



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201428154 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：102147019

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl.：

D06N3/14 (2006.01)

C08G18/38 (2006.01)

C08G18/08 (2006.01)

C08G18/76 (2006.01)

C08G18/32 (2006.01)

(30)優先權：2012/12/19

美國

13/719,467

(71)申請人：3 M新設資產公司 (美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)

美國

(72)發明人：加瓜拉 全頓 帕柏曲 JARIWALA, CHETAN PRABODH (US)；范 韋恩 偉強

FAN, WAYNE WEI-QIANG (US)；盧永上 LU, YONGSHANG (CN)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

聚胺基甲酸酯聚合物，合成皮革及方法

POLYURETHANE POLYMER, SYNTHETIC LEATHER, AND METHOD

(57)摘要

本發明提供一種聚胺基甲酸酯聚合物，包括該聚合物之合成皮革，及製備該聚合物之方法，其中該聚胺基甲酸酯聚合物包括包含以下之組分之反應產物：包含全氟化(C4-C6)烷基、全氟化(C4-C6)伸烷基或兩者之氟化單官能性醇；包含全氟化(C4-C6)烷基、全氟化(C4-C6)伸烷基或兩者之氟化脂族二醇；烴二醇；及二異氰酸酯；其中滿足以下條件中之至少一者：該氟化脂族二醇及該單官能性醇之總量小於形成該聚胺基甲酸酯聚合物之該等組分的 2 wt-%；或總氟含量小於該聚胺基甲酸酯聚合物之 1 wt-%。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201428154 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：102147019

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl.：

D06N3/14 (2006.01)

C08G18/38 (2006.01)

C08G18/08 (2006.01)

C08G18/76 (2006.01)

C08G18/32 (2006.01)

(30)優先權：2012/12/19

美國

13/719,467

(71)申請人：3 M新設資產公司 (美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)

美國

(72)發明人：加瓜拉 全頓 帕柏曲 JARIWALA, CHETAN PRABODH (US)；范 韋恩 偉強

FAN, WAYNE WEI-QIANG (US)；盧永上 LU, YONGSHANG (CN)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

聚胺基甲酸酯聚合物，合成皮革及方法

POLYURETHANE POLYMER, SYNTHETIC LEATHER, AND METHOD

(57)摘要

本發明提供一種聚胺基甲酸酯聚合物，包括該聚合物之合成皮革，及製備該聚合物之方法，其中該聚胺基甲酸酯聚合物包括包含以下之組分之反應產物：包含全氟化(C4-C6)烷基、全氟化(C4-C6)伸烷基或兩者之氟化單官能性醇；包含全氟化(C4-C6)烷基、全氟化(C4-C6)伸烷基或兩者之氟化脂族二醇；烴二醇；及二異氰酸酯；其中滿足以下條件中之至少一者：該氟化脂族二醇及該單官能性醇之總量小於形成該聚胺基甲酸酯聚合物之該等組分的 2 wt-%；或總氟含量小於該聚胺基甲酸酯聚合物之 1 wt-%。

發明摘要

※ 申請案號：102 147019

※ 申請日：102 12 18

※IPC 分類：C08G; D06N

D06N 3/14 (2006.01)

C08G 18/38 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

【發明名稱】

聚胺基甲酸酯聚合物，合成皮革及方法

POLYURETHANE POLYMER, SYNTHETIC LEATHER, AND
METHOD

C08G 18/32 (2006.01)

○ 【中文】

本發明提供一種聚胺基甲酸酯聚合物，包括該聚合物之合成皮革，及製備該聚合物之方法，其中該聚胺基甲酸酯聚合物包括包含以下之組分之反應產物：包含全氟化(C4-C6)烷基、全氟化(C4-C6)伸烷基或兩者之氟化單官能性醇；包含全氟化(C4-C6)烷基、全氟化(C4-C6)伸烷基或兩者之氟化脂族二醇；烴二醇；及二異氰酸酯；其中滿足以下條件中之至少一者：該氟化脂族二醇及該單官能性醇之總量小於形成該聚胺基甲酸酯聚合物之該等組分的2 wt-%；或總氟含量小於該聚胺基甲酸酯聚合物之1 wt-%。

○ 【英文】

A polyurethane polymer, a synthetic leather including such polymer, and a method of making such polymer, wherein the polyurethane polymer includes the reaction product of components including: a fluorinated mono-functional alcohol comprising a perfluorinated (C4-C6)alkyl group, a perfluorinated (C4-C6)alkylene group, or both; a fluorinated aliphatic diol comprising a perfluorinated (C4-C6)alkyl group, a perfluorinated (C4-C6)alkylene group, or both; a hydrocarbon diol; and a diisocyanate; wherein at least one of the following conditions is met: the total of the fluorinated aliphatic diol and the mono-functional alcohol is less than 2 wt-% of the components forming the polyurethane polymer; or the total fluorine content is less than 1 wt-% of the polyurethane polymer.

【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）

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】

聚胺基甲酸酯聚合物，合成皮革及方法

POLYURETHANE POLYMER, SYNTHETIC LEATHER, AND
METHOD

【先前技術】

聚胺基甲酸酯廣泛用於製備各種產品，包括合成皮革。此等基於聚胺基甲酸酯之合成皮革主要用於四種產品類別：鞋類；室內裝飾品，諸如用於汽車座位、沙發及椅子；個人物品，諸如手提包及手套；及體育用品，諸如英式足球。

許多此等合成皮革產品及應用需要防污染及抗水解性質。舉例而言，聚胺基甲酸酯(PU)之吸水性及水解可嚴重增加英式足球之重量及縮短英式足球之壽命。因此，需要增加PU樹脂之疏水性及抗水解性。

因此，對於合成皮革聚胺基甲酸酯製造商而言在PU方法中使用氟化學(FC)醇減小合成皮革之表面能已為一般慣常做法。在過去大約20年中，合成皮革聚胺基甲酸酯生產者已使用基於C8之氟化學醇，諸如 $C_8F_{17}SO_2N(Et)CH_2CH_2OH$ 及 $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$ 。由於環境問題，合成皮革聚胺基甲酸酯生產者及氟化學醇製造商正積極尋找此等長鏈氟化學醇之替代物。然而，諸如C6短鏈聚合物($C_6F_{13}CH_2CH_2OH$)及C4磺醯胺基醇($C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4OH$)之較短鏈氟化學醇類似物之抗水解效能較低。希望開發一種具有短全氟化鏈之新氟化學醇，其可不僅提供減少之環境問題，而且提供聚胺基甲酸酯樹脂中之C8醇的相同或改良之疏水性效能。

