

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880006196.8

[51] Int. Cl.

C08F 220/24 (2006.01)

C09D 133/16 (2006.01)

[43] 公开日 2010 年 1 月 6 日

[11] 公开号 CN 101622286A

[22] 申请日 2008.2.28

[21] 申请号 200880006196.8

[30] 优先权

[32] 2007.2.28 [33] US [31] 11/712,324

[86] 国际申请 PCT/US2008/002665 2008.2.28

[87] 国际公布 WO2008/106209 英 2008.9.4

[85] 进入国家阶段日期 2009.8.26

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 彭 晟 S·J·格蒂

P·H·菲茨格拉尔德

P·M·墨菲 王 瑛

E·B·怀松

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲 韦欣华

权利要求书 6 页 说明书 39 页

[54] 发明名称

含氟聚合物组合物及使用方法

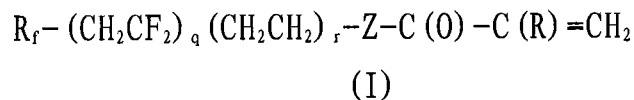
组合物处理基底的方法。

[57] 摘要

公开了一种组合物，所述组合物包含按以下重量百分比共聚的单体：(a) 约 20% 至约 95% 的式 (I) 的单体、或单体混合物： $R_f - (CH_2CF_2)_q(CH_2CH_2)_r - Z - C(O) - C(R) = CH_2(I)$ ，其中 q 和 r 各自独立地为 1 至 3 的整数； R_f 为具有 2 至 6 个碳原子的直链或支链的全氟烷基；Z 为 $-O-$ 、 $-NR^1-$ 或 $-S-$ ；R 为氢、Cl、F 或 CH_3 ； R^1 为氢、或 C_1 至 C_4 烷基；和 (b) 约 5% 至约 80% 的至少一种以下单体：(i) 具有 6 至 18 个碳的直链的、支链的或环状的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯单体；或者(ii) 式 (II) 的单体： $(R^2)_2N - R^3 - O - C(O) - C(R) = CH_2(II)$ ，其中 R 如上所定义；每个 R^2 独立地为 C_1 至 C_4 烷基；并且 R^3 为二价的直链或支链的 C_1 至 C_4 亚烷基；并且其中氮被盐化约 40% 至 100%；或者(iii) 它们的混合物；所述组合物向与之接触的基底提供拒油性、拒水性和耐污性；和使用此类共聚物

1. 共聚物组合物, 所述组合物包含按以下重量百分比共聚的单体:

(a) 约 20% 至约 95% 的式 (I) 的单体、或单体混合物:



其中

q 和 r 各自独立地为 1 至 3 的整数;

R_f 为具有 2 至 6 个碳原子的直链或支链的全氟烷基;

Z 为 -O-、-NR¹- 或 -S-;

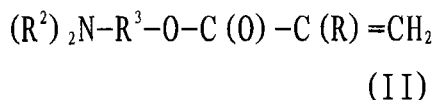
R 为氢、Cl、F 或 CH₃;

R¹ 为氢、或 C₁ 至 C₄ 烷基; 以及

(b) 约 5% 至约 80% 的至少一种以下单体:

(i) 具有 6 至 18 个碳的直链的、支链的或环状的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯单体; 或者

(ii) 式 (II) 的单体:



其中

R 为氢、Cl、F 或 CH₃;

每个 R² 独立地为 C₁ 至 C₄ 烷基; 并且

R³ 为二价的直链或支链的 C₁ 至 C₄ 亚烷基; 并且

其中氮被盐化约 40% 至 100%; 或者

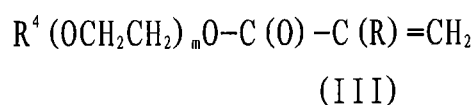
(iii) 它们的混合物;

所述组合物向与之接触的基底提供拒油性、拒水性和耐污性。

2. 权利要求 1 的共聚物组合物, 所述组合物还包含至少一种按以下重量百分比共聚的附加单体:

(c) 约 1% 至约 35% 的偏二氯乙烯、氯乙烯、或乙酸乙烯酯、或它们的混合物; 或者

(d) 约 0.5% 至约 25% 的至少一种选自以下物质的单体: 苯乙烯、甲基取代的苯乙烯、氯甲基取代的苯乙烯、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、N-甲酰基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸 C₁-C₅ 烷基酯、以及式 (III) 的化合物:



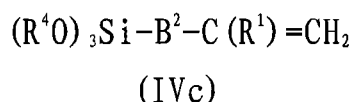
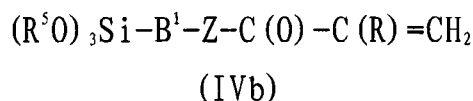
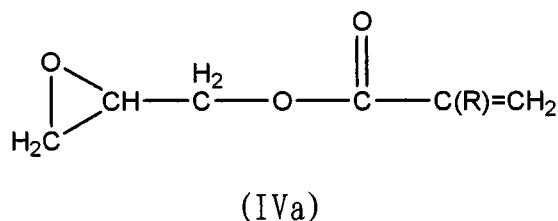
其中

m 为 2 至约 10;

R⁴ 为氢、C₁ 至 C₄ 烷基、或 CH₂=C(R)C(O)-O-; 并且

每个 R 为氢、Cl、F 或 CH₃; 或者

(e) 约 0.5% 至约 10% 的至少一种式 (IVa)、(IVb) 或 (IVc) 的单体:



其中

每个 R 独立地为氢、Cl、F 或 CH₃;

R^5 为直链或支链的 C_1 至 C_4 烷基;

B^1 为二价的直链或支链的 C_2 至 C_4 亚烷基;

B^2 为共价键或二价的直链或支链的 C_1 至 C_4 亚烷基;

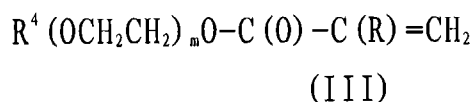
并且

Z 为 $-O-$ 、 $-NR^1-$ 、或 $-S-$; 其中 R^1 为氢、或 C_1 至 C_4 烷基;

或者

(f) 它们的任何组合。

3. 权利要求 1 的共聚物组合物, 其中 Z 为 $-O-$; q 为 1 或 2; r 为 1, R 为氢或 CH_3 , 并且 R_f 具有 6 个碳原子。
4. 权利要求 2 的共聚物组合物, 其中所述附加单体为以下两类物质的组合: (c) 约 1% 至约 35% 的偏二氯乙烯、氯乙烯、乙酸乙烯酯, 和 (d) 约 0.5% 至约 25% 的至少一种选自以下物质的单体: 苯乙烯、甲基取代的苯乙烯、氯甲基取代的苯乙烯、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、 N -甲酰基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸 C_1 - C_5 烷基酯、以及式 (III) 的化合物:



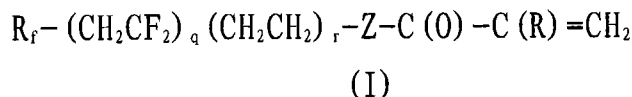
其中

m 为 2 至约 10;

R^4 为氢、 C_1 至 C_4 烷基、或 $CH_2=C(R)C(O)-O-$; 并且

每个 R 为氢、 Cl 、 F 或 CH_3 。

5. 处理基底以赋予拒油性、拒水性和耐污性的方法, 所述方法包括使所述基底与共聚物组合物接触, 所述共聚物组合物包含按以下重量百分比共聚的单体:
 - (a) 约 20% 至约 95% 的式 (I) 的单体、或单体混合物:



其中

q 和 r 各自独立地为 1 至 3 的整数;

R_f 为具有 2 至 6 个碳原子的直链或支链的全氟烷基;

Z 为 $-O-$ 、 $-NR^1-$ 或 $-S-$;

R 为氢、Cl、F 或 CH_3 ;

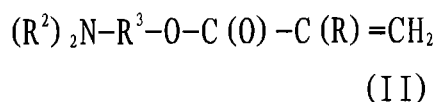
R^1 为氢、或 C_1 至 C_4 烷基; 和

(b) 约 5% 至约 80% 的至少一种以下单体:

