    | -SO <sub>2</sub> NR <sub>1</sub> '(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> O(O)C-                                 | -CONR <sub>1</sub> '(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> O(O)C-   |
|    | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> O(O)C-  | -CH <sub>2</sub> CH(OR <sub>2</sub> ')CH <sub>2</sub> O(O)C-   |
|    | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> C(O)O-  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> SC(O)-  |
|    | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> O(O)C-                                 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> O(O)C-                                 |
| 5  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> O(O)C-                  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> OC(O)-                                 |
|    | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> SO <sub>2</sub> NR <sub>1</sub> '(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> O(O)C- | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> SO <sub>2</sub> -   |
|    | -SO <sub>2</sub> NR <sub>1</sub> '(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> O-                                     | -SO <sub>2</sub> NR <sub>1</sub> '(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> -                                      |
|    | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> C(O)O-                                 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> SO <sub>2</sub> NR <sub>1</sub> '(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> C(O)O- |
|    | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> C(O)O-                  | -CONR <sub>1</sub> '(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> C(O)O-   |
| 10 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> C(O)O-                                 | -CH <sub>2</sub> CH(OR <sub>2</sub> ')CH <sub>2</sub> C(O)O-   |
|    | -SO <sub>2</sub> NR <sub>1</sub> '(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> C(O)O-                                 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> O-  |
|    | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> NR <sub>1</sub> 'C(O)O-   | -OC(O)NR <sub>1</sub> '(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> -   |

优选，Q'是-SO<sub>2</sub>N(R<sup>1</sup>)R<sup>2</sup>-，其中R<sup>1</sup>是氢或低级烷基，比如C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基；R<sup>2</sup>是亚烷基基团杂亚烷基，优选C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>亚烷基。有代表性的优选的含氟化合物单官能化合物包括：

|   |  |
|---|--|
| CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH,                                  | CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OH,             |
| CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )NH <sub>2</sub> ,                | CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH, |
| CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH, | C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH,                                  |
| CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> N(H)(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH,   | C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH,                                   |
| CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> ,                    | C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH,                                   |

|   |   |   |
|---|---|---|
|   | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,            | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ ,                                 |
| 5 | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ ,                     | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,   |
|   | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_6\text{H}_5$ , |
|   | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,            | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_2)_4\text{SH}$ ,                                 |

10

出人意料的是，现已发现，本发明的含氟化合物尿烷化合物含有 $\text{C}_3\text{-C}_6$ 氟烷基时，得到的排斥性和/或抗污迹性能可与由高级氟烷基所得到的这些性能相比。

15

迄今为止，人们都相信，为提供满足要求的性能，需要具有至少8个碳原子的全氟烷基，低级全氟烷基的性能随着碳数的降低而下降。此外，现已发现，只有含 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{-R}^2-$ 连接基(如本发明中定义)的那些含氟化合物单官能化合物以减少时保持满足要求的性能，而那些具有其他连接基如 $-\text{C}_n\text{H}_2-$ 的化合物，其性能果然如预期中那样会降低。

20

25

含氟化合物组合物在各种施用场合，包括例如斥油和/或斥水的组合物以及表面活性剂组合物中已经得到了广泛的应用。当暴露于外界环境中存在的生物、热、氧化、水解和光解条件下时，某些已知的含氟化合物组合物最终会降解成含全氟辛基的化合物。已经有人报道说某些含全氟辛基的化合物( $\text{C}_8\text{F}_{17}-$ )可能会倾向于生物集聚在生物机体内；其中已经提到某些含氟化合物组合物潜在地具有这种倾向。例如，参见美国专利5,688,884(Baker等人)。因此，希望含氟组合物在有效提供希望的功能性，例如，斥水和斥油性、表面活性等的同时，能更有效地从生物系统中排除出来。

30

鉴于低级全氟烷基明显比较长链全氟烷基，如全氟辛基不太有效这样的教导，本发明组合物的性能是很令人惊讶的。例如，已经表明，由全氟羧酸和全氟磺酸得到的表面活性剂，当链长变化时，其性能有

相当大的差异。参见，例如Organofluorine Chemicals and their Industrial Applications, R. E. Banks编著, Ellis Horwood Ltd.出版(1979), 56页; J. O. Hendrichs, Ind. Eng Chem., 45, 1953, 103页; M. K. Bennett和W. A. Zisman, J. Phys. Chem., 63, 1959, 1912页。

5

此外，已经创造出各种不同的模型来解释以存在于空气/液体界面上的单层氟化羧酸或磺酸为基础的氟化聚合物涂层的低表面能和所得到的高接触角数据。这些数据说明，只有当最高为7个碳原子的全氟烷基( $C_7F_{15-}$ )完全氟化后，各种液体在表面上的接触角(并由此衍生为表面能量)才接近全氟化酸单层的接触角(参见N. O. Brace, J. Org. Chem., 27, 1962, 4491页和W. A. Zisman, Advan. Chem., 1964, 22页)。因此，人们将预计，从已知的全氟羧酸和全氟磺酸衍生物的性能可以预测含氟烷基的氟化涂层的性能(例如，通过氟烷基(甲基)丙烯酸酯的聚合制备的涂层)，而且，氟化聚合物涂层的表面能将与氟化聚合物涂层中氟烷基的链长有关。

15

令人惊奇的是，现已发现，包括氟烷基磺酰胺基片断，其中氟烷基包含3—6个碳原子的组合物，其表面能量和接触角性能可与包括较长链氟烷基同系物的纺织品处理剂，比如具有全氟辛基的那些纺织品处理剂相比。

20

本发明的处理组合物提供额外的优点。首先，用于本发明处理组合物中的包含较短氟烷基的前体化合物在制备时，单位重量的成本可以更低，因为在相同的重量基位下，在保持其有效低的表面能涂层效能的同时，收率更高。例如，在电氟化方法中，与全氟辛酰基氟化物前体(31%)相比，七氟丁酰基氟化物前体的制备收率可以为60% (Preparation, Properties, and Industrial Applications of Organofluorine Compounds, 编者R. E. Banks, Ellis Horwood Ltd. (1982), 26页)。此外，短链羧酸(假定的中间体降解产物)与较长链同系物相比，毒性更小，更不易生物聚集。

