



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104540866 A

(43) 申请公布日 2015.04.22

(21) 申请号 201380020333.4

(22) 申请日 2013.03.06

(30) 优先权数据

61/637,668 2012.04.24 US

61/656,735 2012.06.07 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014.10.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/029263 2013.03.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/162704 EN 2013.10.31

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 迪尔克·M·科庞

鲁道夫·J·达姆斯

凯坦·P·雅里瓦拉

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 牛海军

(51) Int. Cl.

C08G 18/62(2006.01)

C08G 18/76(2006.01)

C09D 133/00(2006.01)

C08G 18/28(2006.01)

D06M 13/398(2006.01)

D06M 15/576(2006.01)

权利要求书4页 说明书20页

(54) 发明名称

含氟化合物、组合物、制品和方法

(57) 摘要

本发明公开了一种氟化化合物,其包含:(i)含氟化合物低聚部分,该含氟化合物低聚部分包含脂族主链,该脂族主链包含聚合的(甲基)丙烯酸酯单体单元和有机残基,每个所述(甲基)丙烯酸酯单体单元具有全氟化的C4-C6脂族端基,所述有机残基通过从官能化链转移剂中移除氢原子获得,其中:所述聚合的(甲基)丙烯酸酯单元以相对于官能化链转移剂至少6:1的摩尔比存在;并且所述(甲基)丙烯酸酯单元包含0-30摩尔%的丙烯酸酯单元和70-100摩尔%的甲基丙烯酸酯单元;(ii)无氟的烃部分;(iii)二-、三-或多异氰酸酯衍生的连接基团;和(iv)在化合物被施加上到纤维基材时赋予耐久性质的基团。

1. 一种氟化化合物,包含:

(i) 含氟化合物低聚部分,所述含氟化合物低聚部分包含脂族主链,所述脂族主链包含聚合的(甲基)丙烯酸酯单体单元和有机残基,每个所述(甲基)丙烯酸酯单体单元具有全氟化的C4-C6脂族端基,所述有机残基通过从官能化链转移剂中移除氢原子获得,其中:

所述聚合的(甲基)丙烯酸酯单元以相对于所述官能化链转移剂至少6:1的摩尔比存在;并且

所述(甲基)丙烯酸酯单元包含0-30摩尔%的丙烯酸酯单元和70-100摩尔%的甲基丙烯酸酯单元;

(ii) 无氟的烃部分;

(iii) 二-、三-或多异氰酸酯衍生的连接基团;以及

(iv) 在所述化合物被施加到纤维基材时赋予耐久性质的基团。

2. 根据权利要求1所述的氟化化合物,其中所述聚合的(甲基)丙烯酸酯单元以相对于所述官能化链转移剂至少8:1的摩尔比存在。

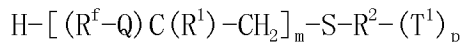
3. 根据权利要求1所述的氟化化合物,其中所述聚合的(甲基)丙烯酸酯单元以相对于所述官能化链转移剂不大于20:1的摩尔比存在。

4. 根据权利要求1所述的氟化化合物,其中所述含氟化合物低聚部分包含共低聚的丙烯酸酯单元和甲基丙烯酸酯单元。

5. 根据权利要求1所述的氟化化合物,其包含甲基丙烯酸酯单元的均低聚部分。

6. 根据权利要求1所述的氟化化合物,其中所述含氟化合物低聚部分还包含聚合的无氟(甲基)丙烯酸酯单体单元。

7. 根据权利要求1所述的氟化化合物,其中所述含氟化合物低聚部分衍生自具有下式(式I)的官能化含氟化合物低聚物:



其中:

每个 R^f 独立地为全氟化的C4-C6脂族端基;

每个 Q 独立地为有机连接基团;

每个 R^1 独立地为H或甲基;

m 为至少6;

R^2 为二价或三价有机连接基团;

T^1 为 $-\text{OH}$ 或 $-\text{NH}_2$;并且

p 为1或2。

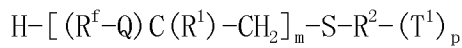
8. 根据权利要求1所述的氟化化合物,其中所述无氟的烃部分衍生自与异氰酸酯反应的单-、二-或多官能无氟烃化合物。

9. 根据权利要求1所述的氟化化合物,其中所述异氰酸酯衍生的连接基团衍生自芳族二异氰酸酯、芳族三异氰酸酯或芳族多异氰酸酯。

10. 根据权利要求1所述的氟化化合物,其中赋予耐久性质的所述基团包含封端异氰酸酯。

11. 一种通过使包括以下的组分进行反应而制备的氟化化合物:

(i) 具有下式(式I)的官能化含氟化合物低聚物:



其中：

每个 R^f 独立地为全氟化的 C4-C6 脂族端基；

每个 Q 独立地为有机连接基团；

每个 R^1 独立地为 H 或甲基, 条件是 0-30 摩尔%的 R^1 基团为 H 并且 70-100 摩尔%的 R^1 基团为甲基；

m 为至少 6；

R^2 为二价或三价有机连接基团；

T^1 为 -OH 或 -NH₂；并且

p 为 1 或 2；

(ii) 无氟的单 -、二 - 或多醇；

(iii) 二 -、三 - 或多异氰酸酯；和

(iv) 封端剂。

12. 一种包含至少一种氟化化合物的含氟化合物组合物, 所述氟化化合物包含：

(i) 含氟化合物低聚部分, 所述含氟化合物低聚部分包含脂族主链, 所述脂族主链包含聚合的 (甲基) 丙烯酸酯单体单元和有机残基, 每个所述 (甲基) 丙烯酸酯单体单元具有全氟化的 C4-C6 脂族端基, 所述有机残基通过从官能化链转移剂中移除氢原子获得, 其中：

所述聚合的 (甲基) 丙烯酸酯单元以相对于所述官能化链转移剂至少 6 : 1 的摩尔比存在；并且

所述 (甲基) 丙烯酸酯单元包含 0-30 摩尔%的丙烯酸酯单元和 70-100 摩尔%的甲基丙烯酸酯单元；

(ii) 无氟的烃部分；

(iii) 二 -、三 - 或多异氰酸酯衍生的连接基团；以及

(iv) 在所述化合物被施加到纤维基材时赋予耐久性质的基团。

13. 根据权利要求 12 所述的含氟化合物组合物, 其包含所述氟化化合物的混合物, 其中不大于 30 摩尔%的所述氟化化合物的混合物包含丙烯酸酯单元。

14. 根据权利要求 12 所述的含氟化合物组合物, 其包含所述氟化化合物的混合物, 其中所述氟化化合物的混合物包含：

至少一种包含丙烯酸酯单元的均低聚部分的氟化化合物；以及

至少一种包含甲基丙烯酸酯单元的均低聚部分的氟化化合物；

其中在所述氟化化合物的混合物中, 丙烯酸酯均低聚物的量不大于 (甲基) 丙烯酸酯单元的总量的 30 摩尔%。

15. 一种含氟化合物处理组合物, 其包含：

水,

一种或多种表面活性剂；和

至少一种氟化化合物, 所述氟化化合物包含：

(i) 含氟化合物低聚部分, 所述含氟化合物低聚部分包含脂族主链, 所述脂族主链包含聚合的 (甲基) 丙烯酸酯单体单元和有机残基, 每个所述 (甲基) 丙烯酸酯单体单元具有全氟化的 C4-C6 脂族端基, 所述有机残基通过从官能化链转移剂中移除氢原子获得, 其中：

所述聚合的(甲基)丙烯酸酯单元以相对于所述官能化链转移剂至少 6 : 1 的摩尔比存在;并且

所述(甲基)丙烯酸酯单元包含 0-30 摩尔%的丙烯酸酯单元和 70-100 摩尔%的甲基丙烯酸酯单元;

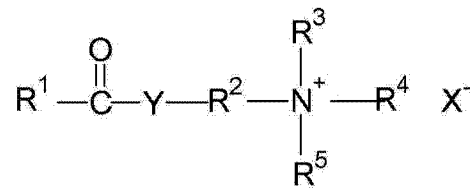
(ii) 无氟的烃部分;

(iii) 二-、三-或多异氰酸酯衍生的连接基团;以及

(iv) 在所述化合物被施加到纤维基材时赋予耐久性质的基团。

16. 根据权利要求 15 所述的含氟化合物处理组合物,其包含非离子型表面活性剂和离子型表面活性剂的混合物。

17. 根据权利要求 15 所述的含氟化合物处理组合物,其中所述表面活性剂具有下式(式 III):



其中:

每个 R^1 独立地为具有 6 至 24 个碳原子的长链、直链或支链、饱和或不饱和的脂族基团、或它们的混合物;

每个 R^2 独立地为具有 1 至 4 个碳原子的二价亚烷基基团;

R^3 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基基团;

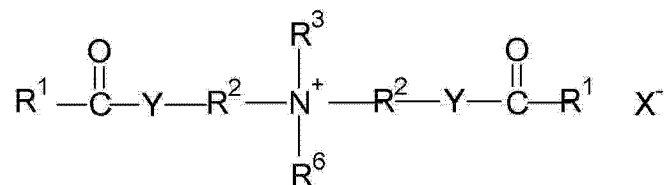
R^4 和 R^5 各自独立地为 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-(\text{R}^2\text{O})_n-\text{H}$ 、具有 1 至 4 个碳原子的烷基基团、或 $-\text{R}^2-\text{Y}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^1$, 条件是在任何一种化合物中, R^4 或 R^5 中仅一者可为 $-\text{R}^2-\text{Y}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^1$;

每个 Y 独立地为 O 或 NH;

n 为 1-10;并且

X^- 为阴离子。

18. 根据权利要求 17 所述的含氟化合物处理组合物,其中所述表面活性剂具有下式(式 IV):