【發明內容】

本發明提供一種具有改良之疏水性及抗水解性質之聚胺基甲酸酯聚合物。該等改良之性質由氟化學短鏈醇與氟化學短鏈二醇之組合產生。該等聚胺基甲酸酯聚合物適合用於製備合成皮革。

在一個實施例中，本發明提供一種聚胺基甲酸酯聚合物，其包括包含以下之組分之反應產物：具有全氟化(C4-C6)烷基、全氟化(C4-C6)伸烷基或兩者之氟化單官能性醇；具有全氟化(C4-C6)烷基、全氟化(C4-C6)伸烷基或兩者之氟化脂族二醇；烴二醇；及二異氰酸酯。在所得聚胺基甲酸酯聚合物中，滿足以下條件中之至少一者：氟化脂族二醇及單官能性醇之總量小於形成聚胺基甲酸酯聚合物之組分之2 wt-%；或總氟含量小於聚胺基甲酸酯聚合物之1 wt-%。

在一個實施例中，本發明提供合成皮革，其包括：具有至少一個表面之基材(較佳為纖維基材)；及該基材之該表面上的塗層；其中該塗層包括如本文所述之聚胺基甲酸酯聚合物。

本發明亦提供形成聚胺基甲酸酯聚合物之方法。

在一個實施例中，一種製備聚胺基甲酸酯聚合物之方法包括：提供包括以下之組分：具有全氟化(C4-C6)烷基、全氟化(C4-C6)伸烷基或兩者之氟化單官能性醇；具有全氟化(C4-C6)烷基、全氟化(C4-C6)伸烷基或兩者之氟化脂族二醇；烴二醇；及二異氰酸酯；及在有效形成聚胺基甲酸酯聚合物之條件下在有機溶劑中組合該等組分。在所得聚胺基甲酸酯聚合物中，滿足以下條件中之至少一者：氟化脂族二醇及單官能性醇之總量小於形成聚胺基甲酸酯聚合物之組分之2重量%(wt-%)；或總氟含量小於聚胺基甲酸酯聚合物之1 wt-%。

術語「全氟烷基」或「全氟化烷基」係指所有氫原子均經氟原子置換之烷基(亦即，「烷基」係指單價基團，其為烷烴基)，包括直鏈、分支鏈或環狀基團。換言之，所有C-H鍵均經C-F鍵置換。

術語「全氟伸烷基」或「全氟化伸烷基」係指所有氫原子均經氟原子置換之伸烷基(亦即,「伸烷基」係指二價基團,其為烷烴基),包括直鏈、分支鏈或環狀基團。較佳地,伸烷基及全氟伸烷基為直鏈(straight chain)(亦即直鏈(linear))基團。換言之,所有C-H鍵均經C-F鍵置換。

如本文中所使用,術語「有機基團」意謂烴基(具有視情況存在之除碳及氫以外的元素,諸如氧、氮、硫及矽),其分類為脂族基、環狀基團或脂族基與環狀基團之組合(例如烷芳基及芳烷基)。在本發明文中,有機基團為不干擾聚胺基甲酸酯聚合物形成之基團。術語「脂族基」意謂飽和或不飽和直鏈或分支鏈烴基。此術語用於涵蓋例如烷基、烯基及炔基。術語「烷基」意謂飽和直鏈、分支鏈或環狀烴基,包括例如甲基、乙基、異丙基、第三丁基、庚基、十二烷基、十八烷基、戊基、2-乙基己基及其類似基團。術語「烯基」意謂具有一或多個碳-碳雙鍵之不飽和、直鏈、分支鏈或環狀烴基,諸如乙烯基。術語「炔基」意謂具有一或多個碳-碳參鍵之不飽和、直鏈、分支鏈或環狀烴基。術語「環狀基團」意謂閉環烴基,其分類為脂環基、芳族基或雜環基。術語「脂環基」意謂性質類似於脂族基之環狀烴基。術語「芳族基」或「芳基」意謂單核或多核芳族烴基。術語「芳脂族」意謂包括芳族基與脂族基兩者之基團。術語「雜環基」或「雜脂族」或「雜芳族」分別意謂環狀、脂族或芳族基,其中基團中之一或多個原子為除碳以外之元素(例如氮、氧、硫等)。

術語「包含」及其變化形式不具有限制含義,其中此等術語出現於說明書及申請專利範圍中。

詞語「較佳」及「較佳地」係指本發明之實施例在某些情況下可提供某些益處。然而,在相同或其他情況下其他實施例亦可為較佳。此外,一或多個較佳實施例之敘述並不表示其他實施例不適用,

且不欲將其他實施例自本發明之範疇中排除。

在本申請案中，諸如「一(a)」、「一(an)」及「該」之術語不欲僅指單數實體，而且包括一般種類，一般種類之特定實例可用於說明。術語「一」及「該」可與術語「至少一」互換使用。片語「以下至少一者」及「包含以下至少一者」後面跟有清單係指該清單中之任一條目及該清單中之兩個或兩個以上條目之任何組合。

除非本文另外明確指示，否則如本文中所使用，術語「或」一般以其常用意義使用，包括「及/或」。術語「及/或」意謂所列要素中之一者或全部或所列要素中之任何兩者或兩者以上之組合。

同樣在本文中，所有數值均假設由術語「約」修飾且較佳由術語「精確地」修飾。如本文中所使用，關於所量測數量，術語「約」係指如由進行量測及運用與量測目標及所用量測裝置之精確度相稱之謹慎程度的熟習此項技術者所預期之量測數量的變化。

同樣在本文中，由端點列舉數值範圍包括彼範圍內之所有數值以及端點(例如1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5、等)。

當基團在本文所述式中存在大於一次時，無論是否具體陳述，各基團均「獨立地」選擇。舉例而言，當式中存在一個以上R基團時，各R基團獨立地選擇。此外，此等基團內所含之子基團亦獨立地選擇。舉例而言，當各R基團含有Y基團時，各Y亦獨立地選擇。

如本文中所使用，術語「室溫」係指20°C至25°C或22°C至25°C之溫度。

本發明之上述發明內容不欲描述本發明之所揭示之各實施例或每一實施形式。以下描述更特定地例示說明性實施例。在整個申請案中之若干地方，經由實例清單提供指導，該等實例可以各種組合使用。在各種情況下，所列之清單僅充當代表性組且不應解釋為排他性清單。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