30

在形成本发明的含氟化合物尿烷组合物中，任选可与含氟化合物单官能化合物结合的脂肪族单官能化合物可以用来在不相应降低由处理剂中的含氟化合物性能所得到的性能的情况下降低处理组合物的总成本。如果使用的话，脂肪族单官能化合物的加入量可以是足以与任何残余的异氰酸酯基反应的量。通常，脂肪族单官能化合物的加入量不大于可用异氰酸酯基的33%，优选低于20%。有用的脂肪族单官能化合物包括含1—72个碳原子的直链、支链、或环状脂肪族单官能化合物。这种脂肪族单官能化合物优选不含可聚合的烯属不饱和度，并可以任选包含悬链线状的杂原子，比如氧、二价或六价硫、或氮。

有用的非氟化的单官能化合物包括式R<sup>'''</sup>-Z表示的那些，其中R<sup>'''</sup>是脂肪族烷基或杂烷基，Z是异氰酸酯活性官能团。有用的Z基团包括，但是不局限于-NH<sub>2</sub>，-SH，-OH，-NCO，NR<sup>1</sup>H，其中R<sup>1</sup>是氢或者低级烷基，比如C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基。

本发明化学组合物的其他优选实施方案包括由具有12—72个碳原子的长链脂肪族单官能化合物得到的组合物。已经公知，长链烃基团通常具有很差的斥油性；但是，本发明包括具有12-72碳原子的末端长链烃基的化学组合物却能给予优良的污迹释放性能。适合用于本发明化学组合物的长链脂肪族单官能化合物包括至少一个、基本上无支链的、含有12—约72个碳原子的脂族醇，其可以是饱和的、不饱和的或者芳族的。这些长链烃一元醇可以任选被取代，例如被诸如一个或多个氯、溴、三氟甲基、或者苯基的基团取代。有代表性的长链烃一元醇包括1-辛醇，1-癸醇，1-十二烷醇，肉豆蔻醇，1-十六醇，1-十八醇等，和其混合物。优选的长链烃一元醇具有12—50个碳原子，更优选12—50个碳原子，为了其水溶性，最优选18-40个碳原子。

同样可用于本发明作为纺织品处理剂的被含氟化合物处理剂与无氟增充剂化合物的共混物。这些增充剂化合物，只是体系的任选组分，

可以加入到体系中，用来在不限制由所使用处理剂中含氟化合物的特征得到的性能的条件下降低处理剂的总成本。在可用作处理增充剂的无氟化合物当中，包括硅氧烷，丙烯酸酯和取代的丙烯酸酯聚合物和共聚物，含N-羟甲基丙烯酰胺的丙烯酸酯聚合物，尿烷，含封端异氰酸酯的聚合物和低聚物，脲或者三聚氰胺与甲醛的缩合物或者预缩合物，乙二醛树脂，由脂肪酸与聚酰胺及其表氯醇加合物缩合而成的脂肪酸与三聚氰胺或脲衍生物的缩合物，蜡，聚乙烯，聚氯乙烯，烷基烯酮二聚体，酯，和酰胺。这些无氟增充剂化合物的共混物也被认为可以使用。在处理剂中，增充剂化合物的相对量对于本发明来说不是关键的。但是，含氟化合物处理剂的总组成中，相对于整个系统中存在的固体量，应该包含至少3重量%，优选至少约5重量%的与碳结合的氟。

尿烷化合物可以根据以下逐步合成步骤来制备。本领域技术人员将懂得，这些步骤的次序是没有限定的，可以进行修正以便生成希望的化学组合物。合成中，将多官能团异氰酸酯化合物和含氟化合物单官能化合物在无水条件下溶解在一起，优选在溶剂中溶解，然后在大约40-80°C，优选大约60-70°C下，在催化剂的存在下，将所得溶液搅拌加热半小时到2小时，优选1小时。根据反应条件(例如，反应温度和/或使用的多官能团异氰酸酯)，可以使用的催化剂量最多为多官能团异氰酸酯/含氟化合物单官能化合物混合物的约0.5重量%，但是通常需要约0.00005—约0.5重量%，优选0.02—0.1重量%。

适当的催化剂包括，但是不局限于叔胺和锡化合物。有用的锡化合物的实例包括锡(II)和锡(IV)盐，诸如亚锡辛酸盐，二月桂酸二丁锡，二乙酸二丁基锡，二丁基锡二(2-乙基己酸盐)和二丁基锡氧化物。有用的叔胺化合物的实例包括三乙胺，三丁胺，三乙二胺，三丙胺，二(二甲基氨基乙基)醚，吗啉化合物如乙基吗啡，和2,2'-二吗啉基二乙基醚，1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO，Aldrich Chemical Co.，Milwaukee, Wis.)，和1,8-二氮杂双环[5.4.0.]十一碳-7-烯(DBU, Aldrich

Chemical Co., Milwaukee, Wis.)。优选锡化合物。

所得带异氰酸酯官能团的尿烷化合物然后可以进一步与一种或多种上述脂肪族单官能化合物反应。将单官能化合物加入到上述反应混合物中并完全与任何残余的可用的-NCO基团反应。上述温度、无水条件、和搅拌继续进行半小时到两小时，优选1小时。从而使含氟端基和任选未氟化的脂族基结合形成尿烷化合物。  
5

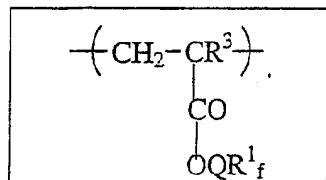
每一含氟化合物尿烷化合物均包括由至少一种多官能团异氰酸酯化合物与至少一种含氟化合物单官能化合物反应衍生得到的尿烷基团。含氟化合物尿烷化合物被(i)一个或多个全氟烷基，或者一个或者多个全氟杂烷基；和(ii)任选一个或多个非氟化的脂族基封端。很清楚，反应产物将是化合物的混合物，其中将包括某些百分比的所述化合物，但是可以此外包括具有不同取代型式和取代度的尿烷化合物。因此，组合物可以包括如下式的化合物：  
10  
15