其中:

每个 R^1 独立地为具有 6 至 24 个碳原子的长链、直链或支链、饱和或不饱和的脂族基团、或它们的混合物;

每个 R^2 独立地为具有 1 至 4 个碳原子的二价亚烷基基团;

R^3 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基基团;

R^6 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基基团或 $-(\text{R}^2-\text{O})_n-\text{H}$;

每个 Y 独立地为 O 或 NH;

n 为 1-10 ;并且

X⁻为阴离子。

19. 根据权利要求 17 所述的含氟化合物处理组合物,其中基于含氟化合物固体计,所述表面活性剂以大于 3 重量%的量存在。

20. 根据权利要求 19 所述的含氟化合物处理组合物,其中基于含氟化合物固体计,所述表面活性剂以不大于 20 重量%的量存在。

21. 根据权利要求 17 所述的含氟化合物处理组合物,其中所述表面活性剂为唯一存在的表面活性剂。

22. 一种向具有一个或多个表面的纤维基材赋予排斥性的方法,所述方法包括:

将根据权利要求 15 所述的含氟化合物处理组合物施加到所述纤维基材的一个或多个表面上;以及

固化所述含氟化合物处理组合物。

23. 一种制品,其包括:

纤维基材,所述纤维基材具有经根据权利要求 22 所述的方法处理的一个或多个表面。

含氟化合物、组合物、制品和方法

背景技术

[0001] 基于 C4- 氟化学的排斥性含氟化合物处理组合物已在过去的数年中使用。许多市售产品需要复杂的化学,从而导致加工和生产问题以及高制造成本。需要具有高的耐久性和动态斥水性、良好的“手感”和流动性的其它含氟化合物排斥性处理组合物,该组合物可利用比用于制造市售产品的方法更易于实施和扩大规模的制造方法来制造。

发明内容

[0002] 本公开提供了氟化合物和可包含一种或多种此类氟化合物的含氟化合物组合物。此类氟化合物可与一种或多种表面活性剂一起用在含氟化合物处理组合物中。此类含氟化合物处理组合物可用于处理纤维基材,尤其是合成织物诸如聚酯和尼龙,以赋予此类基材一种或多种排斥特性(例如,斥水性)。

[0003] 在一个实施例中,本公开提供了一种氟化合物,其包含:

[0004] (i) 含氟化合物低聚部分,所述含氟化合物低聚部分包含脂族主链,所述脂族主链包含聚合的(甲基)丙烯酸酯单体单元和有机残基,每个所述(甲基)丙烯酸酯单体单元具有全氟化的 C4-C6 脂族端基,所述有机残基通过从官能化链转移剂中移除氢原子获得,其中:

[0005] 所述聚合的(甲基)丙烯酸酯单元以相对于官能化链转移剂至少 6 : 1 的摩尔比存在;以及

[0006] 所述(甲基)丙烯酸酯单元包含 0-30 摩尔%的丙烯酸酯单元和 70-100 摩尔%的甲基丙烯酸酯单元;

[0007] (ii) 无氟的烃部分;

[0008] (iii) 二-、三-或多异氰酸酯衍生的连接基团;以及

[0009] (iv) 在化合物被施加到纤维基材时赋予耐久性质的基团。

[0010] 在一个实施例中,本公开提供了一种含氟化合物组合物,所述组合物包含至少一种氟化合物,所述氟化合物包含:(i) 含氟化合物低聚部分,所述含氟化合物低聚部分包含脂族主链,所述脂族主链包含聚合的(甲基)丙烯酸酯单体单元和有机残基,每个所述(甲基)丙烯酸酯单体单元具有全氟化的 C4-C6 脂族端基,所述有机残基通过从官能化链转移剂中移除氢原子获得,其中:所述聚合的(甲基)丙烯酸酯单元以相对于官能化链转移剂至少 6 : 1 的摩尔比存在;并且所述(甲基)丙烯酸酯单元包含 0-30 摩尔%的丙烯酸酯单元和 70-100 摩尔%的甲基丙烯酸酯单元;(ii) 无氟的烃部分;(iii) 二-、三-或多异氰酸酯衍生的连接基团;和(iv) 在化合物被施加到纤维基材时赋予耐久性质的基团。在本文中,含氟化合物组合物可包含一种如本文所述的氟化合物或是不同的如本文所述的氟化合物的混合物。

[0011] 在一个实施例中,本公开提供了一种氟化合物,所述氟化合物通过使以下组分反应制得:(i) 具有下式(式 I) 的官能化含氟化合物低聚物: $H-[(R^f-Q)C(R^1)-CH_2]_m-S-R^2-(T^1)_p$,其中:每个 R^f 独立地为全氟化的 C4-C6 脂族端基;每个 Q 独立地为有机连接基

团；每个 R^1 独立地为 H 或甲基； m 为至少 6； R^2 为二价或三价有机连接基团； T^1 为 $-OH$ 或 $-NH_2$ ；并且 p 为 1 或 2；(ii) 无氟的单-、二-或多醇；(iii) 二-、三-或多异氰酸酯；和 (iv) 封端剂。

[0012] 在一个实施例中，本公开提供了一种含氟化合物处理组合物，所述组合物包含至少一种如本文所述的氟化化合物、水和一种或多种表面活性剂。此类处理组合物中可采用本文所述的氟化化合物和表面活性剂的任何组合。

[0013] 在一个实施例中，本公开提供了一种向具有一个或多个表面的纤维基材赋予排斥性的方法，所述方法包括：将如本文所述的含氟化合物处理组合物施加到纤维基材的一个或多个表面上；以及固化所述含氟化合物组合物。

[0014] 在一个实施例中，本公开提供了一种制品，所述制品包含具有一个或多个表面的纤维基材和涂布在所述纤维基材的一个或多个表面上的如本文所述的含氟化合物处理组合物。

[0015] 当术语“包括”和其变型在说明书和权利要求书中出现时，这些术语并不具有限制性含义。

[0016] 词语“优选的”和“优选地”指在某些情况下可提供某些有益效果的本公开实施例。然而，在相同的情况或其它情况下，其它实施例也可以是优选的。此外，对一个或多个优选实施例的叙述并不暗示其他实施例是不可用的，且并非意图将其他实施例排除在本公开的范围之外。

[0017] 在本专利申请中，诸如“一个”、“一种”和“所述”之类的术语并非仅指单一实体，而是包括一般类别，其具体实例可用于举例说明。术语“一个”、“一种”和“所述”可与术语“至少一个”互换使用。其后跟随列举的短语“至少一个”和“包含至少一个”是指所列举中项目的任何一个以及所列举中两个或更多个项目的任何组合。

[0018] 如本文所用，术语“或”通常按其通常的意义使用，包括“和 / 或”，除非上下文清楚地指出并非如此。

[0019] 术语“和 / 或”意指所列要素的一个或全部，或所列要素的任何两个或两个以上的组合。

[0020] 同样在本文中，所有的数字在本文中均假定受术语“约”的修饰并优选由术语“精确地”修饰。如本文所用，关于测得的量，术语“约”指测得的量中如进行测量并一定程度地小心的技术人员将预期的与测量的目标和所用测量设备的精确度相称的偏差。

[0021] 另外，本文通过端点表述的数值范围包括该范围内包含的所有数值以及端值（例如，1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5 等）。

[0022] 当基团在本文所述的式中存在超过一次时，无论是否明确指出，均独立地选择每个基团。例如，当式中存在不止一个 Q 基团时，每个 Q 基团独立地选择。此外，这些基团内包含的子基团也独立地选择。例如，当每个 Q 基团均含有 R^3 时，每个 R^3 也独立地选择。

[0023] 如本文所用，术语“室温”是指约 $20^\circ C$ 至约 $25^\circ C$ 或约 $22^\circ C$ 至约 $25^\circ C$ 的温度。

[0024] 本公开的上述发明内容并非旨在描述本公开所公开的每个实施例或每种实施方式。以下描述更具体地例示了示例性实施例。在本专利申请全文的若干地方，通过实例列表提供指导，所述实例可用于多种组合中。在每一种情形下，所列举的列表仅仅作为代表性群组，而不应被理解为排他性列表。

具体实施方式

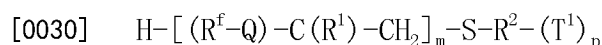
[0025] 本公开提供了氟化合物和可包含一种或多种氟化合物的含氟化合物组合物。此类氟化合物可在含氟化合物处理组合物中与一种或多种表面活性剂一起使用以处理纤维基材、赋予纤维基材一种或多种排斥特性（例如，斥水性）。

[0026] 本公开的某些优选的含氟化合物处理组合物赋予纤维基材特别是聚酯和聚酰胺织物良好的斥水性，如由经处理基材的 100 沾水等级所证实（根据实例部分中的沾水等级程序处理和测试）。本公开的某些优选的含氟化合物处理组合物表现出此类沾水等级并且还赋予纤维基材特别是聚酯和聚酰胺织物良好的动态斥水性，如由经处理基材不大于 50 毫升 (ml) 的水渗透和不大于 40% 的吸水率所证实（根据实例部分中的水渗透程序处理和测试）。本公开的某些优选的含氟化合物处理组合物表现出这些特性并还在洗涤后耐久，使得在 5 次洗熨（如实例部分中所述）后，经处理基材表现出至少 70 的沾水等级（根据实例部分中的沾水等级程序测试）。

[0027] 此类有利的排斥特性因本公开的氟化合物的独特性质而产生。此类氟化合物包含：(i) 含氟化合物低聚部分；(ii) 无氟的烃部分；(iii) 二-、三-或多异氰酸酯衍生的连接基团；和 (iv) 在化合物被施加到纤维基材时赋予耐久性质的基团。