(i) 具有 6 至 18 个碳的直链的、支链的或环状的烷基的(甲基)

丙烯酸烷基酯单体; 或者

(ii) 式(II)的单体:



其中

R 为氢、Cl、F 或 CH_3 ;

每个 R^2 独立地为 C_1 至 C_4 烷基; 并且

R^3 为二价的直链或支链的 C_1 至 C_4 亚烷基; 并且

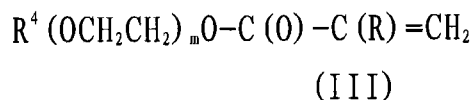
其中氮被盐化约 40% 至 100%; 或者

它们的混合物。

6. 权利要求 5 的方法, 其中所述共聚物组合物还包含至少一种按以下重量百分比共聚的附加单体:

(c) 约 1% 至约 35% 的偏二氯乙烯、氯乙烯、或乙酸乙烯酯、或它们的混合物; 或者

(d) 约 0.5% 至约 25% 的一种或多种选自以下物质的单体: 苯乙烯、甲基取代的苯乙烯、氯甲基取代的苯乙烯、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、N-甲酰基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸 C_1 - C_3 烷基酯、以及式(III)的化合物:



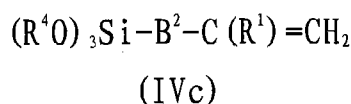
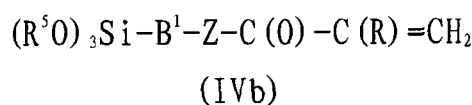
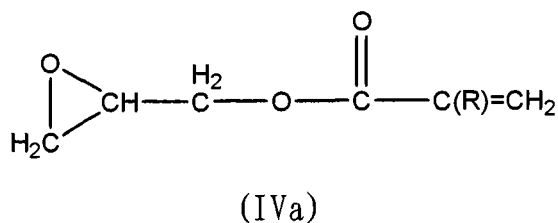
其中

m 为 2 至约 10;

R^4 为氢、 C_1 至 C_4 烷基、或 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{O})-\text{O}-$; 并且

每个 R 为氢、 Cl 、 F 或 CH_3 ; 或者

(e) 约 0.5% 至约 10% 的一种或多种式 (IVa)、(IVb) 或 (IVc) 的单体:



其中

每个 R 独立地为氢、 Cl 、 F 或 CH_3 ;

R^5 为直链或支链的 C_1 至 C_4 烷基;

B^1 为二价的直链或支链的 C_2 至 C_4 亚烷基;

B^2 为共价键或二价的直链或支链的 C_1 至 C_4 亚烷基;

并且

Z 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、或 $-\text{S}-$; 其中 R^1 为氢、或 C_1 至 C_4 烷基;

或者

(f) 它们的任何组合。

7. 权利要求 5 的方法, 其中 Z 为 -O-; q 为 1 或 2; r 为 1, R 为氢或 CH₃, 并且 R_f 具有 6 个碳原子。
8. 权利要求 5 的方法, 其中所述基底为选自下列的纤维质基底: 棉、人造丝、丝绸、羊毛、纸材、大麻、聚酯、斯潘德克斯、聚丙烯、聚烯烃、聚酰胺、芳族聚酰胺、非织造材料、木材、纸材和皮革。
9. 权利要求 8 的方法, 其中所述基底为选自下列的非织造材料: 纸材、纤维素乙酸酯和硝酸酯、聚酰胺、聚酯、聚烯烃、以及它们的组合。
10. 权利要求 5 的方法, 其中所述基底为选自下列的硬质表面基底: 石头、玻璃、砖石、混凝土、无釉瓷砖、砖块、多孔粘土、花岗岩、石灰石、泥浆、灰泥、大理石、石膏板、水磨石、以及复合材料。
11. 已与权利要求 1 的聚合物发生接触的基底。

含氟聚合物组合物及使用方法

发明领域

本发明涉及包含氟化共聚物的组合物，所述组合物用于赋予纺织物、硬质表面和纸材拒油性、拒水性和耐污性。所述共聚物衍生自单体的共聚作用，所述单体包括氟化的(甲基)丙烯酸酯和其它共聚单体。

发明背景

已知有多种组合物可用作处理剂来向基底提供表面功效。表面功效包括对水分、油和污渍的排斥性以及尤其可用于纺织物质基底和其他基底诸如硬质表面的其他效果。多种此类处理剂是氟化聚合物或共聚物。

可用作处理剂以向基底赋予排斥性的大多可商购获得的氟化聚合物在全氟烷基链中主要包含八个或更多个碳以提供所期望的排斥性。Honda 等人在 *Macromolecules*, 2005, 38, 5699-5705 中提出，对于含有 8 个碳或更多个碳的全氟烷基链而言，全氟烷基的取向保持平行构型，而对于具有 6 个碳或更少碳的此类链而言，则发生重新取向。该重新取向降低了表面特性如后退接触角。因此，较短链的全氟烷基传统上一直未获得商业成功。

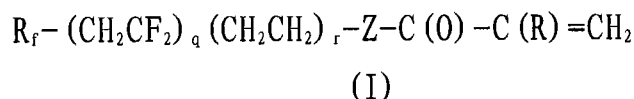
美国专利 3,890,376 公开了衍生自氟醇的(甲基)丙烯酸酯单体的制备，所述氟醇具有含有 6 个或更多个碳原子的全氟烷基，所述碳原子连接到偏二氟乙烯和乙烯连接基上。虽然他们认为由此衍生的单体和聚合物是潜在有用的纺织物表面处理剂，但是未制备出所述聚合物，并且从未证明其有用的特性。此外，人们预料衍生自此类单体的均聚物通常不具有乳液稳定性、加工性和成本有益效果，而这些是制备成功的商业表面处理剂所必需的。

需要赋予纺织物基底和硬质表面基底显著的拒水性、拒油性和耐污性同时具有含有六个或更少碳原子的全氟烷基的共聚物组合物。本发明提供了这样的组合物。

发明概述

本发明包括共聚物组合物，所述组合物包含按以下重量百分比共聚的单体：

- (a) 约 20% 至约 95% 的式 (I) 的单体、或单体混合物：

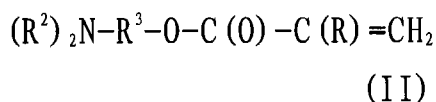


其中

- q 和 r 各自独立地为 1 至 3 的整数；
- R_f 为具有 2 至 6 个碳原子的直链或支链的全氟烷基；
- Z 为 -O-、-NR¹- 或 -S-；
- R 为氢、Cl、F 或 CH₃；
- R¹ 为氢、或 C₁ 至 C₄ 烷基；和

- (b) 约 5% 至约 80% 的至少一种以下单体：

- (i) 具有 6 至 18 个碳的直链的、支链的或环状的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯单体；或者
- (ii) 式 (II) 的单体：



其中

- R 为氢、Cl、F 或 CH₃；
- 每个 R² 独立地为 C₁ 至 C₄ 烷基；并且
- R³ 为二价的直链或支链的 C₁ 至 C₄ 亚烷基；并且
- 其中氮被盐化约 40% 至 100%；或者
- (iii) 它们的混合物；

所述组合物向与之接触的基底提供拒油性、拒水性和耐污性。

本发明还包括处理基底以赋予拒油性、拒水性和耐污性的方法，所述方法包括使基底与如上所公开的本发明的共聚物组合物发生接触。

本发明还包括已经与如上所述的本发明的共聚物组合物发生过接触的基底。

发明详述

本文中，所有商标均用大写字母标明。本文所引用的所有专利均以引用方式并入。

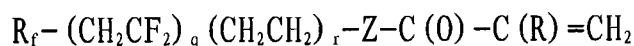
术语“(甲基)丙烯酸酯”包括甲基丙烯酸和丙烯酸的酯，除非另外特别说明。例如，(甲基)丙烯酸己酯包括丙烯酸己酯和甲基丙烯酸己酯两者。术语“(甲基)丙烯酰胺”包括甲基丙烯酸和丙烯酸的酰胺，除非另外特别说明。