其中  $R_f^*$  是  $R_f Q' - Z'$ ，  $Z'$  是  $Z$  的残基，  $A$  是所述脂肪族异氰酸酯的残基，化合价为  $m$ ，  $R''$  是由脂肪族单官能化合物得到的脂烃基，  $n$  (平均) 至少为 1.5，优选至少为 2。  
20

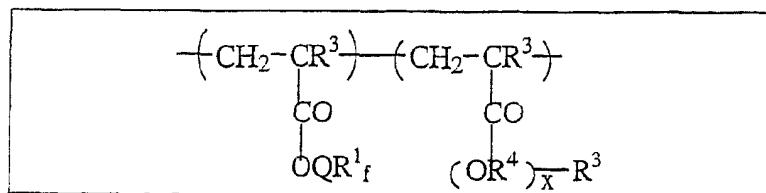
用于本发明的含氟化合物丙烯酸酯聚合物包括具有下式所示的聚合的含氟化合物丙烯酸酯单体单元：

25



30

优选，聚合物表面活性剂包括含氟化合物单体单元的互聚合单元，聚(氧化烯)丙烯酸酯单体单元具有下式所示的随机排列的重复单元：



5

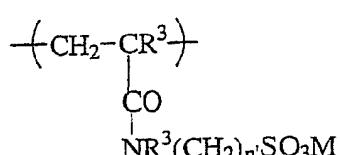
其中， $\text{R}^1_f$ 是含有3—约12个碳原子的氟烷基，优选3—8个碳原子，更优选含有约3—约5个碳原子， $\text{R}^3$ 是H或者C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基， $\text{R}^4$ 是含有2—4个碳原子的亚烷基，Q是有机连接基，x是至少为5的整数，通常是10—75，并且可以高达100。

10

共聚物可以如WO 01/30873所述制备。

上述聚合物表面活性剂还可以包括互聚合的带有用于改进水溶性或者水分散性的水增溶基的丙烯酸酯或者丙烯酰胺单体单元。水增溶极性基团可以是阴离子的，非离子的，阳离子的或者两性的。优选的阴离子基团包括，但是不局限于，磺酸基(例如，-SO<sub>3</sub>M)，硫酸基(例如，-OSO<sub>3</sub>M)，和羧酸基(例如，-C(=O)OM)。M是氢、金属阳离子如碱或者碱土金属阳离子(例如，钠，钾，钙或者镁等)、或者是氨基阳离子，如铵基或者叔胺(例如(HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>HCH<sub>3</sub>)。磺酸根极性基团以包括聚丙烯酸酯和聚丙烯酰胺的低聚物或者聚合物的形式使用。可以与先前所述的单体互聚合以提供水增溶极性基团的单体是下式的聚丙烯酰胺磺酸盐：

25



其中 $\text{R}^3$ 定义如上，

$n'$ 是1-10的整数，

M是氢、金属阳离子、或者质子化的胺。

30

优选的阴离子基团是2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸(AMPS)或者其钾盐。

5 有代表性的有用的阳离子水增溶基包括，例如，铵或者季铵盐。优选的提供阳离子水增溶基的单体包括甲基丙烯酸二甲氨基乙酯，丙烯酸二甲氨基乙酯等。

10 在这里表示为R<sup>1</sup><sub>f</sub>的氟代脂肪族基团是稳定的，惰性的，非极性的，优选饱和的一价片断，它既是憎油性的，也是憎水性的。氟化聚合物优选包括3—约25个R<sup>1</sup><sub>f</sub>基团，优选包括以低聚物的总重量计约5重量%—约30重量%，更优选约8重量%—约20重量%的氟，氟的位置基本上在R<sup>1</sup><sub>f</sub>基团内。R<sup>1</sup><sub>f</sub>优选包含至少约3—约12个碳原子，优选3—8个碳原子，更优选约3—约5个碳原子。R<sup>1</sup><sub>f</sub>可以包含直链、支链、或者环状氟化烷基或其组合或者其与直链、支链、或者环状烷基的组合。R<sup>1</sup><sub>f</sub>优选不含可聚合的烯属不饱和度，并且可以任选包含悬链线状的杂原子，如氧、二价或六价的硫、或者氮。优选，R<sup>1</sup><sub>f</sub>包含约40重量%—约78重量%的氟，更优选约50重量%—约78重量%的氟。R<sup>1</sup><sub>f</sub>基团的末端部分包含全氟化的端基。该端基优选包含至少7个氟原子，如，CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF-、-CF<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>、等等。全氟化的脂族基，即，式C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>，是最优选的R<sup>1</sup><sub>f</sub>方案。

25 氟代脂肪族基团，R<sup>1</sup><sub>f</sub>，通过Q表示的连接基连接到酯基上。连接基Q可以是共价键，杂原子，如O或S，或者是有机片断。连接基Q优选为含1—约20个碳原子的有机片断，任选包含含氧、氮、或硫的基团或其组合，优选不含实质上会干扰游离基低聚的官能团，如可聚合的烯属双键、硫醇、易转移的氢原子如异丙苯基氢、及本领域技术人员公知的其他这类官能度。适合于连接基Q结构的实例包括直链、支链、或环状亚烷基，亚芳基，芳亚烷基，氧杂，氧化，硫，磺酰基，亚硫酰基，亚氨基，磺酰胺基，碳酸酰胺基，羰基，亚脲烷基，次脲基，和其组合如磺酰胺基亚烷基。优选的连接基Q可以根据制备的容