[0028] 含氟化合物低聚部分包含脂族主链，该脂族主链包含聚合的（甲基）丙烯酸酯单体单元和有机残基，每个所述（甲基）丙烯酸酯单体单元具有全氟化的 C4-C6 脂族端基，所述有机残基通过从官能化链转移剂中移除氢原子获得。所述聚合的（甲基）丙烯酸酯单元优选以相对于官能化链转移剂至少 6 : 1（更优选地，至少 8 : 1）的摩尔比存在。所述聚合的（甲基）丙烯酸酯单元优选以相对于官能化链转移剂不大于 20 : 1 的摩尔比存在。所述（甲基）丙烯酸酯单元通常包含 0-30 摩尔%的丙烯酸酯单元和 70-100 摩尔%的甲基丙烯酸酯单元。此类丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单元，如果两者均存在，可以是共低聚的或共混的。

[0029] 本公开的氟化合物的含氟化合物低聚部分优选衍生自具有下式（式 I）的官能化含氟化合物低聚物：



[0031] 其中：

[0032] 每个 R^f 独立地为全氟化的 C4-C6 脂族端基；

[0033] 每个 Q 独立地为有机连接基团；

[0034] 每个 R^1 独立地为 H 或甲基，条件是 0-30 摩尔%的 R^1 基团为 H 并且 70-100 摩尔%的 R^1 基团为甲基；

[0035] m 为至少 6；

[0036] R^2 为二价或三价有机连接基团；

[0037] T^1 为 -OH 或 -NH₂；并且

[0038] p 为 1 或 2。

[0039] 连接基团 Q 连接 R^f 基团到式 I 的官能化含氟化合物低聚物中。Q 优选含 1 至 20 个碳原子。Q 可任选地含有含氧、含氮或含硫的基团或它们的组合。Q 优选不含显著妨碍自由基低聚的官能团（例如，可聚合的烯属双键、硫醇和本领域技术人员已知的其它此类官

能团)。合适的 Q 基团的例子包括直链、支链或环状亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、氧代亚烷基、硫代亚烷基、磺酰基、硫氧基、亚磺酰氨基、羧酰胺基、羰氧基、亚氨基酯基、伸脲基以及它们的组合（诸如亚磺酰氨基亚烷基）。

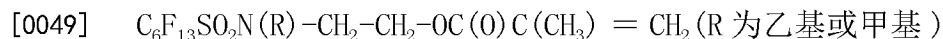
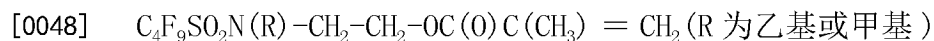
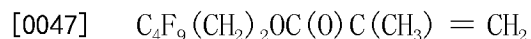
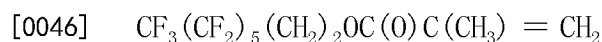
[0040] 优选的连接基团 Q 选自亚烷基基团、具有 1 至 4 个氧代亚烷基部分的聚氧化烯基团和根据下式（式 II）的有机二价连接基团：



[0042] 其中： R^3 表示具有 2 至 20 个碳原子的直链或支链亚烷基基团；并且 R^4 表示具有 1 至 4 个碳原子的烷基基团或具有 6 至 10 个碳原子的芳基基团。

[0043] 式 I 的基团 R^2 为二价或三价有机连接基团。优选地， R^2 选自直链或支链亚烷基（优选具有 2 至 6 个碳原子）、环状亚烷基、亚芳基和亚芳烷基。

[0044] 式 I 的官能化含氟化合物低聚物可由每个都具有全氟化的 C4-C6 脂族端基的（甲基）丙烯酸酯单体在官能化的链转移剂的存在下的聚合制备。每个都具有全氟化的 C4-C6 脂族端基的（甲基）丙烯酸酯单体的例子包括：



[0050] 和这些甲基丙烯酸酯的丙烯酸酯类似物。

[0051] 可用于式 I 的含氟化合物低聚物的制备的官能化链转移剂优选对应于下式： $\text{HS}-\text{R}^2-(\text{T}^1)_p$ ，其中： R^2 为如上所定义， T^1 为 $-\text{OH}$ 或 $-\text{NH}_2$ 部分，并且 p 为 1 或 2（优选 1）。链转移剂的例子包括选自以下的那些：2-巯基乙醇、3-巯基-2-丁醇、3-巯基-2-丙醇、3-巯基-1-丙醇、3-巯基-1,2-丙二醇、11-巯基十一烷醇、4-巯基丁醇、2-巯基乙胺、巯基乙酸、2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯甲酸、2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噁唑、2-巯基磺酸、2-巯基烟酸、4-羟基苯硫酚-3-巯基-1,2-丙二醇、1-巯基-2-丙醇、2-巯基丙酸、N-(2-巯基丙酰基)甘氨酸、2-巯基吡啶、2-巯基吡啶-N-氧化物、2-巯基吡啶醇、巯基琥珀酸、2,3-巯基丙磺酸、2,3-二巯基丙醇、2,3-二巯基琥珀酸、胱氨酸、胱氨酸盐酸盐、3-巯基丙酸、12-巯基十二烷酸、2-巯基乙胺、1-氯-6-巯基-4-氧杂己-2-醇、2,3-二巯基琥珀酸、2,3-二巯基丙醇、2-氯乙硫醇、2-氨基-3-巯基丙酸和化合物如 2-巯基乙胺与己内酰胺的加合物。如果需要，可使用单一的化合物或不同的链转移剂的混合物。优选的链转移剂为 2-巯基乙醇。

[0052] 优选地，基于摩尔计，具有全氟化的 C4-C6 脂族端基的（甲基）丙烯酸酯单体与官能化链转移剂的比率为至少 6 : 1，更优选至少 8 : 1。优选地，基于摩尔计，（甲基）丙烯酸酯单体（具有全氟化的 C4-C6 脂族端基）与官能化链转移剂的比率不大于 20 : 1。

[0053] 具有全氟化的 C4-C6 脂族端基的（甲基）丙烯酸酯单体可仅包含甲基丙烯酸酯单体使得氟化合物包含甲基丙烯酸酯单元的均低聚部分。或者，丙烯酸酯单体和甲基丙烯酸酯单体可共聚使得本公开的氟化合物的含氟化合物低聚部分包含共低聚的丙烯酸酯单元（具有全氟化的 C4-C6 脂族端基）和甲基丙烯酸酯单元（具有全氟化的 C4-C6 脂族端基）。丙烯酸酯单元以不大于 30 摩尔%丙烯酸酯单元的量存在（甲基丙烯酸酯单元 70-100

摩尔%)。

[0054] 本公开的含氟化合物组合物可包含本文所述的氟化化合物的混合物。在此类混合物中,不大于30摩尔%的氟化化合物混合物包含具有全氟化的C4-C6脂族端基的丙烯酸酯单元。在氟化化合物的此类混合物的某些实施例中,至少一种氟化化合物包含具有全氟化的C4-C6脂族端基的丙烯酸酯单元的均低聚部分,并且至少一种氟化化合物包含具有全氟化的C4-C6脂族端基的甲基丙烯酸酯单元的均低聚部分,其中在氟化化合物的混合物中,丙烯酸酯均低聚物的量不大于具有全氟化的C4-C6脂族端基的(甲基)丙烯酸酯单元的总量的30摩尔%。

[0055] 如果需要,可在含氟化合物低聚部分内引入小摩尔百分比的无氟(甲基)丙烯酸酯。即,任选地,可自具有全氟化的C4-C6脂族端基的(甲基)丙烯酸酯单体以及不大于20摩尔%、常常不大于10摩尔%的无氟(甲基)丙烯酸酯单体制备式I的官能化含氟化合物低聚物。

[0056] 再次地,本公开的氟化化合物包含:(i)如上所述的含氟化合物低聚部分(自式I的官能化含氟化合物低聚物制得);(ii)无氟的烃部分;(iii)二-、三-或多异氰酸酯衍生的连接基团;和(iv)在化合物被施加到纤维基材时赋予耐久性的基团。

[0057] 本文描述的氟化化合物的无氟烃部分优选衍生自与异氰酸酯反应性的单-、二-或多官能无氟烃化合物。例如,在某些实施例中,无氟烃部分可衍生自无氟的单-、二-或多醇。

[0058] 适于用作官能化无氟烃化合物的试剂的例子包括:单-、二-或多官能硅氧烷诸如Dow Corning Q4-3667(二醇)、Dow Corning X-2-8024(二硫醇)、Dow Corning 1248(多元醇)、Dow Corning Q4-3557(多元醇)、Dow Corning 8026(多元醇)、Dow Corning 531和536(多胺);聚(表氯醇)单-、二-或三醇(诸如可以商品名PECH得自3M公司的那些);乙二醛;氨基醇诸如三乙醇胺、N,N-二甲基氨基乙醇、甲基二乙醇胺、乙基二乙醇胺和牛磺酸;单-、二-或多醇诸如甲醇、乙醇、丁醇、2-乙基己醇、硬脂醇、二十二醇、乙二醇、甘油、1,2,4-丁三醇、季戊四醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇;单-、二-或多胺如丁胺、二丁胺、二己胺、乙二胺、1,6-己二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺;调聚物和官能化低聚物诸如由能够与异氰酸酯反应的官能化封端剂封端的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的低聚物。

[0059] 在某些实施例中,官能化无氟烃化合物为甲醇、乙醇、丁醇、2-乙基己醇、乙二醇、甘油、1,2,4-丁三醇、季戊四醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇或1,10-癸二醇。在某些实施例中,官能化无氟烃化合物为优选具有12至50个碳原子的长链醇,诸如硬脂醇、二十二醇等。