本文术语“氟化的丙烯酸酯”、“氟化的硫代丙烯酸酯”和“氟化的丙烯酰胺”是指式(I)的化合物，其中 R 选自 H、Cl、F 和 CH₃，除非另外特别定义。

本发明包括共聚物组合物，所述组合物赋予由其处理的基底显著的拒水性、拒油性和耐污性，其中所述共聚物包含具有六个或更多个碳的全氟烷基。所述共聚物包含如上所定义的式(I)的组分(a)，和至少一种组分(b)(i)、(b)(ii)，或如上所定义的它们的混合物。所述共聚物任选还包含至少一种如下文另外的实施方案中所定义的附加的单体(c)、单体(d)、单体(e)，或此类附加单体的任何混合物。

在本发明的所有实施方案中，包括方法、组合物、通过所述方法提供的基底、以及已与所述组合物接触的基底，优选的共聚物包含式(I)的单体，其中 Z 为 -O-，q 为 1 或 2，r 为 1，R 为氢或 CH₃，并且 R_f 具有 2 至 6 个碳。更优选的是包含式(I)的单体的共聚物，其中 R_f 具有 4 至 6 个碳原子；而最优选的是其中 R 是 CH₃ 并且 R_f 具有 6 个碳原子的共聚物。

本发明的一个实施方案是提供拒油性、拒水性和耐污性的共聚物组合物，所述组合物包含按以下重量百分比共聚的单体：组分(a)，所述组分包含约 20% 至约 95%，并且优选约 40% 至约 95% 的式(I)的单体、或单体的混合物：



(I)

其中

q 和 r 各自独立地为等于 1 至 3 的整数;

R_f 为具有 2 至 6 个碳原子的直链或支链的全氟烷基;

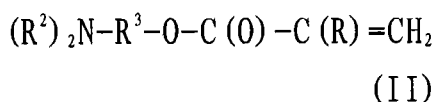
Z 为 $-O-$ 、 $-NR^1-$ 或 $-S-$;

R 为氢、 Cl 、 F 或 CH_3 ; 并且

R^1 为氢、或 C_1 至 C_4 烷基; 和

组分 (b) (i), 所述组分包含约 5% 至约 80%, 并且优选约 5% 至约 60% 的一种或多种 (甲基) 丙烯酸烷基酯单体, 所述单体具有直链的、支链的或环状的烷基, 所述烷基具有约 6 至约 18 个碳。更优选地, 所述共聚物组合物包含约 50% 至约 85%, 并且更优选约 60% 至约 85% 的组分 (a), 即式 (I) 的单体。组分 (b) (i) (甲基) 丙烯酸烷基酯的比例优选为按重量计介于约 15% 至约 30% 之间。优选的 (甲基) 丙烯酸烷基酯单体包括 (甲基) 丙烯酸硬脂基酯、(甲基) 丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基) 丙烯酸己酯、(甲基) 丙烯酸环己酯、(甲基) 丙烯酸月桂基酯、(甲基) 丙烯酸十三烷基酯、或它们的混合物。在前面提到的当中, (甲基) 丙烯酸硬脂基酯和 (甲基) 丙烯酸 2-乙基己酯是最优选的。

本发明的另一个实施方案是提供拒油性、拒水性和耐污性的共聚物组合物, 所述组合物包含按以下重量百分比共聚的单体: 组分 (a), 所述组分包含约 20% 至约 95%, 并且优选约 40% 至约 95% 的如上所定义的式 (I) 的单体、或单体的混合物; 和组分 (b) (ii), 所述组分包含约 5% 至约 80%, 并且优选约 5% 至约 60% 的一种或多种式 (II) 的单体:



其中

R 为氢、 Cl 、 F 或 CH_3 ;

R^2 为 C_1 至 C_4 烷基;

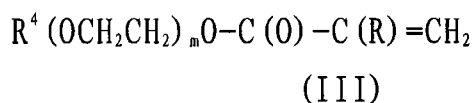
R^3 为二价的直链或支链的 C_1 至 C_4 亚烷基；并且其中氮被盐化约 40% 至 100%。优选地，组分 (a) 以约 50% 至约 85% 存在，而组分 (b) (ii) 以约 10% 至约 40% 存在。优选的式 (II) 的单体包括 2-(N,N-二甲基氨基) 乙基(甲基) 丙烯酸酯、和 3-(N,N-二甲基氨基) 丙基(甲基) 丙烯酸酯。

术语“其中氮被盐化约 40% 至 100%”是指单体 (II) 的氮原子以质子化的或烷基化的形式或部分质子化的或部分烷基化的形式存在。这可在单体的聚合之前、期间或之后来实现。式 (II) 的氮的盐化向由此衍生的聚合物提供了有用的水分散特性。提供包含部分或完全盐化的式 (II) 的单体的共聚物的方便且优选的途径包括：进行聚合以提供共聚物组合物，随后用酸的水溶液来分散共聚物。此类酸的实例是盐酸、氢溴酸、硫酸、硝酸、磷酸、乙酸、甲酸、丙酸或乳酸。优选使用乙酸，并且优选的是氮被完全盐化。完全盐化可通过使用按共聚物中存在的单体 (II) 的当量计约 1 至约 2 当量的酸来实现。

本发明的另一个实施方案是共聚物组合物，所述组合物包含按以下重量百分比共聚的单体：组分 (a)，所述组分包含约 20% 至 95%，并且优选约 40% 至约 95% 的如上所定义的式 (I) 的单体、或单体的混合物；和组分 (b)，所述组分包含约 5% 至约 80%，并且优选约 5% 至约 60% 的 (b) (i) (甲基) 丙烯酸烷基酯单体和 (b) (ii) 式 (II) 单体的混合物，每个如上所定义。

本发明的另一个实施方案包括共聚物组合物，所述组合物包含如上所定义的组分 (a)，如上所定义的组分 (b) (i) 或 (b) (ii) 或它们的混合物，并且还包含至少一种按以下重量百分比共聚的附加单体：

- (c) 约 1% 至约 35% 的偏二氯乙烯、氯乙烯、或乙酸乙烯酯、或它们的混合物；或者
- (d) 约 0.5% 至约 25% 的至少一种选自以下物质的单体：苯乙烯、甲基取代的苯乙烯、氯甲基取代的苯乙烯、(甲基) 丙烯酸 2-羟乙酯、二(甲基) 丙烯酸乙二醇酯、N-甲酰基(甲基) 丙烯酰胺、(甲基) 丙烯酸 C_1 - C_5 烷基酯、以及式 (III) 的化合物：



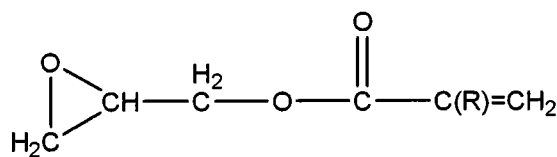
其中

m 为 2 至约 10;

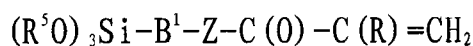
R^4 为氢、 C_1 至 C_4 烷基、或 $CH_2=C(R)C(O)-O-$; 并且

每个 R 为氢、Cl、F 或 CH_3 ; 或者

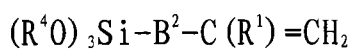
(e) 约 0.5% 至约 10% 的至少一种式 (IVa)、(IVb) 或 (IVc) 的单体:



(IVa)



(IVb)



(IVc)

其中

每个 R 独立地为氢、Cl、F 或 CH_3 ;

R^5 为直链或支链的 C_1 至 C_4 烷基;

B^1 为二价的直链或支链的 C_2 至 C_4 亚烷基;

B^2 为共价键或二价的直链或支链的 C_1 至 C_4 亚烷基; 并且

Z 为 $-O-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、或 $-S-$; 其中 R^1 为氢、或 C_1 至 C_4 烷基; 或者