5

易程度与商业可得性选择。以下是一部分有代表性的适当的有机Q基团的列表。为了以下列表的目的，每一个k均独立地为0—约20的整数，R<sub>1</sub>'是氢、苯基或者含1—约4个碳原子的烷基，R<sub>2</sub>'是含1—约20个碳原子的烷基。每一个结构都是无方向性的，即-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>C(O)O-等价于-O(O)C(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-。

10

15

20

|  |  |
|--|--|
| -SO <sub>2</sub> NR <sub>1</sub> '(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> O(O)C-                                 | -CONR <sub>1</sub> '(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> O(O)C-   |
| -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> O(O)C-  | -CH <sub>2</sub> CH(OR <sub>2</sub> ')CH <sub>2</sub> O(O)C-   |
| -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> C(O)O-  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> SC(O)-  |
| -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> O(O)C-                                 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> O(O)C-                                 |
| -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> O(O)C-                  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> OC(O)-                                 |
| -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> SO <sub>2</sub> NR <sub>1</sub> '(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> O(O)C- | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> SO <sub>2</sub> -   |
| -SO <sub>2</sub> NR <sub>1</sub> '(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> O-                                     | -SO <sub>2</sub> NR <sub>1</sub> '(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> -                                      |
| -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> C(O)O-                                 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> SO <sub>2</sub> NR <sub>1</sub> '(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> C(O)O- |
| -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> C(O)O-                  | -CONR <sub>1</sub> '(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> C(O)O-   |
| -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> C(O)O-                                 | -CH <sub>2</sub> CH(OR <sub>2</sub> ')CH <sub>2</sub> C(O)O-   |
| -SO <sub>2</sub> NR <sub>1</sub> '(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> C(O)O-                                 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> O-  |
| -(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> NR <sub>1</sub> 'C(O)O-   | -OC(O)NR'(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> -   |

为了连接R<sub>f</sub><sup>1</sup>，Q优选为亚烷基或者磺酰胺基，或者磺酰胺基亚烷

基。

25

30

在(OR<sup>4</sup>)<sub>x</sub>中，R<sup>4</sup>是含有2—4个碳原子的亚烷基，如-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-，-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-，-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-，和-CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)-，所述聚(氧化烯)中的氧化烯单元相同，如聚(氧化丙烯)，或者以混合物的形式存在，如直链或者支链无机分布的氧化乙烯和氧化丙烯单元或者直链或者支链的嵌段氧化乙烯单元和嵌段氧化丙烯单元。聚(氧化烯)链可以被一个或多个悬链线状的键打断或者包括一个或多个悬链线状的键，尽管优选这种键中不存在包含活性氢原子的活性官能团，条件是这种键基本上不改变聚(氧化烯)链赋予溶解性的特征。[术语"活性氢原子"在用于本申请时意指对格氏试剂具有反应活性的氢原子(不同于酰胺基氢原

子), 如以下文献所述: J. Am. Chem. Soc., 49, 3181(1927)]。当所述悬链线状的键具有3或以上的原子价时, 它们提供获得支链氧化烯单元的方式。低聚物中的聚(氧化烯)基团可以相同或者不同, 并且它们可以是悬垂的。为了得到所述希望的溶解度, 也优选聚(氧化烯)基团的分子量在约500-5000之间或者更高, 如100,000或以上, 更优选2000—4000。

X是氧, 硫或者连接基, 其优选是含1—约20个碳原子的有机片断, 任选包含含氧、氮、或硫的基团或者其组合, 优选不含官能团。

10

15

这些中特别优选的是包含一个聚氧化丙烯且具有至少一个连接到聚氧化丙烯嵌段上的另外的聚氧乙烯嵌段的那些。在分子中可以存在另外的聚氧乙烯或聚氧化丙烯嵌段。平均分子量在约500—约15,000范围内的这些物质通常可得自BASF公司制造的PLURONIC<sup>TM</sup>, 以及许多其他化学供应商的其他商标。另外, 称为PLURONIC<sup>TM</sup> R(逆转的Pluronic结构)的聚合物也可用于本发明。

20

特别有用的聚氧化丙烯聚氧乙烯嵌段聚合物, 其中心嵌段是聚氧化丙烯单元, 在中心嵌段每一侧连接有聚氧化乙烯单元嵌段。这些共聚物具有如下通式:



其中m是约21—约54的整数, n是约7—约128的整数。

25

另外有用的嵌段共聚物是中心嵌段为聚氧化乙烯单元, 在中心嵌段每一侧连接有聚氧化丙烯单元的嵌段聚合物。该共聚物具有如下通式:



其中m是约14—约164的整数, n是约9—约22的整数。

30

可用于含九氟丁烷磺酰胺基段的本发明共聚物的另一种优选的聚

氧化烯片断由分子量为约200-10,000的聚乙二醇得到。适当的市售的聚乙二醇可得自Union Carbide的商标CARBOWAX<sup>TM</sup>。

丙烯酸酯共聚物，例如可以通过自由基引发的含氟代脂肪族基团的丙烯酸酯(丙烯酸氟烷基酯)与聚(氧化烯)单丙烯酸酯或二丙烯酸酯或其混合物的共聚制备得到。可以控制调节引发剂的浓度和活性、单体的浓度、温度、以及链转移剂，如硫醇，例如正辛基硫醇来控制聚丙烯酸酯聚合物的分子量。氟代脂肪族丙烯酸酯，如上述制备中描述的氟代脂肪族丙烯酸酯在本领域中是已知的(例如，参见美国专利2,803,615, 2,642,416, 2,826,564, 3,102,103, 3,282,905, 和3,304,278)。用于上述制备的聚(氧化烯)丙烯酸酯及可用于这种目的的其他丙烯酸酯，可以从市售的羟基和烷氧基聚(氧化烯)物质制备，比如以商标PLURONIC、CARBOWAX、NECKS、和TRITON销售的那些物质，在制备时使这种羟基物质以已知的方式与丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰氯、或丙烯酸酐反应。