本發明提供一種具有改良之疏水性及抗水解性質之聚胺基甲酸酯聚合物。該等改良之性質由氟化學短鏈醇(亦即具有全氟化(C4-C6)烷基及/或伸烷基之氟化單官能性醇)與氟化學短鏈二醇(亦即具有全氟化(C4-C6)烷基及/或伸烷基之氟化脂族二醇)之組合產生。在此組合中，氟化學短鏈二醇顯著有助於改良該等性質。該等聚胺基甲酸酯聚合物適合用於製備合成皮革。

本發明提供一種聚胺基甲酸酯聚合物，其包括包含以下之組分之反應產物：具有全氟化(C4-C6)烷基、全氟化(C4-C6)伸烷基或兩者之氟化單官能性醇；具有全氟化(C4-C6)烷基、全氟化(C4-C6)伸烷基或兩者之氟化脂族二醇；烴二醇；及二異氰酸酯。在所得聚合物中，滿足以下條件中之至少一者：氟化脂族二醇及單官能性醇之總量小於形成聚胺基甲酸酯聚合物之組分之2 wt-%；或總氟含量小於聚胺基甲酸酯聚合物之1 wt-%。在某些實施例中，此等條件皆得以滿足。

該等聚合物可用於合成皮革中，該合成皮革包括具有至少一個表面之基材(較佳為纖維基材)及該基材之該表面上的包括該聚胺基甲酸酯聚合物之塗層。

在某些實施例中，在製備本發明之聚胺基甲酸酯中實質上不使用無論氟化或非氟化之官能度為3或更高之多元醇。在此情形下，「實質上無」意謂小於聚胺基甲酸酯之1重量%(wt-%)(在某些實施例中，小於0.5 wt-%，且在某些實施例中，小於0.1 wt-%)。

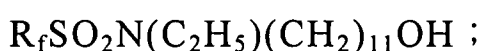
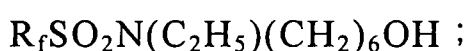
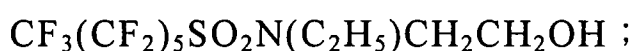
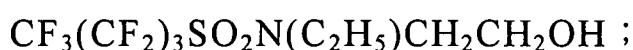
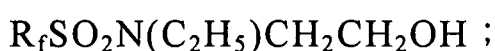
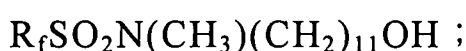
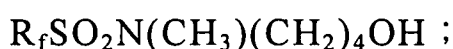
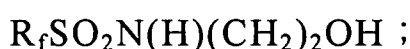
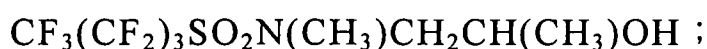
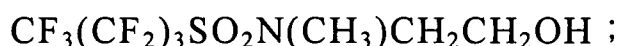
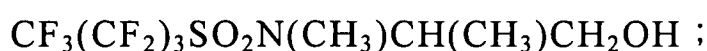
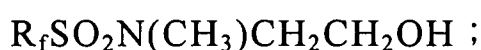
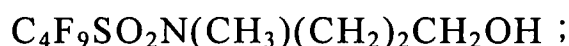
如藉由吸水性及接觸角測試表示，相對於使用氟化學短鏈醇及不使用氟化學短鏈二醇或使用氟化學短鏈二醇及不使用氟化學短鏈醇製備之聚胺基甲酸酯聚合物，所得聚胺基甲酸酯聚合物顯示疏水性及

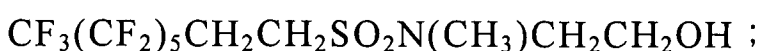
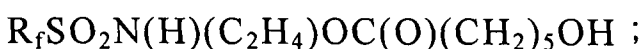
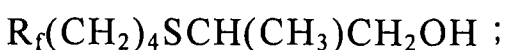
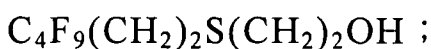
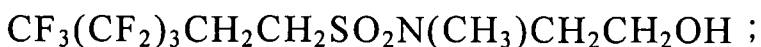
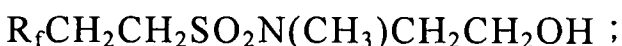
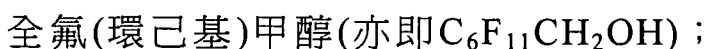
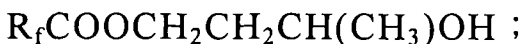
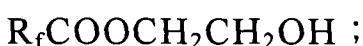
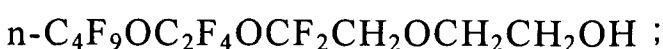
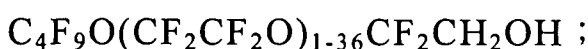
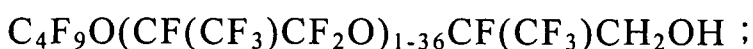
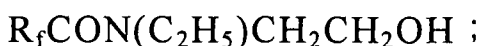
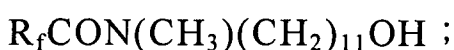
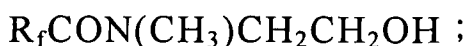
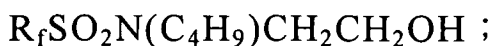
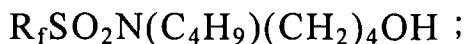
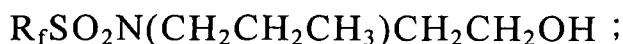
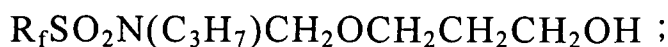
抗水解性質之改良。舉例而言，在某些實施例中，本發明之聚胺基甲酸酯聚合物塗層的水接觸角大於95度。

氟化單官能性醇

氟化單官能性醇為包括一或多個全氟化(C4-C6)烷基及/或全氟化(C4-C6)伸烷基之化合物。該等化合物可包括其他全氟化、部分氟化或非氟化基團(例如5或6員芳族環或烴伸烷基)、官能性基團(例如磺醯胺、羧基、胺或醯胺)及/或鏈接雜原子(例如硫或氧)，只要存在至少一個全氟化(C4-C6)烷基或(C4-C6)伸烷基即可。在所得聚胺基甲酸酯聚合物中，全氟化(C4-C6)烷基為所得主鏈或其分支鏈之端基。