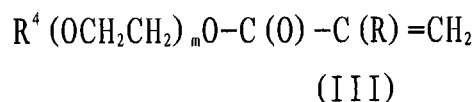
(f) 它们的任何组合。

因此, 单体 (a) 和 (b) 与 1) 单体 (c), 2) 单体 (d), 3) 单体 (e), 4) 单体 (c) 和 (d), 5) 单体 (d) 和 (e), 6) 单体 (c) 和 (e), 或 7) 单体 (c)、(d) 和 (e) 发生共聚。

本发明的一个优选的实施方案包括共聚物组合物, 所述组合物包含如上所定义的组分 (a) 和如上所定义的组分 (b) (i) 或 (b) (ii) 或它们的混合物, 并且其中附加的共聚单体是组分 (c), 组分 (c) 定义为按重量计约 1% 至约

35% 的偏二氯乙烯、氯乙烯、乙酸乙烯酯、或它们的混合物。优选的组合物包含组分(a)、组分(b) (i)、和约 10% 至约 30% 的组分(c)，并且最优选的是单体(c)是偏二氯乙烯、氯乙烯、或它们的混合物。

本发明的另一个优选的实施方案包括共聚物组合物，所述组合物包含如上所定义的组分(a)，如上所定义的组分(b) (i) 或(b) (ii) 或它们的混合物，并且其中附加的单体是组分(d)，组分(d)定义为按重量计约 0.5% 至约 25% 的一种或多种选自以下物质的单体：苯乙烯、甲基取代的苯乙烯、氯甲基取代的苯乙烯、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、N-甲酰基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸 C₁-C₃ 烷基酯、以及式(III)的化合物：



其中

m 为 2 至约 10;

R⁴ 为氢、C₁ 至 C₄ 烷基、或 CH₂=C(R)C(O)-O-; 并且

每个 R 独立地为氢、Cl、F 或 CH₃。在前面提到的当中，(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、N-甲酰基(甲基)丙烯酰胺、以及式(III)的化合物(其中 m 为 4 至 10，并且 R⁵ 为氢)是最优选的。优选地，组分(d)包含按重量计约 3% 至约 10% 的共聚物制剂。

本发明的另一个优选的实施方案包括共聚物组合物，所述组合物包含如上所定义的组分(a)，如上所定义的组分(b) (i) 或(b) (ii) 或它们的混合物，并且其中附加的单体是组分(c)和组分(d)，每个如上所定义。一种优选的组合物包含组分(a)、组分(b) (i)、组分(c)、以及组分(d)。以上所述的用于组分(d)的相同参数适用于该实施方案中。

本发明的另一个实施方案包括共聚物组合物，所述组合物包含如上所定义的组分(a)，如上所定义的组分(b) (i) 或(b) (ii) 或它们的混合物，如上所定义的任选组分(c); 并且还包含组分(e)，组分(e)是约 0.5% 至约 10%

的一种或多种如上所定义的式(IVa)、(IVb)或(IVc)的单体。优选地,组分(e)包含按重量计约0.5%至约3%的共聚物制剂。

在本发明的所有实施方案中,对为形成共聚物而共聚的单体的重量百分比加以选择,使得1)每一个的重量百分比在以上所公开的范围内,并且2)所述单体的重量百分比的总量加起来为100%。因此,当存在任选的单体(c)、(d)、和/或(e)时,必须将单体(a)和/或(b)的量(重量百分比)调整到各自所述的范围内以容纳任选单体的存在。例如,如果单体(c)以1重量%存在,则需对单体(a)和单体(b)的存在量加以选择,以便加起来达到99%,使得单体(a)加(b)加(c)的总量等于100%。另举一个例子,如果单体(c)以5%存在,单体(d)以18%存在,并且单体(e)以7%存在,则需对单体(a)和单体(b)的量加以选择,以便加起来达到 $[100\% - (5\% + 18\% + 7\%)] = 70\%$,使得单体(a)加(b)加(c)加(d)加(e)的总量等于100%。本领域的技术人员可容易地在所述范围内选择各个单体的重量百分比,使得总量等于100%。

可使用乳液聚合作用来制备本发明的共聚物组合物。在装有搅拌器和用于加热和冷却装料的外部装置的反应器中进行聚合反应。使聚合在一起的单体在包含合适的表面活性剂和任选的有机溶剂的水溶液中乳化,以形成按重量计浓度为5%至50%的乳液。通常将挥发性的单体如氯乙烯和偏二氯乙烯直接加入到反应器中而不预乳化。将温度升至约40℃至约70℃以在所添加的催化剂存在下实现聚合。合适的催化剂是用于引发烯键式不饱和化合物聚合的任何通常已知的试剂。此类通常使用的引发剂包括2,2'-偶氮二异丁基脒二盐酸盐、2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丙脒)二盐酸盐和2,2'-偶氮二(2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈)。所添加的引发剂的浓度通常为按要聚合的单体的重量计0.1至约2重量%。为了控制所得的聚合物的分子量,在聚合反应期间,任选存在少量的链转移剂,如4至约18个碳原子的烷基硫醇。

本发明使用的表面活性剂是任何的通常用于制备水乳液的那些阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂。合适的阳离子试剂包括例如:十二烷基三甲基乙酸铵、三甲基十四烷基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、三甲基十八烷基氯化铵、乙氧基化的烷基胺盐,以及其它。合适的

阳离子表面活性剂的优选实例是乙氧基化的烷基胺（例如 18-碳烷基胺与 15 摩尔的环氧乙烷）的甲基氯化物盐，例如得自 Akzo Nobel, Chicago, Ill 的 ETHOQUAD 18/25。适用于本文的非离子表面活性剂包括环氧乙烷与 12-18 碳原子的脂肪醇、12-18 碳脂肪酸、烷基中具有 8-18 个碳原子的烷基酚、12-18 碳原子的烷基硫醇和 12-18 碳原子的烷基胺的缩合产物。如果与阳离子表面活性剂联合使用，合适的非离子表面活性剂的一个优选实例是乙氧基化的十三烷基醇表面活性剂，例如得自 Stepan Company, Northfield, Ill 的 MERPOL SE。本文所使用的合适的阴离子表面活性剂包括烷基羧酸和它们的盐、硫酸烷基氢酯和它们的盐、烷基磺酸和它们的盐、乙氧基硫酸烷基酯和它们的盐、 α 烯烃磺酸酯、烷基氨基亚烷基磺酸酯等。一般优选的是其中烷基具有 8-18 个碳原子的那些。尤其优选的是烷基硫酸钠盐，其中烷基平均有约 12 个碳，例如得自 Witco Corporation, Greenwich, CN 的 SUPRALATE WAQE 表面活性剂。

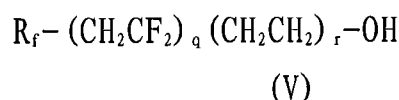
作为另外一种选择，可使用合适有机溶剂中的溶液聚合反应以制备本发明的共聚物组合物。可用于所述聚合反应的溶剂包括但不限于：酮，例如丙酮、甲基乙基酮（MEK）和甲基异丁基酮（MIBK）；醇，例如异丙醇；酯，例如乙酸丁酯；以及醚，例如甲基叔丁基醚。将要聚合在一起的单体与溶剂一起装入如上所述的反应器中。在有机溶剂或有机溶剂的混合物中，总的单体浓度通常可以为按重量计约 20% 至约 70%。将温度升至约 60℃ 至约 90℃ 以在至少一种引发剂的存在下实现聚合，所述引发剂以相对于单体的总重量 0.1 至 2.0% 的比例使用。对实现溶液中聚合有用的引发剂包括：过氧化物，例如过氧化苯甲酰和月桂基过氧化物；和偶氮化合物，例如 2,2'-偶氮二异丁腈和 2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)。为了控制分子量，任选可使用链转移剂，如以上所述的烷基硫醇。