适合于，例如通过相应含聚(氧化烯)末端烯属不饱和共聚单体的共聚合来制备本发明聚合物的其他含氟代脂肪族基团的末端烯属不饱和单体在本领域中是已知的(例如，参见美国专利2,592,069, 2,995,542, 3,078,245, 3,081,274, 3,291,843, 和3,325,163，适合于提供含氟代脂肪族基团的结构单元的烯属不饱和物质参见美国专利3,574,791)。含氟化合物丙烯酸酯聚合物也可以任选包含从其他单体，比如丙烯酸烷基酯、1,1-二氯乙烯、和N-羟甲基丙烯酰胺获得的单元。

可用于本发明的含氟化合物丙烯酸酯聚合物参见，例如美国专利3,787,351(Olson), 4,795,793(Amimoto等), 5,350,795(Smith等)和本申请人于2000年10月27日提交的共同未决申请U.S.S.N.09/698,987。

优选，以固体含量计，含氟化合物丙烯酸酯聚合物的存在量为约0.5—80重量%。优选，以固体含量计，含氟化合物尿烷的存在量为约

20—99.5重量%。如果组合物中存在污迹阻止剂的话，其含量可以高达含氟化合物尿烷与含氟化合物聚合物表面活性剂总重量的6倍。通常，处理组合物包含至少约65%的水。

5 本发明的含氟化合物组合物可以任选同一种或多种非氟化的添加剂混合。这些非氟化的添加剂包括本领域已知的用于在与适当的含氟化合物试剂一起施用于地毯上时提供抗污垢作用的任何非氟化的化合物。这种化合物包括，例如烃表面活性剂如丁二酸酯的水溶性磺酸盐，特别是磺基丁二酸二辛酯的钠盐(DOSS)，支链和直链的醇乙氧基化物，烷基化的炔二醇，聚乙氧基化的硅氧烷，和烷基、烷基醚和烷基芳基的硫酸酯、磺酸酯及其相应的酸。特别有用的烃表面活性剂是氧化六联苯二磺酸二钠。

15 可用于本发明的非氟化的添加剂也包括亲水性的抗污迹化合物，如丙烯酸和甲基丙烯酸聚合物和共聚物、磺化的酚-醛树脂、以及苯乙烯-马来酸酐聚合物。这些化合物的共混物也被认为可以使用。适合用于本发明的另外的非氟化化合物包括美国专利5,098,774(Chang)中描述的磺化的酚醛清漆树脂组合物，和美国专利5,316,850(Sargent等人)中描述的那些化合物。如果组合物中存在污迹阻止剂的话，其含量可以20 高达含氟化合物尿烷与含氟化合物聚合物表面活性剂总重量的6倍。

适合于与本发明的含氟化合物处理组合物组合的非氟化的添加剂市售商品包括以下所述：得自Rohm & Haas公司的Aerosol<sup>TM</sup> OT；得自Air Products Inc.的Surfynol<sup>TM</sup> Surfactant 440；得自ICI Americas Corp.的Synthrapol<sup>TM</sup> KB Surfactant；得自Union Carbide Corp.的Silwet<sup>TM</sup> Surfactant L-77；得自Witco Corp.的Witch<sup>TM</sup> Surfactant 1298；以及得自Rhone-Poulenc, Inc的Siponate<sup>TM</sup> Surfactant DS-10，和得自Dow Chemical的Dowfax 8390。

30 含氟化合物处理剂优选与一种或多种本领域已知的非氟化的化合

5

物一起施用于基材上，它与含氟化合物试剂一起施用于基材上时，赋予基材抗污迹性能。这些抗污迹化合物可以组成应用本发明含氟化合物处理剂的预处理剂，即，它们可以在施用含氟化合物处理剂之前施用，或者可以与含氟化合物处理剂同时施用，即，在相同的工艺步骤中施用。本领域已知的这些通常称作"污迹阻止剂"的化合物包括，亲水性的抗污迹化合物如丙烯酸和甲基丙烯酸的聚合物及其共聚物，磺化的苯酚甲醛树酯， $\alpha$ -烯烃-马来酸酐共聚物，以及苯乙烯-马来酸酐聚合物和共聚物。这种化合物的共混物也被认为可以使用。

10

优选的污迹阻止剂包括多羧酸盐，如水解的苯乙烯/马来酸酐共聚物的铵盐，作为用于未清洗地毯耐污垢处理剂中的组分。多羧酸盐优选与含氟化合物尿烷及含氟化合物聚合物表面活性剂组合使用，以使地毯纤维具有抗污性，斥水性，和斥油性。

15

已经发现，当在较高pH下(即，对于先前提到的实例来说，pH值在约5—约11范围内)施用时，这些混合物赋予较好的排斥性能。

20

通常，可用于本发明的多羧酸盐包括分子量至少为400克每摩尔，优选至少1000克每摩尔，且以每酸当量聚合物的克数计当量不大于300克每当量，优选不大于150克每当量的多羧酸的铵盐和碱金属盐。多羧酸盐当在室温下测定时应该是非粘性固体。

25

有用的多羧酸包括含丙烯酸的聚合物；即，聚丙烯酸，丙烯酸与一种或多种可与丙烯酸共聚的其他单体的共聚物，和聚丙烯酸与一种或多种含丙烯酸的共聚物的共混物。这些可以用公知的用于烯属不饱和单体聚合的方法制备。优选，多羧酸是含甲基丙烯酸的聚合物，例如，聚甲基丙烯酸；甲基丙烯酸与一种或多种可与甲基丙烯酸共聚的其他单体的共聚物；以及聚甲基丙烯酸与一种或多种甲基丙烯酸共聚物的共混物。

30

可用于本发明的多羧酸聚合物也可以用本领域公知的用于烯属不饱和单体聚合的方法制备。这种单体包括一元羧酸，多羧酸，以及单和多羧酸的酸酐；羧酸的取代与未取代的酯及酰胺，还有酸酐；腈；乙烯系单体；亚乙烯基单体；单烯属和多烯属单体；以及杂环单体。