適合用於製備本發明之聚胺基甲酸酯聚合物的氟化單官能性醇之代表性實例包括(但不限於)選自以下之群的氟化單官能性醇：





$R_f(\text{CH}_2)_4\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$;

$R_f(\text{CH}_2)_2\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$;

$R_f\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$;

$R_f(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$;

$R_f(\text{CH}_2)_3\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$;

$R_f\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{-NR}'\text{R}''\text{OH}$; 及

$R_f(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, 諸 如 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 或
 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{OH}$;

其中 :

R_f 為具有4至6個碳原子之全氟烷基 ;

R' 為具有1至4個碳原子之烷基 ;

R'' 為具有1至11個碳原子之烷基 ; 且

n 可不大於50(在某些實施例中, n 為1至2)。

在本發明之某些實施例中, 單官能性醇為
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 或 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, 其中 m 為3至5,
 且 n 可不大於50, 且在某些實施例中, n 為1至2。

必要時可使用氟化單官能性醇之各種混合物來製備本發明之聚
 胺基甲酸酯聚合物。

氟化脂族二醇

氟化脂族二醇為包括一或多個全氟化(C4-C6)烷基及/或全氟化
 (C4-C6)伸烷基之化合物。該等化合物可包括其他全氟化、部分氟化
 或非氟化基團(例如5或6員芳族環或烴伸烷基)、官能性基團(例如磺醯
 胺、羧基、胺或醯胺)及/或鏈接雜原子(例如硫或氧), 只要存在至少
 一個全氟化(C4-C6)烷基或(C4-C6)伸烷基即可。因此, 在此情形下,
 「脂族」係指全氟化(C4-C6)基團。

適合用於製備本發明之聚胺基甲酸酯聚合物的氟化脂族二醇之
代表性實例包括(但不限於)選自以下之群的氟化脂族二醇：

$R_fSO_2N(CH_2CH_2OH)_2$ ，諸如N-雙(2-羥基乙基)全氟丁基磺醯胺；

$R_fOC_6H_4SO_2N(CH_2CH_2OH)_2$ ；

$R_fSO_2N(R')CH_2CH(OH)CH_2OH$ ，諸如

$C_6F_{13}SO_2N(C_3H_7)CH_2CH(OH)CH_2OH$ ；

$R_fCH_2CON(CH_2CH_2OH)_2$ ；

$R_fCON(CH_2CH_2OH)_2$ ；

$R_fOCH_2CH(OH)CH_2OH$ ，諸如 $C_4F_9OCH_2CH(OH)CH_2OH$ ；

$R_fCH_2CH_2SC_3H_6OCH_2CH(OH)CH_2OH$ ；

$R_fCH_2CH_2SC_3H_6CH(CH_2OH)_2$ ；

$R_fCH_2CH_2SCH_2CH(OH)CH_2OH$ ；

$R_fCH_2CH_2SCH(CH_2OH)_2$ ；

$R_f(CH_2)_3SCH_2CH(OH)CH_2OH$ ，諸如 $C_5F_{11}(CH_2)_3SCH_2CH(OH)CH_2OH$ ；

$R_f(CH_2)_3OCH_2CH(OH)CH_2OH$ ，諸如 $C_5F_{11}(CH_2)_3OCH_2CH(OH)CH_2OH$ ；

$R_fCH_2CH_2CH_2OC_2H_4OCH_2CH(OH)CH_2OH$ ；

$R_fCH_2CH(CH_3)OCH_2CH(OH)CH_2OH$ ；

$R_fCH_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$ ；

$R_f(CH_2)_4SC_3H_6CH(CH_2OH)_2$ ；

$R_f(CH_2)_4SCH_2CH(CH_2OH)_2$ ；

$R_f(CH_2)_4SC_3H_6OCH_2CH(OH)CH_2OH$ ；

$R_fCH_2CH(C_4H_9)SCH_2CH(OH)CH_2OH$ ；

$R_fCH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$ ；

$R_fCH_2CH(OH)CH_2SCH_2CH_2OH$ ；

$R_fCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH_2OH$ ；

$R_fCH_2CH(OH)CH_2OH$ ；

$\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{-R}_f\text{-(CH}_2)_y\text{OH}$ ，諸如 $\text{HOCH}_2\text{-R}_f\text{-CH}_2\text{OH}$ 及 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{-R}_f\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ；

$\text{R}_f\text{R}''\text{SCH}(\text{R}'''\text{-OH})\text{CH}(\text{R}'''\text{-OH})\text{SR}''\text{R}_f$ ；

$(\text{R}_f\text{R}''\text{SCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ ；

$\text{R}_f\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{R}'''\text{-OH})_2$ ；

$(\text{R}_f\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ ；及

1,4-雙(1-羥基-1,1-二氫全氟乙氧基乙氧基)全氟正丁烷；

其中：

R_f 為具有 4 至 6 個碳原子之全氟烷基；

R_f 為具有 4 至 6 個碳原子之全氟伸烷基；

R' 為具有 1 至 4 個碳原子之烷基；

R'' 為具有 1 至 12 個碳原子之伸烷基(較佳為直鏈)、具有 2 至 12 個碳原子之伸烷基硫基-伸烷基、具有 2 至 12 個碳原子之伸烷基-氧基伸烷基或具有 2 至 12 個碳原子之伸烷基亞胺基伸烷基，其中該氮原子含有氫或具有 1 至 6 個碳原子之烷基作為第三取代基；

R''' 為具有 1 至 12 個碳原子(或 1 至 11 個碳原子)之伸烷基(較佳為直鏈)；

x 為 1 或 2；且

y 為 1 或 2。

在本發明之某些實施例中，氟化脂族二醇為 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ 或 $\text{HO}(\text{CH}_2)_x(\text{CF}_2)_w(\text{CH}_2)_y\text{OH}$ ，其中 w 為 4 至 6， x 為 1 或 2，且 y 為 1 或 2。

必要時可使用氟化脂族二醇之各種混合物來製備本發明之聚胺基甲酸酯聚合物。

烴二醇

適合用於製備本發明之聚胺基甲酸酯聚合物的適合烴二醇(亦即

非氟化二醇)之代表性實例包括(但不限於)有機二醇，其中羥基可為一級或二級，其中一級羥基因其較大反應性而較佳。適合之烴二醇包括具有至少一個脂族、雜脂族、脂環族、雜脂環、芳族、雜芳族或聚合部分之烴二醇。較佳烴二醇為含有羥基作為端基之脂族或聚合二醇。