[0060] 如果需要,可使用此类官能化无氟烃化合物的各种组合来制备本公开的化合物。

[0061] 本文所述的氟化化合物的连接含氟化合物低聚部分与无氟烃部分的异氰酸酯衍生的连接基团为

[0062] 二-、三-或多异氰酸酯衍生的连接基团。其可以是芳族的或脂族的或它们的组合。在某些实施例中,此类连接基团衍生自二-、三-或多异氰酸酯。优选地,此类连接基团衍生自芳族二异氰酸酯、芳族三异氰酸酯或芳族多异氰酸酯。此类连接基团可含有其它异氰酸酯衍生的基团如脲二酮、缩二脲、脲基甲酸酯和异氰脲酸酯。

[0063] 合适的芳族二异氰酸酯的例子包括4,4'-亚甲基二亚苯基二异氰酸酯(MDI)、4,

6-二-(三氟甲基)-1,3-苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)、2,6-甲苯二异氰酸酯、邻-、间-和对-亚二甲苯基二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸基二苯基醚、3,3'-二氯-4,4'-二异氰酸基二苯基甲烷、4,5'-二苯基二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸基二苄基、3,3'-二甲氧基-4,4'-二异氰酸基二苯基、3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸基二苯基、2,2'-二氯-5,5'-二甲氧基-4,4'-二异氰酸基二苯基、1,3-二异氰酸基苯、1,2-亚萘基二异氰酸酯、4-氯-1,2-亚萘基二异氰酸酯、

[0064] 1,3-亚萘基二异氰酸酯和1,8-二硝基-2,7-亚萘基二异氰酸酯。合适的芳族三异氰酸酯的例子包括4,4',4''-三苯甲烷三异氰酸酯。合适的芳族多异氰酸酯的例子包括聚亚甲基聚苯基异氰酸酯(PAPI)、

[0065] 合适的脂族二异氰酸酯的例子包括六亚甲基二异氰酸酯、环己基二异氰酸酯、氢化MDI、异佛尔酮二异氰酸酯等。合适的脂族三异氰酸酯的例子包括六亚甲基二异氰酸酯缩二脲和异氰脲酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯等。

[0066] 如果需要,可使用此类异氰酸酯衍生的连接基团的各种组合来制备本公开的化合物。

[0067] 本公开的氟化合物包含在化合物被施加到纤维基材时赋予耐久性质的基团。优选地,赋予耐久性质的基团包含封端异氰酸酯。

[0068] 耐久性可通过氟化合物与纤维基材之间若干相互作用机制获得。例如,相互作用诸如物理缠结或化学相互作用诸如通过离子键合或氟化合物与纤维基材之间的亲核、亲电、离子、自由基等反应的共价键合可产生耐久性。羊毛、皮革、纸、棉和尼龙不同地包含羟基、氨基、羧基和羧酰胺基基团。其它织物诸如一些非织造物是基本上非官能的但包含聚合物链。

[0069] 出于本公开的目的,“在化合物被施加到纤维基材时赋予耐久性质的基团”指可通过任何上述机制与纤维基材诸如织物进行相互作用的基团。本领域技术人员可容易地具体根据旨在利用本公开的最终组合物进行处理的纤维基材来选择此类基团。适用于赋予耐久性的代表性基团包括可聚合的烯烃、可发生硅氢化反应的烯烃、环氧树脂、氨基、羟基、卤素、卤代甲酰、氮杂环丙基、酸基团诸如羧基、磺基、亚磺基、次磺基、二羟基氧磷基和羟基亚磷基、它们的碱金属和碱土金属盐、它们的胺盐、它们的季铵盐等、或氨基和季铵基团以及它们的盐。另外,一些上述异氰酸酯衍生物适于与一些纤维基材相互作用。

[0070] 在化合物被施加到纤维基材时赋予耐久性质的基团的一个特别优选的类型为封端异氰酸酯,即异氰酸酯与封端剂的反应产物,其中所述封端剂可在固化经用含封端的异氰酸基基团的化合物处理的纤维基材时所采用的热条件下从异氰酸酯移除。常规的异氰酸酯封端剂包括芳基醇(例如,苯酚、甲酚、硝基苯酚、邻-和对-氯苯酚、萘酚、4-羟基联苯);C2至C8烷酮肟(例如,丙酮肟、丁酮肟);芳基硫醇(例如,苯硫酚);有机活性氢化合物(例如,丙二酸二乙酯、乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯、氰基乙酸乙酯、 ϵ -己内酰胺);亚硫酸氢钠;和羟胺。特别优选的封端异氰酸酯包括用C2至C8烷酮肟特别是丁酮肟封端的那些,因为此类封端异氰酸酯可在相对低的温度下例如在固化经用包含封端的异氰酸基基团的化合物处理的纤维基材的过程中去封端。

[0071] 如果需要,可使用封端剂的各种组合来制备本公开的化合物。

[0072] 本公开的优选氟化合物可例如通过使具有如上所述式 $H-[(R^f-Q)C(R^1)-CH_2]$

$_{m}-S-R^2-(T^1)_p$ 的官能化含氟化合物低聚物与无氟的单-、二-或多醇、二-、三-或多异氰酸酯以及封端剂反应来制备。用于制备本公开的此类低聚物和氟化化合物的条件与美国专利第 5,276,175 号第 14 列第 21 至 35 行、第 19 列第 13 行至第 20 列第 34 行以及第 21 列第 27 至 68 行中描述的那些类似。具体条件将在下文的实例部分中描述。

[0073] 官能化含氟化合物低聚物的量优选为每当量异氰酸酯至少 0.05,更优选至少 0.15 摩尔。官能化含氟化合物低聚物的量优选为每当量异氰酸酯不大于 0.66,更优选不大于 0.25 摩尔。

[0074] 无氟的单-、二-或多醇的量优选为每当量异氰酸酯至少 0.05,更优选至少 0.15 摩尔。无氟的单-、二-或多醇的量优选为每当量异氰酸酯不大于 0.66,更优选不大于 0.35 摩尔。

[0075] 封端剂的量优选为每当量异氰酸酯至少 0.33,更优选至少 0.5 摩尔。封端剂的量优选为每当量异氰酸酯不大于 0.7,更优选不大于 0.67 摩尔。

[0076] 含氟化合物低聚物 + 无氟醇 + 封端剂的摩尔数之和优选大约等于所用异氰酸酯的当量数,但如本领域技术人员应理解,细微的变化是允许的。

[0077] 含氟化合物处理组合物包括一种或多种本公开的氟化化合物的含水分散体、悬浮液、乳液、溶液或者有机溶剂(或有机溶剂/水)溶液、分散体、悬浮液或乳液。当施加作为涂层时,本公开的含氟化合物组合物将为多种纤维基材赋予斥油和/或斥水性质和/或抗污特性。

[0078] 可将本公开的一种或多种氟化化合物(即,含氟化合物)溶解、悬浮或分散在多种溶剂中以形成适用于涂布到纤维基材上的含氟化合物处理组合物。通常,溶剂溶液可含有至少 0.1 重量%的非挥发性固体(基于组分的总重量计)。通常,溶剂型组合物可含有不大于 90 重量%,优选不大于 50 重量%的非挥发性固体(基于组分的总重量计)。通常优选含水分散体、悬浮液、乳液或溶液并通常含有至少 0.1 重量%,优选至少 1 重量%的非挥发性固体含量(基于组分的总重量计)。通常优选含水分散体、悬浮液、乳液或溶液并通常含有不大于 50 重量%,优选不大于 40 重量%的非挥发性固体含量(基于组分的总重量计)。合适的溶剂包括水、醇、酯、二醇醚、酰胺、酮、烃、氢氟烃、氢氟醚、氯代烃、氯碳化合物以及它们的混合物。由于环境问题,水是优选的溶剂,具体取决于所述组合物待施加于的纤维基材。

[0079] 在某些实施例中,引入了共溶剂诸如乙二醇、丙二醇、二丙二醇和二丙二醇醚(例如,二丙二醇单甲醚),特别是为了防冻。优选地,基于组合物的总重量计,共溶剂以至少 5 重量百分比(重量%)的量存在。优选地,基于组合物的总重量计,共溶剂以不大于 30 重量%,更优选不大于 10 重量%的量存在。

[0080] 本公开的含有一种或多种氟化化合物的含氟化合物处理组合物优选作为含水组合物,特别是在水中的含水

[0081] 分散体使用。含氟化合物处理中存在的含氟化合物组合物通常制成为在溶剂中的溶液。可通过剧烈混合并在表面活性剂或乳化剂的帮助下均化并随后通过例如 Manton Gaulin 均化器或超声均化器均化来将其分散在水中。可通过溶剂的随后蒸馏获得无有机溶剂的分散体。

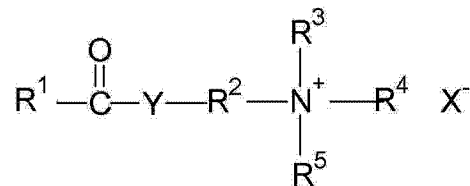
[0082] 本公开的含氟化合物处理组合物可包含常规的阳离子、非离子、阴离子和/或两

性离子（即，两性的）表面活性剂（即，乳化剂）。通常使用表面活性剂的混合物，所述混合物优选含有非离子和离子型表面活性剂。所述离子型表面活性剂在性质上可以是阴离子的、阳离子的或两性的。

[0083] 合适的非离子表面活性剂可具有高或低的 HLB 值，诸如 TERGITOL、TWEEN 等。合适的阳离子表面活性剂包括单-或双尾铵盐。合适的阴离子表面活性剂包括磺基和羧基脂族化合物以及它们的盐，诸如十二烷基苯磺酸钠（可购自法国的罗地亚公司（Rhodia, France））等。合适的两性表面活性剂包括椰油基甜菜碱、磺基甜菜碱、氧化胺等。