5

特定的有代表性的单体包括，衣康酸，柠檬酸，乌头酸，马来酸，马来酸酐，富马酸，巴豆酸，肉桂酸，油酸，棕榈酸，和这些酸的取代或未取代的烷基与环烷基酯，所述烷基或环烷基具有1-18个碳原子，如甲基，乙基，丁基，2-乙基己基，2-碘乙基，乙酰氨基乙基，氰乙基，羟乙基， $\beta$ -羧乙基和羟丙基。同样包括在内的是上述酸的酰胺，如丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，羟甲基丙烯酰胺，1,1-二甲基碘乙基丙烯酰胺，丙烯腈，和甲基丙烯腈。也可以使用各种取代和未取代的芳族和脂肪族乙烯系单体；例如，苯乙烯， $\alpha$ -甲基苯乙烯，对-羟基苯乙烯，氯代苯乙烯，碘基苯乙烯，乙烯醇，N-乙烯基吡咯烷酮，醋酸乙烯酯，氯乙烯，乙烯基醚，二乙烯基硫，乙烯基甲苯，丁二烯，异戊二烯，氯丁二烯，乙烯，异丁烯，和1,1-二氯乙烯。另外有用的是各种的硫酸化的天然油，如硫酸化的蓖麻油，硫酸化的鲸油，硫酸化的豆油，和碘化脱水蓖麻油。特别有用的单体包括丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯，衣康酸，苯乙烯，苯乙烯碘酸钠，和硫酸化蓖麻油，单独使用或组合使用。

25

在含甲基丙烯酸的聚合物中，甲基丙烯酸优选占聚合物的约30—100重量%，更优选约60—90重量%。聚合物中甲基丙烯酸的最佳比例取决于使用的共聚单体，共聚物的分子量，和物质使用时的pH值。当不溶于水的共聚单体如丙烯酸乙酯与甲基丙烯酸共聚时，它们可以占含甲基丙烯酸聚合物的高达约40重量%。当水溶性共聚单体如丙烯酸或丙烯酸碘乙基酯与甲基丙烯酸共聚时，水溶性共聚单体优选构成含甲基丙烯酸聚合物的至多30重量%，优选，含甲基丙烯酸的聚合物还包括高达约50重量%的不溶于水的单体。

30

可用于制备本发明多羧酸盐的市售的丙烯酸聚合物包括Carbopola(得自B. F. Goodrich)和Leukotan系列物质如Leukotan 970, Leukotan 1027, Leukotan 1028, 和Leukotan QR 1083, 均得自Rohm and Haas Company。

5

用于制备本发明多羧酸盐的有用的含甲基丙烯酸的聚合物还参见美国专利4,937,123(Chang等人), 美国专利5,074,883(Wang), 和美国专利5,212,272(Sargent等)。

10

有用的多羧酸还包括水解的马来酸酐与至少一种或多种烯属不饱和单体的聚合物。该不饱和单体可以是 $\alpha$ -烯烃单体或芳族单体, 尽管后者是优选的。

15

可以使用各种直链和支链 $\alpha$ -烯烃, 包括烷基乙烯基醚。特别有用的 $\alpha$ -烯烃是含4—12个碳原子的1-烯烃, 如异丁烯, 1-丁烯, 1-己烯, 1-辛烯, 1-癸烯, 和1-十二碳烯, 优选异丁烯和1-辛烯, 最优选1-辛烯。一种特别有用的烷基乙烯基醚是甲基.乙烯基醚。 $\alpha$ -烯烃的一部分可以被一种或多种其他的单体替代, 例如高达50重量%的丙烯酸( $C_{1-4}$ )烷基酯, 甲基丙烯酸( $C_{1-4}$ )烷基酯, 二乙烯基硫, N-乙烯基吡咯烷酮, 丙烯腈, 丙烯酰胺, 以及其混合物。

20

各种烯属不饱和芳族单体可以用于制备这种水解的聚合物。烯属不饱和芳族单体的特定实例包括可自由基聚合的物质, 如苯乙烯,  $\alpha$ -甲基苯乙烯, 4-甲基苯乙烯, 茴, 4-乙酰氧基茴(用于由马来酸酐和4-羟基茴制备水解的聚合物), 丁香酚, 异丁香酚, 4-烯丙基苯酚, 黄樟素, 这些物质的混合物, 等。最优选苯乙烯。某些物质的应用可以通过增加聚合引发剂的量或将酚羟基酰化或醚化而得以改进。

25

30

在水解的聚合物中, 当不饱和单体是 $\alpha$ -烯烃时, 来自于烯属不饱和单体的单元与来自于马来酸酐的单元的比例大约为0.4:1—1.3:1, 当

使用不饱和芳族单体时，这一比例大约是1:1—2:1。无论如何，最优比例为1:1。

适合用于本发明的水解聚合物可以通过将烯属不饱和马来酸酐聚合物水解来制备。氨，胺，碱金属氢氧化物(如氢氧化钠，氢氧化钾，和氢氧化锂)都是适当的水解试剂。水解可以在超过或不足1摩尔量的碱金属氢氧化物的存在下进行。水解的多羧酸共聚物也可以是酸性酯，即，羧基的一部分可以用例如，醇如乙醇、正丙醇或乙二醇单丁醚酯化。水解的多羧酸也可用例如，正丁胺、或苯胺酰胺化，得到酰胺酸盐。  
5  
10

可用于制备本发明多羧酸盐的含马来酸酐的共聚物的市售产品包括苯乙烯/马来酸酐共聚物(例如，得自Elf Atochem的SMA系列)，甲基.乙烯基醚/马来酸酐共聚物(例如，得自ISP Corp.的Gantrez<sup>TM</sup>)。用于制备本发明含多羧酸盐组合物的至少一种或多种 $\alpha$ -烯烃单体与马来酸酐的水解聚合物也参见美国专利5,460,887(Pechhold)。可用于本发明组合物的至少一种或多种烯属不饱和芳族单体与马来酸酐的水解聚合物还参见美国专利5,001,004(Fitzgerald等)。  
15