例示性烴二醇包括(但不限於)選自以下之群的烴二醇：低分子量二醇，諸如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇及1,6-己二醇；由二元酸獲得之聚酯二醇，諸如己二酸、順丁烯二酸及對苯二甲酸；聚醚二醇，諸如藉由使內酯經受用二醇開環聚合所獲得之聚內酯；聚碳酸酯二醇；聚醚二醇，諸如聚丁二醇、聚乙二醇及聚丙二醇；及具有側位長鏈烷基之二醇，諸如單硬脂酸甘油酯及 $\text{RN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ ，其中R為(C12-C18)烷基。

在某些實施例中，本發明之聚胺基甲酸酯聚合物由兩種或兩種以上不同烴二醇製備。

二異氰酸酯

適合之二異氰酸酯包括含有二異氰酸酯之化合物，該等化合物包括脂族、脂環族、芳族及芳脂族基團。

適用脂族二異氰酸酯化合物之實例包括(但不限於)選自以下之群的化合物：1,4-二異氰酸伸丁酯、1,4-二異氰酸伸己酯、1,6-二異氰酸伸己酯(HDI)、1,8-二異氰酸伸辛酯、1,12-二異氰酸基十二烷、二異氰酸2,2,4-三甲基-伸己酯(TMDI)、二異氰酸2-甲基-1,5-伸戊酯、二異氰酸酯二聚物、二異氰酸伸己酯之脲、1,6-二異氰酸伸己酯(HDI)之縮二脲(以商品名稱 DESMODUR N-100 及 N-3200 得自 Bayer Corp., Pittsburgh, PA)、HDI之異三聚氰酸酯(以商品名稱 DESMODUR N-3300 及 N-3600 得自 Bayer Corp., Pittsburgh, PA)、HDI之異三聚氰酸酯與 HDI 之脲二酮環的摻合物(以商品名稱 DESMODUR N-3400 得自 Bayer Corp., Pittsburgh, PA)及其混合物。

適用脂環族二異氰酸酯化合物之實例包括(但不限於)選自以下之群的化合物：二環己基甲烷二異氰酸酯(H_{12} MDI，以商品名稱 DESMODUR 購自 Bayer Corporation, Pittsburgh, PA)、4,4'-異丙基-雙(環己基異氰酸酯)、異氟爾酮二異氰酸酯(IPDI)、環丁烷-1,3-二異氰酸酯、環己烷1,3-二異氰酸酯、環己烷1,4-二異氰酸酯(CHDI)、1,4-環己烷雙(異氰酸亞甲酯)(BDI)、二聚酸二異氰酸酯(得自 Bayer)、1,3-雙(異氰醯基甲基)環己烷(H_6 XDI)、異氰酸3-異氰醯基甲基-3,5,5-三甲基環己酯及其混合物。

適用芳族二異氰酸酯之實例包括(但不限於)選自以下之群的芳族二異氰酸酯：甲苯-2,4-二異氰酸酯(TDI)、二異氰酸4-甲氧基-1,3-伸苯酯、二異氰酸4-異丙基1,3-伸苯酯、二異氰酸4-氯-1,3-伸苯酯、二異氰酸4-丁氧基-1,3-伸苯酯、2,4-二異氰醯基二苯醚、4,4'-亞甲基雙(苯基-異氰酸酯)(MDI)、聚合MDI、二異氰酸伸苳酯、二異氰酸聯甲苯胺、二異氰酸二甲苯酯(XDI)、1,5-萘二異氰酸酯、二異氰酸聯苯胺、二異氰酸鄰硝基聯苯胺、4,4'-二異氰醯基二苯甲基及其混合物。在某些實施例中，二異氰酸酯包括選自以下之群的二異氰酸酯：1,4-二異氰酸伸丁酯、1,4-二異氰酸伸己酯、1,6-二異氰酸伸己酯(HDI)、1,8-二異氰酸伸辛酯、1,12-二異氰醯基十二烷及其混合物。

適用芳脂族二異氰酸酯之實例包括(但不限於)選自以下之群的芳脂族二異氰酸酯：二異氰酸間四甲基二甲苯酯(m-TMXDI)、二異氰酸對四甲基二甲苯酯(p-TMXDI)、二異氰酸1,4-二甲苯酯(XDI)、二異氰酸1,3-二甲苯酯、異氰酸對(1-異氰醯基乙基)苯酯、異氰酸間(3-異氰醯基丁基)苯酯、異氰酸4-(2-異氰醯基環己基-甲基)苯酯及其混合物。

在某些實施例中，二異氰酸酯為芳族二異氰酸酯。在某些實施例中，芳族二異氰酸酯為二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯(4,4'-MDI)或聚

合MDI。

必要時可使用二異氰酸酯之各種混合物來製備本發明之聚胺基甲酸酯聚合物。

視情況存在之反應性組分

在某些實施例中，本發明之聚胺基甲酸酯聚合物可使用烴鏈增長劑、可撓性烴組分或兩者來製備。該等化合物不同於烴二醇。儘管在某些實施例中，在製備本發明之聚胺基甲酸酯中實質上不使用無論氟化或非氟化之官能度為3或更高之多元醇，在某些實施例中，該等視情況存在之反應性組分可包括例如非氟化三醇或四醇。

適用聚合非氟化多元醇之代表性實例包括分子量為200至2000之聚氧基伸乙基、聚氧基伸丙基及氧化乙烯封端的聚伸丙基三醇，對應於三醇之當量為70至700；不同分子量之聚丁二醇；羥基封端之聚酯及羥基封端之聚內酯(例如聚己內酯多元醇)；羥基封端之聚二烯烴(例如羥基封端之聚丁二烯)；及其類似物。必要時可使用聚合多元醇之混合物。