[0084] 在某些实施例中，适合用于本公开的含氟化合物组合物中的表面活性剂优选具有下式（式 III）：

[0085]



[0086] 其中：

[0087] 每个 R^1 独立地为具有 6 至 24 个碳原子的长链、直链或支链、饱和或不饱和的脂族基团（在某些实施例中， R^1 是饱和的，而在某些实施例中， R^1 包含 1、2 或 3 个不饱和碳-碳键）或它们的混合物；

[0088] 每个 R^2 独立地为具有 1 至 4 个碳原子的二价亚烷基基团；

[0089] R^3 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基基团；

[0090] R^4 和 R^5 各自独立地为 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-(\text{R}^2\text{O})_n-\text{H}$ 、具有 1 至 4 个碳原子的烷基基团、或 $-\text{R}^2-\text{Y}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^1$ ，条件是，在任一种化合物中， R^4 或 R^5 中仅一者可为 $\text{R}^2-\text{Y}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^1$ ；

[0091] 每个 Y 独立地为 O 或 NH；

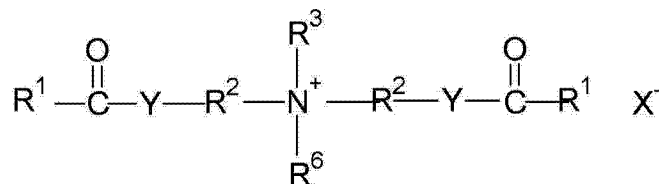
[0092] n 为 1-10；以及

[0093] X^- 为阴离子。

[0094] 此类化合物通常被称为酯季铵盐和酰胺季铵盐表面活性剂。

[0095] 在某些实施例中，适合用于本公开的含氟化合物组合物中的酯季铵盐和酰胺季铵盐表面活性剂优选具有下式（式 IV）：

[0096]



[0097] 其中：

[0098] 每个 R^1 独立地为具有 6 至 24 个碳原子的长链、直链或支链、饱和或不饱和的脂族基团（在某些实施例中， R^1 是饱和的，而在某些实施例中， R^1 包含 1、2 或 3 个不饱和碳-碳键）或它们的混合物；

[0099] 每个 R^2 独立地为具有 1 至 4 个碳原子的二价亚烷基基团；

[0100] R^3 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基基团；

[0101] R^6 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基基团或 $-(R^2O)_n-H$ (优选具有 1 至 4 个碳原子的烷基基团)；

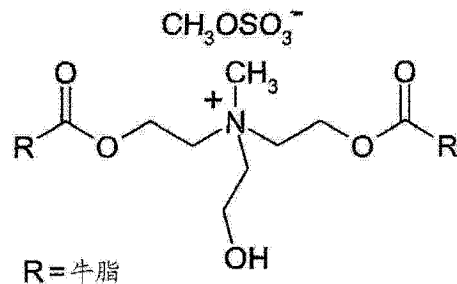
[0102] 每个 Y 独立地为 O 或 NH；

[0103] n 为 1-10；并且

[0104] X^- 为阴离子。

[0105] 式 IV 的表面活性剂范围内优选的酯季铵盐具有下式 (式 V)：

[0106]

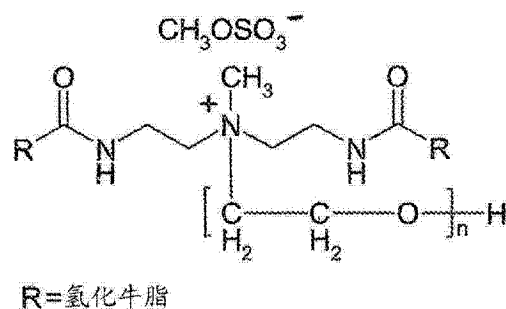


[0107] 其中，“牛脂”对应于含有饱和的 C16 至 C20 链和 C18 单-或二不饱和链的脂族尾的混合物。在某些实施例中，脂族尾的组合物衍生自通常为如下的脂肪酸的混合物：饱和脂肪酸（棕榈酸、硬脂酸和肉豆蔻酸）；单不饱和脂肪酸（油酸和棕榈油酸）；和多不饱和脂肪酸（亚油酸和亚麻酸）。此类材料可购自斯泰潘公司 (Stepan Company)。

[0108] 式 IV 的范围内另一优选的酯季铵盐具有下式： $(R^7C(O)OCH_2CH_2)_2-N(CH_3)_2^+Cl^-$ ，其中 R^7 为 C12-C18 脂族链。此类材料可例如以商品名 ARMO CARE VGH-70 购自阿克苏诺贝尔公司 (Akzo Nobel)。

[0109] 式 IV 的表面活性剂范围内优选的酰胺季铵盐具有下式 (式 VI)：

[0110]

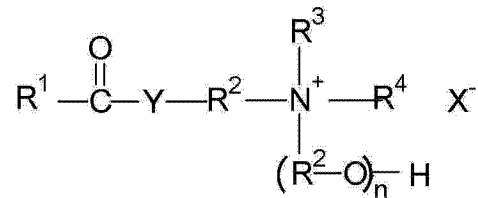


[0111] $n = 1$ 至 10。

[0112] 其中，“氢化牛脂”对应于饱和脂肪酸链的混合物，所述饱和脂肪酸链对应于上面提到的“牛脂”链的氢化类似物。

[0113] 在某些实施例中，适合用于本公开的含氟化合物组合物中的酰胺季铵盐表面活性剂优选具有下式 (式 VII)：

[0114]



[0115] 其中：

[0116] 每个 R¹独立地为具有 6 至 24 个碳原子的长链、直链或支链、饱和或不饱和的脂族基团（在某些实施例中，R¹是饱和的，而在某些实施例中，R¹包含 1、2 或 3 个不饱和碳-碳键）或它们的混合物；

[0117] R²为具有 1 至 4 个碳原子的二价亚烷基基团；

[0118] R³为具有 1 至 4 个碳原子的烷基基团；

[0119] R⁴为 -CH₂C(O)OH、-CH₂CH₂OH、-CH₂CH₂OCH₂CH₂OH 或具有 1 至 4 个碳原子的烷基基团；

[0120] 每个 Y 为 NH；

[0121] n 为 2；并且

[0122] X⁻为阴离子。

[0123] 式 VII 的化合物范围内优选的酰胺季铵盐为美国专利第 7,807,614 号、特别是实例 P2 中描述的那些。

[0124] 在上面式 III 至 VII 中描述的表面活性剂中，在某些实施例中，每个 R¹独立地为具有 8-22 个碳原子的长链饱和或不饱和脂族基团或它们的混合物。在某些实施例中，每个 R¹独立地为具有 12-22 个碳原子的长链饱和或不饱和脂族基团或它们的混合物。在某些实施例中，每个 R¹独立地为具有 14-18 个碳原子的长链饱和或不饱和脂族基团。在某些实施例中，每个 R¹独立地为长链饱和烷基基团或它们的混合物。

[0125] 在上面式 III 至 VII 中描述的表面活性剂中，在某些实施例中，R¹包含 1 或 2 个不饱和碳-碳键。在某些实施例中，R¹包含 1 个不饱和碳-碳键。

[0126] 在上面式 III 至 VII 中描述的表面活性剂中，在某些实施例中，每个 R²独立地为具有 2 至 4 个碳原子的二价亚烷基基团。在某些实施例中，每个 R²独立地为具有 2 至 3 个碳原子的二价亚烷基基团。在某些实施例中，每个 R²独立地为具有 2 个碳原子的二价亚烷基基团。

[0127] 在上面式 III 至 VII 中描述的表面活性剂中，在某些实施例中，R³为甲基或乙基。在某些实施例中，R³为甲基。

[0128] 在上面式 III 至 VII 中描述的表面活性剂中，在某些实施例中，R⁶为甲基或乙基。在某些实施例中，R⁶为甲基。

[0129] 在上面式 III 至 VII 中描述的表面活性剂中，在某些实施例中，n 为 1 至 4。在某些实施例中，n 为 1 或 2。在某些实施例中，n 为 1。

[0130] 在上面式 III 至 VII 中描述的表面活性剂中，在某些实施例中，阴离子 X⁻选自 I⁻、Cl⁻、Br⁻、SO₄⁻、PO₄⁻、NO₃⁻、CH₃COO⁻、CH₃OSO₃⁻、CF₃OSO₃⁻、烷基硫酸根、烷基碳酸根和烷基磷酸根。在某些实施例中，阴离子 X⁻选自 I⁻、Cl⁻、Br⁻、SO₄⁻、PO₄⁻、NO₃⁻、CH₃COO⁻、CH₃OSO₃⁻和 CF₃SO₃⁻。

[0131] 可向任何一种化合物中结合所列基团的任何组合。

[0132] 在本文中的某些实施例中，基于含氟化合物组合物的固体的总重量（不包括水和

共溶剂)计,一种或多种酯季铵盐和/或酰胺季铵盐表面活性剂以大于3重量%的量存在于含氟化合物组合物中。优选地,基于含氟化合物组合物的固体的总重量计,一种或多种酯季铵盐和/或酰胺季铵盐表面活性剂以至少5重量%的量存在于含氟化合物组合物中。优选地,基于含氟化合物组合物的固体的总重量计,一种或多种酯季铵盐和/或酰胺季铵盐表面活性剂以不大于20重量%的量存在于含氟化合物组合物中。优选地,基于含氟化合物组合物的固体的总重量计,一种或多种酯季铵盐和/或酰胺季铵盐表面活性剂以不大于10重量%的量存在于含氟化合物组合物中。