适合用于本发明的另外的非氟化抗污迹化合物包括美国专利5,098,774(Chang)和美国专利5,316,850(Sargent等人)中描述的磺化的酚醛清漆树脂组合物。抗污迹组合物通常施用于基材上的量为，以纤维的重量计0.15-3重量%的亲水性抗污迹化合物或化合物组合。一种特别有用污迹阻止剂是得自3M公司的FX-657<sup>TM</sup>。  
20

可以根据本发明进行处理的纤维性基材是纺织品纤维(或长丝)和织物，包括做成制成品的，由棉布、聚酯、聚烯烃、聚酰胺、丙烯酸、乙酸或其共混物制成的织物，以及成衣、装璜后的家具、和已装好的地毯。纤维或者长丝可以原样或以聚集的形式，例如纱、绳、网或粗纱，或者以诸如纺织或针织织物的形式用本发明的组合物处理。  
25  
30

本发明的处理组合物可以溶于各种溶剂中，形成适合用于处理纤维性基材的处理组合物。适当的溶剂包括水，醇，酯，乙二醇醚，酰胺，酮，烃，氯代烃，氯烃，和其混合物。根据组合物要施用的基材，  
5 水是优选的溶剂，因为它不会造成任何环境影响，并且被认为是安全和无毒的。优选，处理组合物包括含氟化合物尿烷和含氟化合物聚合物表面活性剂的水性乳液。

适合于处理纤维性基材的成品组合物可以通过将含氟化合物聚合物表面活性剂与含氟化合物尿烷化合物和任选污迹阻止剂、非氟化的添加剂以及任何烃表面活性剂的水性乳液混合而制备。形成处理乳液可能需要使用一种或多种与具体选择的处理相容的表面活性剂，如烃表面活性剂。水应该至少占总处理组合物的约65重量%，优选至少约75重量%。在本发明完全的含水组合物中，含氟化合物处理剂的浓度可以，如本领域所已知的那样，根据操作参数，如辊子速率、干燥能力的选择而独立地进行选择，以便在加工后的基材上希望浓度的处理剂。  
10  
15

包含含氟化合物尿烷化合物和含氟化合物聚合物表面活性剂的处理组合物可以用任何目前工艺水平的施用方法施用于纤维性基材上。  
20 通常，组合物在施用时将通过直接和均匀地喷雾到干燥或预先湿润的基材上、通过把基材浸(例如装填)到组合物中、或通过把组合物的泡沫施用到基材上，或者通过喷涂方法完成。处理剂通常可以通过在200°F-300°F下、在烘箱中干燥处理后的基材进行热固化，尽管也可以  
25 将处理剂留在环境条件下使其在基材上固化。

含水处理溶液可以通过喷雾成约15重量%的湿涂层量施用于地毯上，喷雾时使用实验室规模的带有传送带的喷涂室，这种设计模拟的是地毯厂通常使用的大规模工业喷漆室。然后，将喷雾后的湿地毯在  
30 120°C下，在增压空气箱中干燥至干(通常用10-20分钟)。通过改变传

送带的速率控制施用量(%SOF)。或者，处理组合物可以通过本领域已知的泡沫涂敷器施用，比如Kusters KFA或Fluicon涂敷器。

提供以下的实施例来帮助更好地理解本发明。这些实施例不应视为是对本发明所有实施方案的详尽汇总，并不应非必要视为是对本发明范围的限定。

## 实施例

### 术语表

| 缩写               | 描述  | 来源  |
|------------------|---|---|
| Autoacid A-80    | 聚脲硫酸盐   | Peach State, Rome, GA   |
| DURATECH™ N-119  | 含氟化合物脲烷   | DuPont, Wilmington, DE  |
| FCS-1            | MeFBSEA(22.8%)<br>PLURONIC™ Acrylate<br>(77.2%)   | 可以如WO01/30873(Savu等人，实施例4)制备  |
| FC-661           | 污迹阻止剂   | 3M, St. Paul, MN  |
| IGEPAL™ CO-630   | 壬基苯基聚乙二醇  | Chem Associates, North East, PA   |
| MeFBSE           | C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH | 由全氟丁烷磺酰氟与CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> 与亚乙基表氯醇反应制备，基本上根据US 2803656(Ahlbrecht等人)实施例1中所述来制备 |
| N3300            | DESMOEUR™ N3300；<br>基于六亚甲基二异氰酸酯的多官能团异氰酸酯树脂  | Bayer, Pittsburgh, PA   |
| SA               | 硬脂醇：<br>CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> OH   | Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI  |
| SB-I             | 污迹阻止剂   | 可以如US6074436(第9栏第66行聚合物I)所述制备   |
| SIL WET™ L-77    | 聚氧烯基氧化物改性的七甲基三硅氧烷   | Setre Chemical Co, Memphis, TN  |
| SERMUL™ EA-146   | 壬基酚聚乙二醇醚硫酸钠   | SASOL, Ltd., Johannesburg, South Africa   |
| TWEEN™-81        | 乙氧基化的脱水山梨糖醇单油酸酯   | Anatrace, Inc., Maumee, OH  |
| WITCONATE™ DS-10 | 十二烷基苯磺酸钠  | Witco SA, Paris, France   |

## 试验方法

### 斥水性试验

使用该试验方法来评价处理后的地毯样品的斥水性。即将进行评价的地毯样品被去离子水与异丙醇(IPA)浸透。将每一种共混物赋以如表1所示的级别数(达因/厘米)。在斥水性试验运行中，把处理过的地毯样品置于平坦的水平表面上，沿着纱最长放置的方向手动刷涂地毯绒头。把5小滴水，或水/IPA混合物轻轻地放到与地毯样品相隔至少一英寸(2.5厘米)的点上。在45角度方向观察十秒钟后，如果5滴中有4滴可见是球形或半球形，则地毯被认为试验合格。记录的斥水性级别就相当于处理过的样品通过所述试验的最大数值的水，或水/IPA混合物。

| 斥水性级别数(达因/厘米) | 水/IPA共混物(%体积) |
|---------------|---------------|
| 76            | 不含水           |
| 72            | 100%的水        |
| 68            | 99/1          |
| 64            | 98/2          |
| 60            | 97/3          |
| 56            | 95/5          |
| 52            | 94/6          |
| 48            | 92/8          |
| 44            | 90/10         |
| 40            | 88/12         |
| 36            | 85/5          |
| 32            | 80/20         |