適用市售非氟化聚合多元醇包括數量平均分子量(Mn)範圍為200至2000之聚(乙二醇)材料(可以商品名稱CARBOWAX得自Union Carbide Corp.)；聚(丙二醇)材料，諸如PPG-425(得自Lyondell Chemicals)；聚(乙二醇)與聚(丙二醇)之嵌段共聚物(可以商品名稱PLURONIC L31得自BASF Corporation)；雙酚A乙氧基化物、雙酚A丙氧基化物及雙酚A丙氧基化物/乙氧基化物(得自SigmaAldrich)；聚伸丁基醚乙二醇(可以商品名稱POLYMEG 650及1000得自Quaker Oats Company)；羥基封端之聚丁二烯樹脂(可以商品名稱POLY BD得自Elf Atochem)；具有二級羥基之聚氧基伸烷基四醇(可以商品名稱PEP得自Wyandotte Chemicals Corp.，例如PEP 450、550及650)；Mn範圍為200至2000之聚己內酯多元醇(可以商品名稱TONE得自Union Carbide，例

如TONE 0201、0210、0301及0310)；聚酯多元醇，諸如聚(己二酸伸乙酯)多元醇(可以商品名稱MULTRON得自Mobay Chemical Co.)；及其混合物。

方法

本發明之聚胺基甲酸酯聚合物可使用習知技術來製備，例如藉由在有效形成聚胺基甲酸酯聚合物之條件下在有機溶劑中組合該等組分。適合之有機溶劑包括二甲基甲醯胺(DMF)、N-甲基吡咯酮(NMP)、甲基乙基酮(MEK)、乙酸乙酯以及其他極性非反應性溶劑。較佳溶劑為DMF。

如可由熟習此項技術者所判定，可使用各種比率之用於製備本發明之聚胺基甲酸酯聚合物的組分。

在某些實施例中，氟化脂族二醇與氟化單官能性醇之重量比為至少1:9。在某些實施例中，氟化脂族二醇與氟化單官能性醇之重量比不大於9:1。

在某些實施例中，氟化脂族二醇與氟化單官能性醇之重量比為至少1:3。在某些實施例中，氟化脂族二醇與氟化單官能性醇之重量比不大於1:1。

烴二醇、二異氰酸酯及視情況存在之反應性組分的量可視所需聚胺基甲酸酯之可撓性而變化。通常，基於異氰酸酯之莫耳數減去氟化脂族二醇及氟化單官能性醇之羟基數目來計算烴二醇之量(以莫耳計)。

有效形成聚胺基甲酸酯聚合物之條件包括例如混合組分及加熱(例如60°C至80°C)，視情況使用催化劑(例如二月桂酸二丁基錫、胺或其組合)加速反應。該反應通常進行至異氰酸酯完全反應。

可將所得聚合物塗覆於基材上。本發明之塗覆組合物可包括有機溶劑。適合之有機溶劑包括(但不限於)二甲基甲醯胺、二醇醚、醯

胺、酮、烴、氫氟碳化物、氫氟醚、氯烴、氯碳化物及其混合物。可使用適於塗覆含有溶劑之塗覆組合物的習知塗覆方法。

合成皮革

合成皮革通常包括基材及該基材之至少一個表面上的塗層。該塗層包括本發明之聚胺基甲酸酯聚合物，且經常包括著色劑(例如顏料或染料)。

該基材可為任何適合之基材，諸如纖維基材。在某些實施例中，基材為紡織品材料。適合之紡織品包括(但不限於)編織品、針織品及非編織物。紡織品可由適合之天然纖維、合成纖維或其組合製備。

在某些實施例中，基材為非編織物。

在某些實施例中，基材包括選自聚丙烯、棉花、耐綸(nylon)、聚酯、聚乙烯及其組合之材料。

為了促進基材與塗層之間的黏著，基材可在塗覆塗層之表面上包括預塗覆層。該預塗覆層包括如此項技術中所已知之促進基材與塗層之間的黏著之材料。

著色劑可分散於聚胺基甲酸酯聚合物中或共聚合以產生有色聚胺基甲酸酯聚合物。適合之著色劑的實例例如揭示於美國專利第7,662,461號中。

在某些實施例中，本發明之聚胺基甲酸酯聚合物提供具有可撓性且耐用的合成皮革，同時提供代表真正皮革之性質。

說明性實施例

1. 一種聚胺基甲酸酯聚合物，其包含包括以下之組分之反應產物：

包含全氟化(C4-C6)烷基、全氟化(C4-C6)伸烷基或兩者之氟化單官能性醇；

包含全氟化(C4-C6)烷基、全氟化(C4-C6)伸烷基或兩者之氟化脂族二醇；

烴二醇；及

二異氰酸酯；

其中滿足以下條件中之至少一者：

該氟化脂族二醇及該單官能性醇之總量小於形成該聚胺基甲酸酯聚合物之該等組分的2 wt-%；或

總氟含量小於該聚胺基甲酸酯聚合物之1 wt-%。

2. 如實施例1之聚胺基甲酸酯聚合物，其中該氟化脂族二醇與該氟化單功能性醇之重量比為1:9至9:1。

3. 如實施例1或2之聚胺基甲酸酯聚合物，其中該氟化脂族二醇與該氟化單官能性醇之重量比為1:3至1:1。

4. 如實施例1至3中任一者之聚胺基甲酸酯聚合物，其為進一步包含第二及不同烴二醇之組分之反應產物。

5. 如實施例1至4中任一者之聚胺基甲酸酯聚合物，其中該二異氰酸酯為芳族。

6. 如實施例1至5中任一者之聚胺基甲酸酯聚合物，其中該氟化單官能性醇為 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 或 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ，其中m為3至5且n不大於50（較佳地，n為1至2）。

7. 如實施例1至6中任一者之聚胺基甲酸酯聚合物，其中該氟化脂族二醇為 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}((\text{CH}_2)_2\text{OH})_2$ 或 $\text{HO}(\text{CH}_2)_x(\text{CF}_2)_w(\text{CH}_2)_y\text{OH}$ ，其中w為4至6，x為1或2，且y為1或2。