[0133] 式 III 至 VII 的表面活性剂的进一步描述见述于申请人的受让人的共同待审专利申请:提交于2012年4月24日的序列号61/637680、提交于2012年6月7日的序列号61/656740(代理人案卷号69801US003)和同一天提交的序列号61/637680(代理人案卷号69801US002,2012年4月24日),所有这些标题都为“Surfactant-Containing Fluorochemical Compositions, Articles, and Methods”(含表面活性剂的含氟化合物组合物、制品和方法)。

[0134] 为制备含水分散体,将氟化合物与一种或多种表面活性剂(优选地,非离子表面活性剂)及视情况其它助剂和溶剂一起剧烈分散在水中,供给较大量的能量。为便于分散体的制备,可首先将低聚物产品溶解在溶剂或溶剂的混合物中,并且分散有利地分两个单独的步骤进行,先进行预分散,然后是精细分散。预分散也可通过使用高剪切力例如通过使用高速搅拌器诸如 ULTRATURAX 类型的分散机来进行,然后使由此获得的预分散体经受例如超声处理或在高压均化器中的处理。该处理之后,分散体中的粒度在超过80%的程度上,优选超过90%的程度上通常等于或小于1微米(μm)。优选地,平均粒度低于200纳米、甚至更优选低于150纳米或甚至低于120纳米。通常,作为浓缩物的含水分散体含有5重量%至50重量%的活性组合物(一种或多种含氟化合物)、0.5重量%至15重量%的一种或多种表面活性剂和0重量%至30重量%的共溶剂或共溶剂混合物,其余为水。可通过蒸馏移除溶剂来制备无有机溶剂的分散体。

[0135] 可采用水不溶性溶剂与水溶性溶剂的混合物作为制备分散体的溶剂,在大多数情况下,水不溶性溶剂的量大于水溶性溶剂。合适的水溶性溶剂有例如单-或二醇、低级酮、聚乙二醇酯和聚乙二醇醚或此类溶剂的混合物。水不溶性溶剂的例子有酯、醚和高级酮。如果需要,低沸点溶剂部分可通过例如在稍后的时间蒸馏来移除。优选的水不溶性溶剂有酯或酮,诸如乙酸乙酯、乙酸丁酯和甲基乙基酮。

[0136] 根据本公开施加到纤维基材的含氟化合物组合物的量选择为使得基材表面被赋予足够高的或所需的斥水和/或斥油性,所述量通常是这样的:其使得经处理基材上存在0.01重量%至5重量%、优选0.05重量%至2重量%的氟化合物。足够用来赋予所需排斥性的量可以凭经验来确定,在必要或需要的情况下可以有所增加。

[0137] 本公开的另一个实施例为一种制品,该制品具有衍生自本公开的含氟化合物组合物的固化涂层和任选地共溶剂。在施加和固化所述涂料组合物后,制品表现出持久的斥油和/或斥水性。本公开的涂料组合物可被施加到多种纤维基材。纤维基底包括机织材料、针织物和非织造物、纺织物、地毯、皮革和纸张。

[0138] 纤维基材能够吸入液体并因此是多孔的。优选的基材为纺织物诸如棉、羊毛、聚酯、尼龙以及它们的共混物。特别优选的基材为合成基材。此类基材特别易着污垢,但也在

很大程度上受益于本公开的含氟化合物组合物,因为涂料组合物可渗透到纤维或多孔基材表面中并在基材的内表面上铺展。可被涂布以本公开的涂料组合物的优选纤维基材为非织造物、编织和织造织物、地毯、帷帐材料、家具装饰材料、服装以及基本上任何织物。纤维基材可呈纱、袜头、幅材或粗纱的形式,或者呈制成的织物诸如地毯、织造和非织造织物等的形式。

[0139] 为了向具有一个或多个表面的纤维基材赋予一种或多种排斥特性,(a)向基材的一个或多个表面上施加涂料组合物,和(b)在环境温度或室温下或优选在高温下使涂料组合物固化(即干燥)。高温的使用对于固化纤维基材特别有利,因为这样可获得最佳的排斥性质。优选至少 50°C,更优选至少 100°C 的高温。固化温度通常不大于 150°C。

[0140] 可通过标准方法例如喷涂、填塞、发泡、浸涂、辊涂、刷涂或萃取(任选地随后干燥经处理的基材以移除任何剩余的水或共溶剂)来将包含含氟化合物组合物的涂料组合物施加到可处理的基材。在涂布适宜尺寸的平坦基材时,可使用刮涂或棒涂来确保基材的均匀涂布。如果需要,可将含氟组合物与常规的纤维处理剂(例如,纺纱修整剂或纤维润滑剂)进行共施加。

[0141] 另外,本公开的组合物还可包含其它氟化或非氟化的排斥材料、软化剂、抗静电剂、抗尘螨或抗微生物添加剂。

[0142] 示例性实施例

[0143] 1. 一种氟化化合物,包含:

[0144] (i) 含氟化合物低聚部分,所述含氟化合物低聚部分包含脂族主链,所述脂族主链包含聚合的(甲基)丙烯酸酯单体单元和有机残基,每个所述(甲基)丙烯酸酯单体单元具有全氟化的 C4-C6 脂族端基,所述有机残基通过自官能化链转移剂中移除氢原子获得,其中:

[0145] 所述聚合的(甲基)丙烯酸酯单元以相对于所述官能化链转移剂至少 6:1 的摩尔比存在;并且

[0146] 所述(甲基)丙烯酸酯单元包含 0-30 摩尔%的丙烯酸酯单元和 70-100 摩尔%的甲基丙烯酸酯单元;

[0147] (ii) 无氟的烃部分;

[0148] (iii) 二-、三-或多异氰酸酯衍生的连接基团;和

[0149] (iv) 在所述化合物被施加到纤维基材时赋予耐久性质的基团。

[0150] 2. 根据实施例 1 所述的氟化化合物,其中所述聚合的(甲基)丙烯酸酯单元以相对于所述官能化链转移剂至少 8:1 的摩尔比存在。

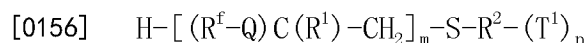
[0151] 3. 根据实施例 1 或 2 所述的氟化化合物,其中所述聚合的(甲基)丙烯酸酯单元以相对于所述官能化链转移剂不大于 20:1 的摩尔比存在。

[0152] 4. 根据前述实施例中任一项所述的氟化化合物,其中所述含氟化合物低聚部分包含共低聚的丙烯酸酯单元和甲基丙烯酸酯单元。

[0153] 5. 根据实施例 1 至 3 中任一项所述的氟化化合物,包含甲基丙烯酸酯单元的均低聚部分。

[0154] 6. 根据前述实施例中任一项所述的氟化化合物,其中所述含氟化合物低聚部分还包含聚合的无氟(甲基)丙烯酸酯单体单元。

[0155] 7. 根据前述实施例中任一项所述的氟化化合物,其中所述含氟化合物低聚部分衍生自具有下式(式 I)的官能化含氟化合物低聚物:



[0157] 其中:

[0158] 每个 R^f 独立地为全氟化的 C4-C6 脂族端基;

[0159] 每个 Q 独立地为有机连接基团;

[0160] 每个 R^1 独立地为 H 或甲基;

[0161] m 为至少 6;

[0162] R^2 为二价或三价有机连接基团;

[0163] T^1 为 $-\text{OH}$ 或 $-\text{NH}_2$; 并且

[0164] p 为 1 或 2。

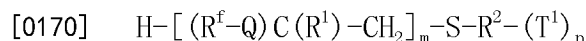
[0165] 8. 根据前述实施例中任一项所述的氟化化合物,其中所述无氟的烃部分衍生自与异氰酸酯反应的单-、二-或多官能无氟烃化合物。

[0166] 9. 根据前述实施例中任一项所述的氟化化合物,其中所述异氰酸酯衍生的连接基团衍生自芳族二异氰酸酯、芳族三异氰酸酯或芳族多异氰酸酯。

[0167] 10. 根据前述实施例中任一项所述的氟化化合物,其中赋予耐久性质的所述基团包含封端异氰酸酯。

[0168] 11. 一种通过使包括以下的组分进行反应而制备的氟化化合物:

[0169] (i) 具有下式(式 I)的官能化含氟化合物低聚物:



[0171] 其中:

[0172] 每个 R^f 独立地为全氟化的 C4-C6 脂族端基;

[0173] 每个 Q 独立地为有机连接基团;

[0174] 每个 R^1 独立地为 H 或甲基,条件是 0-30 摩尔%的 R^1 基团

[0175] 为 H 而 70-100 摩尔%的 R^1 基团为甲基;

[0176] m 为至少 6;

[0177] R^2 为二价或三价有机连接基团;

[0178] T^1 为 $-\text{OH}$ 或 $-\text{NH}_2$; 并且

[0179] p 为 1 或 2;

[0180] (ii) 无氟的单-、二-或多醇;

[0181] (iii) 二-、三-或多异氰酸酯; 以及

[0182] (iv) 封端剂。

[0183] 12. 一种包含至少一种氟化化合物的含氟化合物组合物,所述氟化化合物包含:

[0184] (i) 含氟化合物低聚部分,所述含氟化合物低聚部分包含脂族主链,所述脂族主链包含聚合的(甲基)丙烯酸酯单体单元和有机残基,每个所述(甲基)丙烯酸酯单体单元具有全氟化的 C4-C6 脂族端基,所述有机残基通过从官能化链转移剂中移除氢原子获得,其中:

[0185] 所述聚合的(甲基)丙烯酸酯单元以相对于所述官能化链转移剂至少 6:1 的摩尔比存在; 并且

[0186] 所述(甲基)丙烯酸酯单元包含 0-30 摩尔%的丙烯酸酯单元和 70-100 摩尔%的甲基丙烯酸酯单元;

[0187] (ii) 无氟的烃部分;

[0188] (iii) 二-、三-或多异氰酸酯衍生的连接基团;和

[0189] (iv) 在所述化合物被施加到纤维基材时赋予耐久性质的基团。

[0190] 13. 根据实施例 12 所述的含氟化合物组合物,包含所述氟化化合物的混合物,其中不大于 30 摩尔%的所述氟化化合物的混合物包含丙烯酸酯单元。

[0191] 14. 根据实施例 12 所述的含氟化合物组合物,包含所述氟化化合物的混合物,其中所述氟化化合物的混合物包含:

[0192] 至少一种包含丙烯酸酯单元的均低聚部分的氟化化合物;以及

[0193] 至少一种包含甲基丙烯酸酯单元的均低聚部分的氟化化合物;

[0194] 其中在所述氟化化合物的混合物中,所述丙烯酸酯均低聚物的量不大于(甲基)丙烯酸酯单元的总量的 30 摩尔%。

[0195] 15. 一种含氟化合物处理组合物,包含:

[0196] 水,

[0197] 一种或多种表面活性剂;和

[0198] 至少一种氟化化合物,所述氟化化合物包含:

[0199] (i) 含氟化合物低聚部分,所述含氟化合物低聚部分包含脂族主链,所述脂族主链包含聚合的(甲基)丙烯酸酯单体单元和有机残基,每个所述(甲基)丙烯酸酯单体单元具有全氟化的 C4-C6 脂族端基,所述有机残基通过从官能化链转移剂中移除氢原子获得,其中:

[0200] 所述聚合的(甲基)丙烯酸酯单元以相对于所述官能化链转移剂至少 6:1 的摩尔比存在;并且

[0201] 所述(甲基)丙烯酸酯单元包含 0-30 摩尔%的丙烯酸酯单元和 70-100 摩尔%的甲基丙烯酸酯单元;

[0202] (ii) 无氟的烃部分;

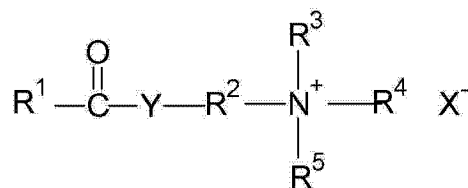
[0203] (iii) 二-、三-或多异氰酸酯衍生的连接基团;以及

[0204] (iv) 在所述化合物被施加到纤维基材时赋予耐久性质的基团。

[0205] 16. 根据实施例 15 所述的含氟化合物处理组合物,包含非离子型表面活性剂和离子型表面活性剂的混合物。

[0206] 17. 根据实施例 15 或 16 所述的含氟化合物处理组合物,其中至少一种表面活性剂具有下式(式 III):

[0207]



[0208] 其中:

[0209] 每个 R¹独立地为具有 6 至 24 个碳原子的长链、直链或支链、饱和或不饱和的脂族

基团、或它们的混合物；

[0210] 每个 R^2 独立地为具有 1 至 4 个碳原子的二价亚烷基基团；

[0211] R^3 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基基团；

[0212] R^4 和 R^5 各自独立地为 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、

[0213] $-(\text{R}^2\text{O})_n-\text{H}$ 、具有 1 至 4 个碳原子的烷基基团、或 $-\text{R}^2-\text{Y}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^1$ ，条件是，在任何一种化合物中， R^4 或 R^5 中仅一者可为 $-\text{R}^2-\text{Y}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^1$ ；

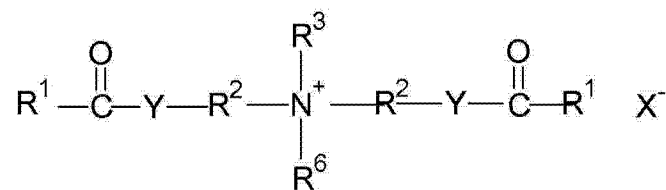
[0214] 每个 Y 独立地为 O 或 NH；

[0215] n 为 1-10；并且

[0216] X^- 为阴离子。

[0217] 18. 根据实施例 17 所述的含氟化合物处理组合物，其中至少一种表面活性剂具有下式（式 IV）：

[0218]



[0219] 其中：

[0220] 每个 R^1 独立地为具有 6 至 24 个碳原子的长链、直链或支链、饱和或不饱和的脂族基团、或它们的混合物；

[0221] 每个 R^2 独立地为具有 1 至 4 个碳原子的二价亚烷基基团；

[0222] R^3 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基基团；

[0223] R^6 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基基团或 $-(\text{R}^2\text{O})_n-\text{H}$ ；

[0224] 每个 Y 独立地为 O 或 NH；

[0225] n 为 1-10；并且

[0226] X^- 为阴离子。

[0227] 19. 根据实施例 17 或 18 所述的含氟化合物处理组合物，其中基于含氟化合物固体计，式 III 或式 IV 的至少一种表面活性剂以大于 3 重量%的量存在。

[0228] 20. 根据实施例 19 所述的含氟化合物处理组合物，其中基于含氟化合物固体计，式 III 或式 IV 的至少一种表面活性剂以不大于 20 重量%的量存在。

[0229] 21. 根据实施例 17 至 20 中任一项所述的含氟化合物处理组合物，其中式 III 或式 IV 的至少一种表面活性剂为唯一存在的表面活性剂。

[0230] 22. 一种向具有一个或多个表面的纤维基材赋予排斥性的方法，所述方法包括：

[0231] 将根据实施例 15 至 21 中任一项所述的含氟化合物处理组合物施加到所述纤维基材的一个或多个表面上；以及

[0232] 固化所述含氟化合物处理组合物。

[0233] 23. 一种制品，包括：

[0234] 纤维基材，所述纤维基材具有经根据实施例 22 所述的方法处理的一个或多个表面。

[0235] 实例

[0236] 通过以下实例进一步说明本公开的目的和优点,但在这些实例中列举的具体材料及其量以及其他的条件和细节不应理解为是对本公开的不当限制。

[0237] 用于实例的材料示于表 1 中。

[0238] 表 1:材料列表

[0239]

材料	说明	物源
MeFBSEMA	甲基丙烯酸 N-甲基全氟丁基亚磺酰氨基乙酯	参见美国专利 6,664,354 中部分 A、B 和 C 的实例 1A 和实例 2
MeFBSEA	丙烯酸 N-甲基全氟丁基亚磺酰氨基乙酯	参见美国专利 6,664,354 中部分 A 和 B 的实例 2
C6 Telomer MA	$C_6F_{13}CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$	德国 (Germany) 的 ABCR
2-巯基乙醇	2-巯基乙醇	比利时的西格玛-奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Belgium)
V-59	2,2-偶氮双(2-甲基丁腈)	德国的和光纯药工业株式会社 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Germany)
乙酸乙酯	乙酸乙酯	比利时的西格玛-奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Belgium)
SA	硬脂醇	比利时的西格玛-奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Belgium)
PAPI	Voronate M 220, 低粘度聚亚甲基聚苯基异氰酸酯	荷兰的陶氏化学公司 (Dow Chemical, Netherlands)
DBTDL	dibutyltin dilaurate =二月桂酸二丁基锡	比利时的西格玛-奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Belgium)
MEKO	2-丁酮脒	比利时的西格玛-奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Belgium)
丙二醇	1,2-丙二醇, $OHCH_2CH(OH)CH_3$	比利时的西格玛-奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Belgium)
VGH-70	二棕榈酰乙基二甲基氯化铵	荷兰的阿克苏诺贝尔公司 (AkzoNobel, Netherlands)
UNILIN 350	完全饱和的长链直链伯醇, OH 当量 434	德克萨斯州休斯敦的贝克休斯公司 (Baker Hughes, Houston, TX)
PES 微纤维	聚酯织物	台湾的强盛染整公司 (Chyang Sheng Dyeing and Finishing Company Ltd., Taiwan)
PA 微纤维	聚酰胺织物, 6145 型	比利时的苏菲尔公司 (Sofinal NV, Belgium)
N-100	脂族六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 缩二脲	德国的拜耳公司 (Bayer AG, Germany)
N-3300	脂族六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 缩二脲	德国的拜耳公司 (Bayer AG, Germany)

[0240] 测试方法

[0241] Bundesmann

[0242] 使用 Bundesmann 测试方法 (DIN 53888) 确定雨水对经处理基材的浸渍影响。在此测试中,使经处理基材经受模拟降雨,同时擦拭基材的背部。在 1、5 和 10 分钟后视觉检查上面的暴露表面的外观并且在 1(表面完全润湿)和 5(没有水留在表面上)之间给出评级。

[0243] 水渗透性

[0244] 在 Bundesmann 测试过程中,收集渗透穿过织物的水的量并测量。经良好处理的样品给出低渗透结果。

[0245] 沾水等级 (SR)

[0246] 经处理基材的沾水等级为指示经处理基材对喷射到经处理基材上的水的动态抗耐性的数值。通过美国织物染化师协会 (AATCC) 的 2001 技术手册中公布的测试方法 22-1996 测量排斥性,并以受试基材的“沾水等级”表达。通过从 15cm 的高度向基材上喷射 250ml 水来获得沾水等级。采用 0 至 100 的尺度对润湿模式进行视觉评级,其中 0 表示完全润湿,100 表示根本不润湿。在最初和织物被洗熨 5 次后测量沾水等级。