### 斥油性试验

使用以下方法来评价处理后的地毯样品的斥油性。在该试验中，在地毯样品中渗入不同表面张力的油或油混合物。对油和油混合物给与表2中所述的级别。斥油性试验的运行方式与上述斥水性试验相同，

不同之处是观察时间为30秒钟而不是十秒钟。所记录的斥油性相当于处理过的地毯样品试验合格的最高油或油混合物值。

| 斥油性级别数(达因/厘米) | 矿物油/正十六烷组合物(%体积) |
|---------------|------------------|
| 34            | 不含矿物油            |
| 32.16         | 100/0            |
| 31.54         | 92/8             |
| 30.85         | 83/17            |
| 30.31         | 76/24            |
| 29.74         | 67/33            |
| 29.07         | 55/45            |
| 28.46         | 42/58            |
| 27.84         | 26/74            |
| 27.22         | 0/100            |

5

### 地毯样品

尼龙-6和尼龙-6,6地毯样品得自Shaw Industries, Dalton GA, 聚丙烯地毯样品得自Mohawk, Dalton, GA。

### MeFBSE/N3300/SA尿烷的制备；FCUR-1

10

在装有磁力搅拌器和冷凝器的500mL圆底烧瓶中，加入MeFBSE(58.0克)，甲基异丁基酮(100.0克)，SA(6.0克)和N3300(36.0克)。溶解时，将混合物加热至回流，加入DBTDL(0.02克)，继续加热1小时。将溶液冷却，得到MeFBSE/N3300/SA尿烷；FCUR-1。将WITCONATEDS-10(5克)的去离子水(400克)溶液慢慢地加入到处于500毫升烧瓶中的溶液中，加料时剧烈搅拌，并保持温度在65°C-73°C之间。加料结束时，用Cole-Parmer超声波均质机(型号CPX600，得自Cole-Parmer, VernonHills, IL)将溶液超声处理5分钟。使用旋转蒸发器除去溶剂。

15

### 施用污迹阻止剂(尼龙样品)

将地毯样品放在含处理组合物的托盘中，地毯纤维一侧向下。处理组合物中包含足以在地毯上形成希望的固体含量百分数(%SOC)的污迹阻止剂，它是通过将该物质和任选希望量的盐溶解或分散在去离子水中，并使用10%的Autoacid A-80水溶液把pH值调节到大约2(除非另有说明)来制备的。托盘中处理水溶液的重量大约是地毯样品重量的3.5—4.0倍。人工处理地毯样品，使全部体积的处理溶液分布，得到湿度吸取百分率达到350-400%。然后，用水蒸汽吹扫地毯，冲洗，萃取并使其冷却到室温附近。

10

### 喷涂

通过喷雾法将处理组合物水溶液施用到地毯纤维上，达到具体说明的量。在对尼龙地毯喷雾的同时，施用污迹阻止剂打湿地毯。对未清洗的聚丙烯地毯样品喷雾的同时进行干燥。然后，将尼龙地毯样品在250°F(121°C)下烘干25分钟，将聚丙烯地毯样品烘干17分钟。

15

### 实施例1

把FCUR-1加入到去离子水中，加入量为9.4克/升。然后，把FCS-1加入到形成的分散液中，加入量为2.5克/升。如以上喷涂部分所述，  
20 把分散液施用到经过污迹阻止处理的地毯上。

表1列出了实施例1-8和对比实施例C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>的添加剂和添加剂用量。  
也列出了对于各种地毯样品测定的斥油性和斥水性试验结果。

表1

| 实施例 | 添加剂 (level g/L)                                     | 尼龙    |    |    | 聚乙烯 |       |    | 尼龙 |    |
|-----|---|-------|----|----|-----|-------|----|----|----|
|     |   | OR    | WR | OR | WR  | OR    | WR | OR | WR |
| C1  | FCUR-1 (9.4)  | 30.31 | 32 | 34 | 44  | 34.00 | 32 |    |    |
| C2  | FCUR-1 (9.4) / FCS-661 (6.2)                        | 34.00 | 76 | 34 | 76  | 34    | 76 |    |    |
| 1   | FCUR-1 (9.4) / FCS-1 (2.5)                          | 27.84 | 36 | 34 | 76  | 31.54 | 32 |    |    |
| 2   | FCUR-1 (9.4) / IGEPAL™ CO630 (1.25) / FCS-1 (1.25)  | 29.07 | 32 | 34 | 76  | 32.16 | 32 |    |    |
| 3   | FCUR-1 (9.4) / SIIWET™ L-77 (1.25) / FCS-1 (1.25)   | 27.22 | 36 | 34 | 76  | 34.00 | 32 |    |    |
| 4   | FCUR-1 (9.4) / SERMUL™ EA-146 (1.25) / FCS-1 (1.25) | 29.74 | 44 | 34 | 48  | 34    | 32 |    |    |
| C3  | DURATECH™ N-119 (9.4)                               | 34    | 32 |    |     |       |    |    |    |

|   |   |       |    |       |    |  |
|---|---|-------|----|-------|----|--|
| 5 | DURATECH™ N-119 (6.7) / FCS-1<br>(2.7)              | 32.16 | 32 |       |    |  |
| 6 | DURATECH™ N-119 (5.4) / FCS-1<br>(4.0)              | 31.54 | 32 |       |    |  |
| 7 | DURATECH™ N-119 (2.7) / FCS-1<br>(6.7) (0.04/0.10)  | 31.54 | 32 |       |    |  |
| 8 | SB-1 (8.0) / FCUR-1 (9.4) / FCS-1 (2.5)<br>@ pH = 9 | 27.22 | 32 | 27.22 | 32 |  |