8. 如實施例1至7中任一者之聚胺基甲酸酯聚合物，其為進一步包含烴鏈增長劑、可撓性烴組分或兩者之組分之反應產物。

9. 如實施例1至8中任一者之聚胺基甲酸酯聚合物，其為實質上無無論氟化或非氟化之官能度為3或更高之多元醇的反應產物。

10. 如實施例1至9中任一者之聚胺基甲酸酯聚合物，其中如在包含該聚胺基甲酸酯聚合物之塗層上所量測之水接觸角大於95度。

11. 一種合成皮革，其包含：

具有至少一個表面之基材；及

該基材之該表面上的塗層；

其中該塗層包含如請求項1至10中任一項之聚胺基甲酸酯聚合物。

12. 如實施例11之合成皮革，其中如在該塗層上所量測之水接觸角大於95度。

13. 如實施例11或12之合成皮革，其中該基材為纖維基材。

14. 如實施例13之合成皮革，其中該纖維基材包含選自聚丙烯、棉花、耐綸、聚酯、聚乙烯及其組合之材料。

15. 一種製備聚胺基甲酸酯聚合物之方法，其包含：

提供包含以下之組分：

包含全氟化(C4-C6)烷基、全氟化(C4-C6)伸烷基或兩者之氟化單官能性醇；

包含全氟化(C4-C6)烷基、全氟化(C4-C6)伸烷基或兩者之氟化脂族二醇；

烴二醇；及

二異氰酸酯；及

在有效形成聚胺基甲酸酯聚合物之條件下在有機溶劑中組合該等組分；

其中滿足以下條件中之至少一者：

該氟化脂族二醇及該單官能性醇之總量小於形成該聚胺基甲酸酯聚合物之該等組分的2 wt-%；或

總氟含量小於該聚胺基甲酸酯聚合物之1 wt-%。

16. 如實施例15之方法，其中該有機溶劑為二甲基甲醯胺。

17. 如實施例15或16之方法，其中該氟化脂族二醇與該氟化單官能性醇之重量比為1:9至9:1。

18. 如實施例15至17中任一者之方法，其中該氟化脂族二醇與該氟化單官能性醇之重量比為1:3至1:1。

19. 如實施例15至18中任一者之方法，其中該等組分進一步包含第二及不同烴二醇。

20. 如實施例15至19中任一者之方法，其中該二異氰酸酯為芳族。

21. 如實施例15至20中任一者之方法，其中該單官能性醇為 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 或 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ，其中 m 為3至5且 n 不大於50 (較佳地， $n = 1-2$)。

22. 如實施例15至21中任一者之方法，其中該氟化脂族二醇為 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}((\text{CH}_2)_2\text{OH})_2$ 或 $\text{HO}(\text{CH}_2)_x(\text{CF}_2)_w(\text{CH}_2)_y\text{OH}$ ，其中 w 為4至6， x 為1或2，且 y 為1或2。

23. 如實施例15至22中任一者之方法，其中該等組分進一步包含烴鏈增長劑、可撓性烴組分或兩者。

24. 如實施例15至23中任一者之方法，其中該等組分實質上不包含氟化或非氟化之官能度為3或更高之多元醇。

25. 如實施例15至24中任一者之方法，其中如在包含該聚胺基甲酸酯聚合物之塗層上所量測之水接觸角大於95度。

實例

本發明之目的及優點進一步藉由以下實例來說明，但此等實例中所述之特定材料及其量以及其他條件及細節不應解釋為過度地限制本發明。

以下實例僅用於說明性目的且不欲以任何方式限制隨附申請專

利範圍之範疇。除非另外註明，否則實例中之所有份數、百分比、比率及其類似物均以重量計。所用之單位縮寫包括h =小時，g =公克，wt =重量。除非另有規定，否則材料自Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI獲得。

材料

描述	來源
C4醇， $C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4OH$	具有357當量之氟化學醇可在兩個階段中藉由使用基本上如美國專利第2,803,656號(Ahlbrecht等人)之實例1中所述之程序，使 $C_4F_9SO_2F$ (全氟丁烷磺醯氟，得自Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)與甲胺及氯乙烯醇反應來製備。
C4二醇， $C_4F_9SO_2N(C_2H_4OH)_2$	氟化學二醇可如美國專利第3,787,351號(Olson)之實例8中所述來製備，但其中改用等莫耳量之 $C_4F_9SO_2NH_2$ 替代 $C_8F_{17}SO_2NH_2$ 。
EtFOSE， $C_8F_{17}SO_2N(Et)C_2H_4OH$	可在兩個階段中藉由使用基本上如美國專利第2,803,656號(Ahlbrecht等人)之實例1中所述之程序，使 $C_8F_{17}SO_2F$ 與甲胺及氯乙烯醇反應，或者藉由使用基本上如美國專利第3,734,962號(Niederprum等人)之實例7中所述之程序，使N-乙基全氟辛基磺醯胺與碳酸仲乙酯反應來製備。
$C_6F_{13}C_2H_4OH$ (C6醇)	以商品名稱FLOWET EA-600購自Clariant Corp., Muttentz, Switzerland。
$C_8F_{17}C_2H_4OH$ (C8醇)	以商品名稱FLOWET EA-800購自Clariant Corp., Muttentz, Switzerland。
二異氰酸亞甲基二苯酯(MDI)	Sigma-Aldrich, St. Louis, MO。
聚丙二醇(P1200)	Sigma-Aldrich, St. Louis, MO。
1,4-丁二醇(1,4-BDO)	Alfa-Aesar, Ward Hill, MA。
二甲基甲醯胺	EMD Chemicals, Philadelphia, PA。

接觸角量測

使用點滴狀分析系統DSA-100 (Kruss, Hamburg, Germany)以數位影像分析軟體進行接觸角量測。

比較實例1

此比較實例中不使用氟基醇(二醇或單官能性醇)。

將MDI (13.88 g)及P1200 (33.3 g)添加至配備有機械攪拌器、氮氣入口及冷凝器之三頸燒瓶中。MDI之NCO基團與P1200之OH基團之

間的莫耳比為2.0。在70℃下在乾燥氮氣氛圍下進行反應1小時，且將2.28 g 1,4-BDO及30 g DMF添加至系統中以分別進行鏈增長反應及降低黏度。再反應2小時後，將85 g DMF添加至反應物中，接著使反應物冷卻至20℃以獲得以30%含固量於DMF中之基於PPG之聚胺基甲酸酯。藉由在80℃下在TEFLON模具中乾燥PU溶液來獲得透明、可撓性、韌性聚胺基甲酸酯膜。如「接觸角量測」下所述量測接觸角且展示於表1中。

比較實例2-6

此等比較實例中僅使用氟基二醇(亦即氟化脂族二醇)或僅使用單官能性氟基醇(亦即氟化單官能性醇)。以聚胺基甲酸酯聚合物計，所有反應混合物均使用0.66-0.67 wt-%合計百分比之氟化脂族二醇及單官能性醇。