用于形成本发明的组合物的式 (I) 的氟化丙烯酸酯和氟化硫代丙烯酸酯，使用如美国专利 3,282,905 和欧洲专利 1632542 A1 中所述的步骤由相应的氟化醇和氟化硫醇通过与丙烯酸、甲基丙烯酸、2-氯丙烯酸或 2-氟丙烯酸的酯化作用来制备。作为另外一种选择，式 (I) 的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯可依照美国专利 3,890,376 中所公开的步骤由相应的硝酸酯来制备。

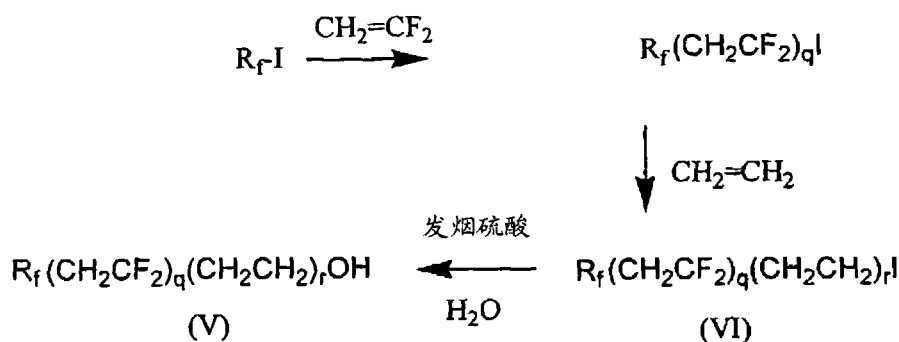
用于形成本发明的组合物的式(I)的氟化丙烯酰胺(其中Z为-NH-)由相应的氟化胺通过在碱(例如三乙基胺)的存在下与丙烯酸氯化物、甲基丙烯酸氯化物、2-氯丙烯酸氯化物或2-氟丙烯酸氯化物的缩合来制备。在缩合中,通常使用无羟基的烃类溶剂例如甲苯或二甲苯或卤烃溶剂例如二氯甲烷。

式(II)的烷基(甲基)丙烯酸酯和氨基(甲基)丙烯酸酯可从Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI商购获得。

本发明使用的用于形成氟化丙烯酸酯的氟化醇包括式(V)的氟化调聚醇:



其中 R_f 为具有2至6个碳原子的直链或支链的全氟烷基。这些调聚醇可通过依照方案1的合成来获得。

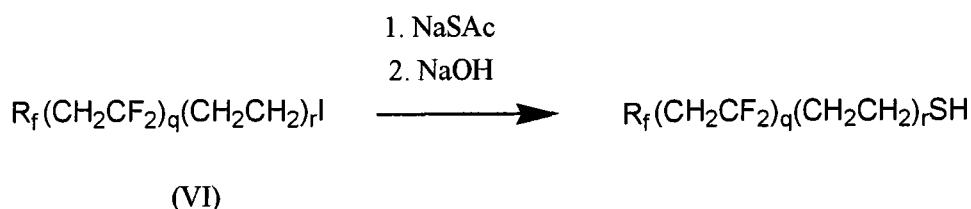


方案1

偏二氟乙烯与直链或支链的全氟碘代烷的调聚反应产生具有结构 $\text{R}_f(\text{CH}_2\text{CF}_2)_q\text{I}$ 的化合物,其中,q为1或更大并且 R_f 为 C_2 至 C_6 全氟烷基。例如参见Balague等人的“Synthesis of Fluorinated telomers, Part 1, Telomerization of vinylidene fluoride with perfluoroalkyl iodides”, J. Fluorine Chem. 1995, 70(2), 215-23。通过分馏分离出特定的碘化调聚物。碘化调聚物可通过美国专利3,979,469中所述的步骤使用

乙烯来处理, 以提供调聚乙烯碘化物(VI), 其中 r 为 1 至 3 或更大。根据 WO 95/11877 中公开的步骤, 使用发烟硫酸来处理调聚乙烯碘化物(VI) 并且水解以提供相应的调聚醇(V)。作为另外一种选择, 所述调聚乙烯碘化物(VI) 可以使用 N-甲基甲酰胺来处理, 随后用乙醇/酸进行水解。

醇(V) 对应的硫醇可通过使用多种试剂进行处理(根据 J. Fluorine Chemistry, 104, 2 173-183(2000) 中所述的步骤) 由调聚乙烯碘化物(VI) 来获得。一个实例是调聚乙烯碘化物与硫代乙酸钠进行反应, 随后水解, 如下方案所示:



衍生自偏二氟乙烯和乙烯的调聚反应并且在形成用于本发明的氟化丙烯酸酯中有用的具体的氟化调聚醇(V) 包括表 1A 中所列的那些。在本文的实例中, 在表 1A 和 1B 中具体醇的列表中提及的基团 C_4F_9 和 C_6F_{13} 是指直链的全氟烷基, 除非另外具体指明。

表 1A

化合物编号	结构
A1	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
A2	$\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
A3	$\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
A4	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CF}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$,
A5	$\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$,
A6	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
A7	$\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
A8	$\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
A9	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$,
A10	$\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$,

A11	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
A12	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
A13	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
A14	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CF}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$,
A15	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$.

衍生自偏二氟乙烯和乙烯调聚反应并且可用于本发明的具体的氟化调聚硫醇列于表 1B 中。

表 1B

化合物编号	结构
B1	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
B2	$\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
B3	$\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
B4	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CF}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SH}$,
B5	$\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SH}$,
B6	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
B7	$\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
B8	$\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
B9	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SH}$,
B10	$\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SH}$,
B11	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
B12	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
B13	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
B14	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CF}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SH}$,
B15	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SH}$.

本发明还包括处理基底以赋予拒油性、拒水性和耐污性的方法，所述方法包括使基底与如前面所述的本发明的共聚物组合物发生接触。将本发明的组合物直接施用到基底上。将所述组合物单独施用，或者与稀释的非氟化聚合物或者与其它处理剂或涂饰剂混合施用。可在生产场所、零售场所、或者在安装和使用前、或者在消费者的场所来施用所述组合物。

本发明的共聚物组合物可在基底制造过程中用作添加剂。在制造期间，在任何合适的点将其添加。例如，就纸张而言，可在施胶压榨中将所述共聚物添加到纸浆中。优选地，基于所述组合物的干固体和干纸纤维，向纸浆中添加按重量计约 0.3% 至约 0.5% 的本发明的组合物。

本发明的组合物通常通过用常规方法使基底与组合物接触而施用到硬质表面基底上，所述方法包括但不限于：刷、喷雾、滚压、刮粉、擦拭、浸泡、蘸取技术、发泡、液体注射、以及浇铸。任选地，可应用不止一个的涂层，尤其是在多孔表面上。当用于石头、瓷砖和其它硬质表面上时，通常用水来稀释本发明的组合物，以得到含有约 0.1 重量% 至约 20 重量%，优选约 1.0 重量% 至约 10 重量%，并且最优选约 2.0 重量% 至约 5.0 重量% 的基于固体的组合物的施用溶液。当施用到基底上时，对于半多孔基底（例如石灰石），其覆盖量为约 100g 施用溶液每平方米(g/m^2)，而对于多孔基底（例如萨尔蒂约），其覆盖量为约 200 g/m^2 。优选地，所述施用导致约 0.1 g/m^2 至约 2.0 g/m^2 的固体被施用到所述表面上。

一般通过喷雾、浸渍、浸轧、或其它熟知的方法将作为水乳液、分散体或溶液的本发明的组合物施用到纤维质基底上，如非织造材料、织物、和混纺织物。一般用水将本发明的共聚物稀释至按完全配制的乳液的重量计约 5 g/L 至约 100 g/L ，优选约 10 g/L 至约 50 g/L 的浓度。在通过例如挤水辊将过量的液体除去之后，将处理过的织物干燥，然后通过加热至例如 110 $^{\circ}\text{C}$ 至 190 $^{\circ}\text{C}$ 至少 30 秒，通常约 60 至约 180 秒来固化。这样的固化增强了排斥性和耐久性。虽然这些固化条件是典型的，但是一些商业设备因其具体的设计特点不同，可能在这些范围之外操作。