[0247] 洗熨程序包括将 400-900cm²的经处理基材的片材与压载物 (ballast) 样品 (1.9kg 的 8oz 织物) 一起置于洗衣机 (Miele Novotronic T490) 中。加入市售洗涤剂 (“Sapton”,可购自德国汉高公司 (Henkel, Germany),46g)。在 40℃ 下使用短洗循环来洗涤基材和压载物载荷,然后是漂洗循环和离心。在重复循环之间不干燥样品。5 个循环后,将基材悬挂在支撑物上并于室温 (约 20℃) 下干燥 4 小时。干燥后,用熨斗于 160℃ 下熨压样品 15 秒。

[0248] 实例 1-16

[0249] A. 实例 1

[0250] 低聚

[0251] 在装配有搅拌器、加热套、温度计和冷却器的三颈烧瓶中装入 1000g (2.4 当量) MeFBSEMA、15.3g (0.2 当量) 2- 巯基乙醇和 338.4g 乙酸乙酯。在氮气下加热混合物至 40℃ 并用真空脱气。向该烧瓶中加入 2.55g V-59 引发剂并将混合物加热至约 75℃ 保持 3 小时。然后向烧瓶中加入第二份 2.55g V-59 引发剂并继续在氮气下加热 16 小时。然后加入第三份 2.55g V-59 并继续反应 8 小时。得到低聚含氟醇的澄清粘稠溶液,固含量 75%。平均起来,此含氟化合物低聚物包含每 1 个醇基团 12 个含氟甲基丙烯酸酯 (MA) 基团并标记为 MA12。整个实例中使用的所有含氟化合物低聚物均以与 MA 或丙烯酸酯 (A) 相似的方式识别。

[0252] 聚氨基甲酸酯反应

[0253] 在装配有搅拌器、加热套、温度计和冷却器的三颈烧瓶中装入 1353.7g (0.2 当量) MA12、53g (0.2 当量) SA 和 1537g 乙酸乙酯。蒸馏出约 100g 乙酸乙酯,并在氮气下将烧瓶冷却至约 40℃。然后向该烧瓶中加入 133.3g (0.98 当量) PAPI 和 2.5g DBTDL 并将混合物于氮气下加热至 80℃ 8 小时。然后向其中加入 48.3g (0.55 当量) MEKO 并继续反应 2 小时。得到澄清的聚氨基甲酸酯溶液 (组合物 A)。

[0254] 组合物 B 至 Q 以相似的方式制备。使包含甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯两者的组合物

共低聚,组合物 L 除外,其中在聚氨基甲酸酯反应中使用甲基丙烯酸酯均低聚物和丙烯酸酯均低聚物的共混物。

[0255] 乳化

[0256] 在三颈烧瓶中装入 3125.3g 澄清的聚氨基甲酸酯溶液和乙酸乙酯(固含量 40%)。将该溶液加热至约 70°C。在第二个三颈烧瓶中装入 2730g 去离子水、354g 丙二醇和 125g VGH-70。将该混合物加热至约 70°C。然后向热的乙酸乙酯相中加入热水相并剧烈混合约 30 分钟,直至形成稳定的预乳液。然后使该热的预乳液两次通过 300 巴和约 67°C 下的经加热 Manton-Gaulin 均化器(Lab 60,比利时迪海姆的 APV 比利时公司(APV Belgium, Diegem, Belgium))。得到稠厚的液体。在约 50-60°C 和约 30mmHg 的减压下自乳液汽提乙酸乙酯,以得到固含量约 30% 的含水分散体。将该分散体通过 100 微米的聚丙烯滤袋过滤。平均粒度为约 90-110nm。

[0257] B. 实例 2-16

[0258] 以表 2 至 4 中所示的组合物按实例 1 制备实例 2-16。

[0259] 对比例

[0260] 以表 2 至 4 中所示的组合物按实例 1 制备对比例 C1-C7。

[0261] 结果

[0262] 组合物在表 2 中描述,混合比在表 3 和 4 中示出。在大约 0.3% SOF(织物上固体)下将实例和对比例涂布于织物上并于 170°C 下固化 2 分钟。织物测试结果示于表 3 和 4 中。

[0263] 表 2:配方组合物

[0264]

组合物	异氰酸酯	无氟醇	含氟化合物低聚物	丙烯酸酯摩尔%	封端剂
A	PAPI	SA	MA12	0	MEKO
B	PAPI	SA	MA6	0	MEKO
C	PAPI	SA	MA8	0	MEKO
D	PAPI	SA	MA10	0	MEKO
e	N-100	SA	MA12	0	MEKO
F	N-3300	SA	MA12	0	MEKO
G	PAPI	SA	MA16	0	MEKO
h	PAPI	SA	MA8A2	20	MEKO
I	PAPI	SA	MA10A2	17	MEKO
j	PAPI	UNILIN-350	MA12	0	MEKO
K	PAPI	SA	MA12 和 A4 的共混物	2.5	MEKO
L	PAPI	SA	C6 Telomer MA12	0	MEKO
m	PAPI	SA	MA4	0	MEKO
N	PAPI	SA	MA4A4	50	MEKO
O	PAPI	SA	A4	100	MEKO
p	PAPI	SA	A12	100	MEKO

[0265] 表 3:实例、对比例和在 PES 微纤维上的测试结果

[0266]

实例	组合物	当量比率[a]	Bundesmann	渗透率 (mL)	SR (最初)	Sr (5个周期)
1	A	1/1/3/1	5-5-4	8	100	100
2	A	0.6/0.6/3/1.8	5-5-4	6	100	100
3	B	0.9/0.6/3/1.5	4-3-3	1	100	100
4	C	1/1/3/1	5-4-3	9	100	90
5	D	0.6/0.7/3/1.7	5-4-4	1	100	100
6	e	0.6/0.6/3/1.8	4-3-2	26	100	90
7	F	0.6/0.6/3/1.8	4-3-3	21	100	90
8	G	0.5/0.7/3/1.8	4-4-4	1	100	100
9	h	0.6/0.6/3/1.8	5-4-3	14	100	90
10	I	0.6/0.6/3/1.8	5-4-3	14	100	90
11	j	0.6/0.6/3/1.8	5-5-4	8	100	100
12	K	0.54/0.06/0.6 /3/1.8[b]	5-4-4	10	100	90
13	L	0.6/0.6/3/1.8	5-5-5	8	100	100
对比例						
C1	m	1/1/3/1	4-1-1	56	100	70
C2	N	0.6/0.6/3/1.8	3-1-1	60	100	50
C3	O	1/1/3/1	1-1-1	79	80	50
C4	p	0.6/0.6/3/1.8	3-1-1	68	90	50

[0267] [a] 含氟化合物低聚物 / 无氟醇 / 异氰酸酯 / 封端剂当量数比

[0268] [b] 含氟甲基丙烯酸酯低聚物 / 含氟丙烯酸酯低聚物 / 无氟醇 / 异氰酸酯 / 封端剂当量数比

[0269] 表 4: 实例、对比例和在 PA 微纤维上的测试结果

[0270]

实例	组合物	当量比率[a]	Bundesmann	渗透率 (mL)	SR (最初)	Sr (5个周期)
14	C	0.9/0.9/3/1.2	3-1-1	35	100	70
15	A	0.6/0.6/3/1.8	3-1-1	33	100	70
16	h	0.6/0.6/3/1.8	3-1-1	45	100	70
对比例						
C5	O	1/1/3/1	1-1-1	81	80	0
C6	p	0.6/0.6/3/1.8	1-1-1	86	85	0
C7	m	0.6/0.6/3/1.8	1-1-1	76	100	0

[0271] [a] 含氟化合物低聚物 / 无氟醇 / 异氰酸酯 / 封端剂当量数比

[0272] 通过比较实例 4(8 个重复单元) 与 C1(4 个重复单元) 来证实甲基丙烯酸酯重复单元数的影响。实例 4 具有较高的 Bundesmann、较低的渗透和洗熨后较高的沾水等级。虽然实例 3(6 个重复单元) 采用与 C1 不同的当量比率, 但也观察到更好的性能。

[0273] 丙烯酸酯重复单元的量的影响可通过比较实例 9(20% 的丙烯酸酯重复单元) 与 C2(50% 的丙烯酸酯重复单元) 来评估。实例组合物提供提高的性能。另外, 实例 6 和 7(0% 的丙烯酸酯重复单元) 中比 C4(100% 的丙烯酸酯重复单元) 观察到更好的性能。

[0274] 实例证实, 本公开的优选含氟化合物处理组合物具有以下特性中的一者或多者:

在施加到纤维基材特别是聚酯和聚酰胺织物时良好的斥水性,如由经处理基材的 100 沾水等级所证实(根据实例部分中的沾水等级程序处理和测试);在施加到纤维基材特别是聚酯和聚酰胺织物时良好的动态斥水性,如由经处理基材不大于 50ml 的水渗透和不大于 40% 的吸水率所证实(根据实例部分中的水渗透程序处理和测试);洗涤后耐久性,使得在 5 次洗熨(如实例部分中所述)后,经处理基材表现出至少 70 的沾水等级(根据实例部分中的沾水等级程序测试);良好的动态斥水性,如由 Bundesmann 测试方法所证实,其中当聚酰胺织物被处理时,三个评级(在 1、5 或 10 分钟时)中的至少一个为至少 2,或者当聚酯织物被处理时,所有三个评级均为至少 2。

[0275] 本文所引用的专利、专利文献以及出版物的完整公开内容以引用方式全文并入本文,就如同将它们各自单独并入本文一样。在不背离本公开的范围和实质的前提下,对本公开进行的各种修改和变动对本领域技术人员来说将是显而易见的。应当理解的是,本公开并非意图受本文中示出的示例性实施例和实例的不当限制,这些实例和实施例仅以举例的方式提供,本公开的范围仅旨在受本文示出的以下权利要求书的限制。