重複比較實例1，但其中改為使用表1中所示之MDI、PPG1200及1,4-BDO之量。如表1中所示，比較實例2-4另外將單官能性醇(分別為C8醇、C6醇及不同C8醇)添加至DMF中。比較實例5另外將C4二醇(但無單官能性醇)添加至DMF中。比較實例6另外將C4醇(單官能性醇)，但不將氟基二醇添加至DMF中。在所有比較實例中，MDI之NCO基團與P1200之OH基團之間的莫耳比為2.0，除了其為1.05之比較實例6。在所有情況下，所得PU於DMF中為30%含固量且乾燥後獲得透明、可撓性、韌性PU膜。如「接觸角量測」下所述量測接觸角且展示於表1中。除了使用C8醇之比較實例2，所有接觸角均為96度或更小。

實例1-6

此等實例使用以極低量組合之氟基二醇與單官能性氟基醇。以聚胺基甲酸酯聚合物計，所有反應混合物均使用0.66 wt-%合計百分比之氟化脂族二醇及單官能性醇。

重複比較實例1，但使用表2中所示之材料及量。實例1-3將C4二

醇與C4醇之組合添加至DMF中，而實例4-6將C4二醇與C6醇之組合添加至DMF中。在所有此等實例中，MDI之NCO基團與P1200之OH基團之間的莫耳比為2.0。在所有情況下，所得PU於DMF中為30%含固量且乾燥後獲得透明、可撓性、韌性PU膜。如「接觸角量測」下所述量測接觸角且展示於表1中。所有接觸角均為97度或更大。

表1

實例	MDI (g)	PPG1200 (g)	1,4 BDO (g)	C8醇 (g)	C6醇 (g)	Et-FOSE (g)	C4二醇 (g)	C4醇 (g)	水接觸 (度)
比較實例1	13.88	33.3	2.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	76
比較實例2	14.69	33.0	2.25	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	102
比較實例3	14.69	33.0	2.26	0.00	0.33	0.00	0.00	0.00	94
比較實例4	13.90	33.0	2.25	0.00	0.00	0.33	0.00	0.00	96
比較實例5	14.19	33.0	2.41	0.00	0.00	0.00	0.33	0.00	90
比較實例6	14.19	33.0	2.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33	91
實例1	14.12	33.0	2.30	0.00	0.00	0.00	0.22	0.11	97
實例2	14.09	33.0	2.35	0.00	0.00	0.00	0.17	0.17	99
實例3	14.06	33.0	2.29	0.00	0.00	0.00	0.11	0.22	101
實例4	14.09	33.0	2.30	0.00	0.17	0.00	0.17	0.00	102
實例5	14.12	33.0	2.29	0.00	0.11	0.00	0.22	0.00	107
實例6	14.05	33.0	2.28	0.00	0.22	0.00	0.11	0.00	107

本文所列舉之專利、專利文獻及公開案的完整揭示內容以全文引用的形式併入本文中，就如同每一者個別地併入一般。在不脫離本發明之範疇及精神的情況下本發明之各種修改及變更將為熟習此項技術者顯而易知。應瞭解，本發明不欲過度地受本文所闡述之說明性實施例及實例限制且該等實例及實施例僅以實例之方式以意欲僅受如下本文所闡述之申請專利範圍限制的本發明之範疇呈現。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種聚胺基甲酸酯聚合物，其包含包括以下之組分之反應產物：

包含全氟化(C4-C6)烷基、全氟化(C4-C6)伸烷基或兩者之氟化單官能性醇；

包含全氟化(C4-C6)烷基、全氟化(C4-C6)伸烷基或兩者之氟化脂族二醇；

烴二醇；及

二異氰酸酯；

其中滿足以下條件中之至少一者：

該氟化脂族二醇及該單官能性醇之總量小於形成該聚胺基甲酸酯聚合物之該等組分的2 wt-%；或

總氟含量小於該聚胺基甲酸酯聚合物之1 wt-%。

2. 如請求項1之聚胺基甲酸酯聚合物，其中該氟化脂族二醇與該氟化單官能性醇之重量比為1:9至9:1。
3. 如請求項1之聚胺基甲酸酯聚合物，其中該氟化脂族二醇與該氟化單官能性醇之重量比為1:3至1:1。
4. 如請求項1之聚胺基甲酸酯聚合物，其為進一步包含第二及不同烴二醇之組分之反應產物。
5. 如請求項1之聚胺基甲酸酯聚合物，其中該二異氰酸酯為芳族。
6. 如請求項1之聚胺基甲酸酯聚合物，其中該氟化單官能性醇為 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 或 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ，其中m為3至5且n不大於50。
7. 如請求項1之聚胺基甲酸酯聚合物，其中該氟化脂族二醇為 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}((\text{CH}_2)_2\text{OH})_2$ 或 $\text{HO}(\text{CH}_2)_x(\text{CF}_2)_w(\text{CH}_2)_y\text{OH}$ ，其中w

為4至6，x為1或2，且y為1或2。

8. 一種合成皮革，其包含：

具有至少一個表面之基材；及

該基材之該表面上的塗層；

其中該塗層包含如請求項1之聚胺基甲酸酯聚合物。

9. 如請求項8之合成皮革，其中如在該塗層上所量測之水接觸角大於95度。

10. 如請求項8之合成皮革，其中該基材為纖維基材。

11. 如請求項10之合成皮革，其中該纖維基材包含選自聚丙烯、棉花、耐綸(nylon)、聚酯、聚乙烯及其組合之材料。

12. 一種製備聚胺基甲酸酯聚合物之方法，其包含：

提供包含以下之組分：

包含全氟化(C4-C6)烷基、全氟化(C4-C6)伸烷基或兩者之氟化單官能性醇；

包含全氟化(C4-C6)烷基、全氟化(C4-C6)伸烷基或兩者之氟化脂族二醇；

烴二醇；及

二異氰酸酯；及

在有效形成聚胺基甲酸酯聚合物之條件下在有機溶劑中組合該等組分；

其中滿足以下條件中之至少一者：

該氟化脂族二醇及該單官能性醇之總量小於形成該聚胺基甲酸酯聚合物之該等組分的2 wt-%；或

總氟含量小於該聚胺基甲酸酯聚合物之1 wt-%。

13. 如請求項12之方法，其中該有機溶劑為二甲基甲醯胺。

14. 如請求項12之方法，其中該氟化脂族二醇與該氟化單官能性醇

之重量比為1:9至9:1。

15. 如請求項12之方法，其中該二異氰酸酯為芳族。