本发明还包括已接触如上所述的本发明的组合物的基底。用于本发明方法中的基底包括硬质表面基底和纤维质基底。与本发明的组合物发生过接触的优选基底具有约 0.05 重量% 至约 0.5 重量% 的氟含量。

硬质表面基底包括多孔的和无孔的矿物表面，如玻璃、石头、砖石、混凝土、无釉瓷砖、砖块、多孔粘土，以及具有表面多孔性的各种其它基底。此类基底的具体实例包括滞光的混凝土、砖、砖块、石头（包括花岗岩、石灰石和大理石）、泥浆、灰泥、雕像、纪念碑、复合材料（如水磨石）、以及墙壁和顶棚镶板（包括用石膏板加工的那些）。

纤维质基底包括纺织物、非织造材料、织物、混纺织物、地毯、木材、纸材和皮革。纺织物和织物包含聚酰胺（包括但不限于聚酰胺-6,6 (PA-66)、聚酰胺-6 (PA-6) 和聚酰胺-6,10 (PA-610)）、聚酯（包括但不限于聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚对苯二甲酸丙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)）、人造丝、棉、羊毛、丝绸、大麻、以及它们的组合。非织造材料包括玻璃纤维、纸材、纤维素乙酸酯和硝酸酯、聚酰胺、聚酯、聚烯烃（包括粘接的聚乙烯 (PE) 和聚丙烯 (PP)）、以及它们的组合。具体的非织造材料包括例如：聚烯烃，其包括 PE 和 PP 如 TYVEK（闪纺 PE 纤维）、SONTARA（非织造聚酯）和 XAVAN（非织造 PP）、SUPREL、非织造的纺粘-熔喷-纺粘 (SMS) 复合材料片材（包含多层皮芯型双组分熔纺纤维和并列型双组分熔喷纤维，如美国专利 6,548,431、美国专利 6,797,655 和美国专利 6,831,025 中所述，均为 E. I. Du Pont de Nemours and Company 的商标注册产品）；非织造的复合材料片材，其包含皮芯型双组分熔纺纤维，如美国专利 5,885,909 中所述；本领域已知的其它的多层 SMS 非织造材料，如 PP 纺粘-PP 熔喷-PP 纺粘层压体；本领域已知的非织造的玻璃纤维介质，如美国专利 3,338,825、美国专利 3,253,978、以及其中所引用的参考文献中所述的那些；以及 Korea Vilene, Seoul, South Korea 的商标注册产品 KOLON（纺粘聚酯）。所述非织造材料包括通过网络成形法形成的那些，所述方法包括干法成网（梳理成网或气流成网）、湿法成网、纺粘和熔喷。可将非织造纤维网用树脂粘合、热粘结、溶剂粘合、针刺、射流喷网、或缝编。以上所提及的双组分熔纺纤维可具有 PE 外皮和聚酯芯。如果使用包含多个层的复合材料片材，所述双组分熔喷纤维可具有聚乙烯组分和聚酯组分，并且沿它们的长度并列排列。在多层排列中，并列型和皮/芯型双组分纤维通常是分开的层。

用于实践本发明的方法的优选纤维质基底包括一种或多种选自以下物质的材料：棉、人造丝、丝绸、羊毛、大麻、聚酯、斯潘德克斯、聚丙烯、聚烯烃、聚酰胺、芳族聚酰胺、以及它们的共混物或组合。优选的非织造材料包括纸材、纤维素乙酸酯和硝酸酯、聚酰胺、聚酯、聚烯烃、以及它们的组合。最优选的非织造材料是粘接的聚乙烯、聚丙烯、聚酯、以及它们的组合。

本发明的组合物和方法可用于向处理过的基底提供一种或多种优异的拒水性、拒油性和耐污性。本发明的组合物允许使用包含 6 个或更少的氟化碳原子的较短的氟代烷基，而常规的可商购获得的表面处理产品通常具有 8 个或更多的氟化碳原子。

材料和测试方法

以下物质和测试方法可用于本文的实施例中。

测试方法 1 - 织造织物的拒油性和拒水性测试

A. 织物处理

所使用的织造织物是 100% 棉，其得自 Textile Innovators Corporation, 100 Forest Street, Windsor, NC 27983; 和 100% 尼龙和 100% 聚酯，其得自 Burlington Mills, Burlington Industries, Inc., Hurt, VA, 24563。将所制备的本发明的聚合物乳液的浓缩分散体用去离子水稀释以获得一种浴，所述浴在浴中具有 3 重量% 的最终要测试的共聚物乳液以达到表 8 和 9 中所指定重量百分比的氟。将所述织物浸入浴中并保持 10 秒，然后取出。将所述织物在室温 (RT) 干燥过夜，然后在大约 160°C 下固化 3 分钟，然后使其冷却至室温。

B. 拒水性测试

根据特氟隆全球规格和质量控制测试 (TEFLON Global Specifications and Quality Control Tests) 信息包中所列出的 AATCC 标准测试方法第 193-2004 号和杜邦技术实验室方法 (DuPont Technical Laboratory Method)，来测定织造织物基底的拒水性。所述测试确定处理过的基底对于含水液体润湿性的抵抗性。将不同表面张力的水醇混合物的液滴置于基底上，然后用视觉来确定表面润湿的程度。拒水性等级越高，处理过的织物对水基物质的排斥性越好。拒水性测试液体的组合物示于表 2 中。

表 2

拒水性测试液体

拒水性等级编号	组合物, 体积%	
	异丙醇	蒸馏水
1	2	98

2	5	95
3	10	90
4	20	80
5	30	70
6	40	60
7	50	50
8	60	40
9	70	30
10	80	20
11	90	10
12	100	0

C. 拒油性测试:

将以下表 3 中示出的一系列有机液体逐滴施加到织物样本上。首先，在间隔至少 5 毫米的三个位置上各滴加最小编号的测试液体（拒油性等级编号 1）一滴（直径大约 5 毫米或体积 0.05mL）。观察液滴 30 秒。如果这段时间结束时，三滴液体中的两滴仍呈球形，液滴周围无芯吸，则将紧接着的最高编号的液体三滴置于邻近的位置，并且同样观察 30 秒。继续该过程直到一种测试液体出现三滴中的两滴未能保持球形至半球形，或者发生润湿或芯吸。

织物的拒油性等级是 30 秒内测试液体三滴中的两滴仍保持没有芯吸的球形至半球形的最高编号的测试液体。通常，具有 5 或更高等级的处理过的织物被认为是良好至优异的。具有一或更高等级的织物可用于某些应用中。

表 3

拒油性测试液体

拒油性 等级编号	测试溶液
1	NUJOL ^a 纯化的矿物油
2	21℃下按体积计 65/35 的 NUJOL/正十六烷
3	正十六烷
4	正十四烷
5	正十二烷

6	正癸烷
7	正辛烷
8	正庚烷

^a NUJOL 是 Plough, Inc. 的矿物油的商标, 所述矿物油在 38℃ 下的赛波特粘度为 360/390, 并且在 15℃ 下的比重为 0.880/0.900。

测试方法 2 - 非织造织物的排斥性

A. 织物处理

所使用的非织造织物是得自 DuPont, Nashville, TN 的 SONTARA 聚酯-纤维质的非织造织物 (74g/m²) ; 和由 Kimberly-Clark, Roswell, GA 制造的 100% 纺粘-熔喷-纺粘非织造聚丙烯织物 (SMS PP, 39g/m²)。如实施例 11 至 15 中所述, 使用浸轧浸渍方法来处理非织造织物。SONTARA 织物的湿吸收百分比为约 92%。在施用所述分散体之后, 将处理过的 SONTARA 织物在烘箱中干燥并且固化, 直至织物达到 250°F (120℃), 并且在该温度下保持 3 分钟。SMS PP 非织造织物的湿吸收百分比为约 142%。在施用浸轧之后, 将处理过的 SMS PP 织物在烘箱中干燥并且固化, 直至织物达到 220°F (105℃), 并且在该温度下保持 3 分钟。在处理和固化后, 使处理过的织物“静置”。在测试之前, 根据 ASTM D1776 将处理过的织物调理最少 4 小时。

B. 非织造织物的拒醇性

使用用于非织造织物拒醇性的 INDA 标准测试法 (the INDA Standard Test Method for Alcohol Repellency of Nonwoven Fabrics) 80.6-92 来测试处理过的非织造织物的拒醇性。将表 3A 中所列的由一系列水/醇溶液组成的标准测试液滴置于测试材料上并且观察渗透性或润湿性。首先, 在至少 3 个位置, 将最小编号的测试液体 (拒醇性等级编号 0) 一小滴 (直径大约 5 毫米或体积 0.05mL) 置于测试标本上。在 5 分钟后, 观察标本的渗透性。球形液滴具有高接触角, 并且当把标本反过来看时, 其反面颜色未变深, 这表示液滴无渗透。如果测试标本未发生渗透, 则在不同的位点, 将紧邻的较高编号的测试液滴置于所述标本上, 并且在 5 分钟后再观察渗透性。所述醇等级是不能渗透织物的最高编号的测试液体。

表 3A

拒醇性标准测试液体

拒醇性 等级编号	组成, 重量% 醇 ^a	重量% 蒸馏水
0	0	100
1	10	90
2	20	80
3	30	70
4	40	60
5	50	50
6	60	40
7	70	30
8	80	20
9	90	10
10	100	0

^a 使用了异丙醇。

C. 非织造织物的水渗透性（喷淋冲击测试）

使用用于非织造织物水渗透性（喷淋冲击测试）的 INDA 标准测试法 80.3-92 来测试处理过的非织造织物的渗透性。所述方法测量非织造织物对水冲击渗透的抵抗性，并且可用来预测非织造织物可能的对雨渗透的抵抗性。将所述样本用作覆盖在一片预称量过的吸收型吸墨纸（符合 US Federal Specification NNN-P-035，得自 AATCC, Research Triangle Park, NC 27709）上的防护屏障。将一定体积的去离子水（500mL，27 +/- 1°C）通过喷雾嘴重力施加在呈 45 度倾斜的样本（位于喷雾嘴以下 24 英寸（60.7 厘米）中心处）上；然后再次称量吸墨纸。两次重量的差值是透过非织造织物屏障的水量的量度。差值越大，透过的水越多；即织物排斥的水越少。因此，较高的编号表示较低的拒水性。

测试方法 3 - 硬质表面拒水性和拒油性的测定

该测试方法描述了用于测试硬质表面基底上拒水性的步骤，所述基底包括石灰石、混凝土、花岗岩和萨尔蒂约。将样本石灰石（Euro Beige）和

花岗岩 (White cashmere) 的 12 平方英寸 (30.5 平方厘米) 的方瓷砖切成 4 英寸 (10.2 厘米) × 12 英寸 (30.5 厘米) 的样本。所采用的混凝土砖是 7.5 英寸 (19 厘米) × 3.5 英寸 (9 厘米), 而所采用的萨尔蒂约铺筑材料是 12 平方英寸 (30.5 平方厘米)。在切割后, 冲洗样本以除去任何灰尘或污物, 并且使其彻底干燥, 通常为至少 24 小时。通过将本发明的组合物与溶剂混合来制备渗透溶液, 以提供按重量计 0.8% 的氟浓度。使用 $\frac{1}{2}$ 英寸 (1.3 厘米) 的漆刷将溶液施加到每个基底表面的样本上。然后使该表面干燥十五分钟。必要时, 使用在处理溶液中浸透的布来擦拭该表面以除去任何过多的量。在所处理的基底干燥过夜后, 将三滴去离子水和三滴低芥酸菜子油置于每个基底上, 并且使其在上面静置五分钟。使用视觉接触角测量法来测定拒水性和拒油性。使用 0 至 5 级的以下等级表来测定接触角, 如以下所示:

排斥性等级 5 (优): 接触角 $100^{\circ} - 120^{\circ}$ 。

排斥性等级 4 (良): 接触角 $75^{\circ} - 90^{\circ}$ 。

排斥性等级 3 (好): 接触角 $45^{\circ} - 75^{\circ}$ 。

排斥性等级 2 (中等): 接触角 $25^{\circ} - 45^{\circ}$ 。

排斥性等级 1 (差): 接触角 $10^{\circ} - 25^{\circ}$ 。

排斥性等级 0 (渗透): 接触角 $< 10^{\circ}$ 。

较高的编号表示较好的排斥性, 2 至 5 的等级是可接受的。数据以水珠化和油珠化报告在表中。

测试方法 4 - 耐污性的测定

使用该方法来测定石灰石、混凝土和萨尔蒂约基底的耐污性。将样本石灰石 (Euro Beige) 的 12 平方英寸 (30.5 平方厘米) 的方瓷砖切成 4 英寸 (10.2 厘米) × 12 英寸 (30.5 厘米) 的样本。所采用的混凝土砖是 7.5 英寸 (19 厘米) × 3.5 英寸 (9 厘米), 而所采用的萨尔蒂约铺筑材料是 12 平方英寸 (30.5 平方厘米)。在切割后, 冲洗样本以除去任何灰尘或污物, 并且使其彻底干燥, 通常为至少 24 小时。通过将本发明的组合物与溶剂混合来制备渗透溶液, 以提供按重量计 0.8% 的氟浓度。使用 $\frac{1}{2}$ 英寸 (1.3 厘米) 的漆刷将溶液施用到每个基底表面的样本上。然后使该表面干燥十五分钟。必要时, 使用在处理溶液中浸透的布来擦拭该表面以除去任何过多的量。在所处理的基底干燥过夜后, 将以下食物污渍相隔一定距离置于所述基底的表面

上: 1) 热咸肉油脂, 2) 可乐, 3) 黑咖啡, 4) 葡萄汁, 5) 意大利色拉调料, 6) 番茄酱, 7) 柠檬汁, 8) 芥末, 9) 低芥酸菜子油, 以及 10) 机油。在 24 小时的时间之后, 将食物污渍从基底表面吸干或轻轻地刮掉。用水和 1% 的皂溶液冲洗基底表面, 并且使用硬的毛刷来回洗擦表面 10 个循环。然后, 用水冲洗基底, 并且在评级之前将其干燥 24 小时。

在清洁后, 根据如下 0 至 4 的等级在视觉上对残留在瓷砖表面上的污渍进行评级: 0=无污渍; 1=非常轻度的污渍; 2=轻度的污渍; 3=中等的污渍; 4=重的污渍。将每个基底类型的各个污渍的等级相加以给出每个类型的综合等级。一个基底的最大的总分是 10 个污渍乘以最大分数 4 = 40。得分越低表明污渍防护性越好, 得分为 20 或 20 以下是可接受的, 而得分为零则表示无污渍存在, 防护最好。

测试方法 5 - 接触角测量

通过固着液滴法 (Sessile Drop Method) 来测量接触角, 所述方法由 A. W. Adamson 描述于 The Physical Chemistry of Surfaces (第五版, Wiley & Sons, New York, NY, 1990) 中。有关用于测量接触角的方法和步骤的附加信息由 R. H. Dettre 等人提供在 “Wettability” (J. C. Berg 编, Marcel Dekker, New York, NY, 1993) 中。

使用 Ramé-Hart 标准自动测角器 (型号 200, 得自 Ramé-Hart Inc., 43 Bloomfield Ave, Mountain Lakes, NJ) (采用 DROPIMAGE 标准软件, 并且装有自动分配系统) 来进行样本表面上水和十六烷接触角的接触角 (CA) 测量。为了测定样本上测试流体的接触角, 使用固着液滴法。通过将所制备的乳液在 30 秒里以 1000rpm 旋涂到 MYLAR 薄膜基底上来制备薄膜。将薄膜在 160°C 的烘箱中热处理 5 分钟, 然后风干 24 小时。使用自动分配泵将大约一滴测试流体分配到样本上以分配校准量的测试流体。对于水测量, 采用去离子水; 而对于油测量, 适当地采用十六烷。前进角是当三相线在表面前方时的接触角。在规定的温度使用得自相同制造商的伸缩式测角器来测量接触角。将一滴测试液体置于聚酯薄膜基底上, 并且精确测量液滴和表面之间的接触点处的切线。通过增大液滴尺寸来测量前进角, 并且通过减小液滴尺寸来测定后退角。通常将该数据表示为前进接触角和后退接触角。

水和有机溶剂接触角之间的关系，以及表面的可清洁性和保留的污垢由以上所述的 A. W. Adamson 所述。一般来讲，较高的十六烷接触角表明表面具有较好的抗灰尘性和抗垢性，以及较容易的表面可清洁性。

测试方法 6 - 纸材的拒油性

遵照 TAPPI 557 方法使用试剂盒测试中的 16 种溶液（具有不同的蓖麻油、甲苯和正庚烷浓度），来测试用本发明的共聚物组合物处理的纸材的拒油性。所述溶液区分不同的人造黄油拒斥剂处理水平，并因此可用来确定各自的试剂盒测试值，所述测试值本质上是表面张力的函数，所述表面张力的范围为溶液 1 的 34.5 dyne/cm，至溶液 12 的 22 dyne/cm，至溶液 16 的 20.3 dyne/cm。动物或植物脂肪具有不低于 24 dyne/cm 的表面张力，其对应于约 7 的试剂盒测试值。

用以下步骤来确定所处理的纸材的试剂盒测试值。将纸材样本置于清洁平坦的黑色表面上，然后使一滴溶液 1 从 22 毫米的高度落到上面。使液滴与纸材接触 15 秒，然后用干净的吸墨纸除去，并且检查液滴下的表面。如果液滴下的表面不显示暗色，例如没有晕圈，则使用具有更小表面张力的溶液重复该测试，直至观察到暗色晕圈的存在。较高的测试值表明纸材样本的较高的拒油性。

材料

表 4 是实施例中所用的材料（带有缩写或商标）的列表。

表 4

材料

描述符	类名/结构	来源
ARMEEN DM18D	十八烷基胺	Akzo Nobel, Chicago, IL
AVITEX R	阳离子烷基胺	E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE
DDM	十二硫醇	Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
DPG	双丙二醇	Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
ETHOX TDA-5	十三烷基醇 5-环氧乙烷加合物	Ethox Chemicals, Greenville, SC

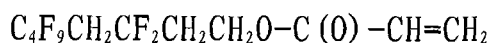
ETHOQUAD 18/25	甲基聚(氧乙烯)-15 十八烷基氯化铵	Akzo Nobel, Chicago, IL
7-EO 甲基丙烯酸酯	聚(氧乙烯)-7 甲基丙烯酸酯	NOF America, White Plains, NY
FREEPEL 1225	乳化的蜡	Noveon Inc. Cleveland, OH.
HEMA	甲基丙烯酸 2-羟乙酯	Aldrich Chemical Co, Milwaukee, WI
MAM	N-羟甲基丙烯酰胺	Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
MAPEG 600MS	聚乙二醇 600 一硬脂酸酯	BASF, Ludwigshafen, Germany
MIBK	甲基异丁基酮	Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
SUPRALATE WAQE	烷基硫酸钠混合物	Witco Corporation, Greenwich, CN
VAZO 56 WSP	2,2'-偶氮二(2-甲基丙脒)二盐酸盐	E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE
VAZO 64	2,2'-偶氮二异丁腈	E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE
VAZO 67	2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)	E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE
ZELEC TY R	抗静电剂	E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE

化合物 A1 至 A15 是指表 1A 中所列的氟醇，并且如下制备。

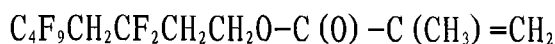
化合物 A6



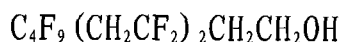
将乙烯 (25g) 加入到装有 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ (217g) 和 d-(+)-柠檬烯 (1g) 的高压釜中，并且将反应器在 240℃ 下加热 12 小时。将产物通过真空蒸馏分离出来，以得到 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 。将发烟硫酸 (70mL) 缓慢加入到 50g $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 中，并且将混合物在 60℃ 下搅拌 1.5 小时。用冰冷的 1.5 重量% 的 Na_2SO_3 水溶液将反应淬灭，并且在 95℃ 下加热 0.5 小时。分离出底层并且用 10 重量% 的醋酸钠水溶液洗涤，然后蒸馏以得到 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (化合物 A6)：在 2mmHg (267 帕斯卡) 下沸点为 54-57℃。

化合物 A6-丙烯酸酯

将对甲苯磺酸 (p-TSA, 2.82g, 0.0148mol)、甲基氢醌 (MEHQ, 420mg)、化合物 A6 (120g) 和环己烷 (121mL) 合并并在装有 Dean Stark 分水器的烧瓶中。将反应混合物加热至 85℃, 加入丙烯酸 (31.3mL), 然后继续加热 24 小时。用短径蒸馏柱换掉 Dean Stark 分水器, 向反应混合物中加入去离子 (DI) 水, 随后蒸去环己烷。冷却反应混合物至约 50℃。将底层置于分液漏斗中, 用 10% 的碳酸氢钠溶液洗涤, 用无水 MgSO_4 干燥, 然后在减压下蒸去溶剂以得到化合物 A6-丙烯酸酯 (134g, 95% 收率): ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 6.42 (1H, d-d, $J_1 = 17.3$ Hz, $J_2 = 1.4$ Hz), 6.1 (1H, d-d, $J_1 = 17.3$ Hz, $J_2 = 10.5$ Hz), 5.87 (1H, d-d, $J_1 = 10.5$ Hz, $J_2 = 1.4$ Hz), 4.41 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 2.86 ~ 2.48 (2H, m), 2.42 (2H, t-t, $J_1 = 16.7$ Hz, $J_2 = 6.0$ Hz); MS: 383 ($\text{M}^+ + 1$)。

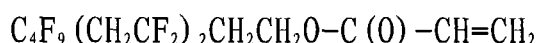
化合物 A6-甲基丙烯酸酯

以用于化合物 A6-丙烯酸酯形成的如上所述的类似方法, 用甲基丙烯酸处理化合物 A6 以得到化合物 A6-甲基丙烯酸酯: (130g, 89% 收率): 在 0.4mmHg (53 帕斯卡) 下沸点为 47-50℃; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 6.10 (1H, m), 5.59 (1H, m), 4.39 (2H, t, $J = 6.0$ Hz), 2.85 - 2.69 (2H, m), 2.43 (2H, t-t, $J_1 = 16.5$ Hz, $J_2 = 6$ Hz), 1.94 (3H, m); MS: 397 ($\text{M}^+ + 1$)。

化合物 A7

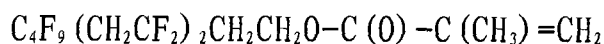
将乙烯 (56g) 加入到装有 $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{I}$ (714g) 和 d-(+)-柠檬烯 (3.2g) 的高压釜中, 并且将反应器在 240°C 下加热 12 小时。将产物通过真空蒸馏分离出来, 以得到 $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 。将 $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ (10g, 0.02mol) 和 N-甲基甲酰胺 (8.9mL, 0.15mol) 的混合物加热至 150°C 并保持 26 小时。使混合物冷却至 100°C , 然后通过加入水来分离出粗制酯。加入乙醇 (3mL) 和对甲苯磺酸 (0.09g), 并且将混合物在 70°C 下搅拌 0.25 小时。通过蒸馏除去甲酸乙酯和乙醇以得到粗产物。将粗产物溶于乙醚中, 依次用 10 重量% 的亚硫酸钠水溶液、水和盐水洗涤, 然后用硫酸镁干燥。蒸馏得到产物 (6.5g, 83% 收率): 在 2mmHg (266 帕斯卡) 下沸点为 $94-95^\circ\text{C}$ 。

化合物 A7 丙烯酸酯



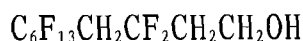
将装有 Dean Stark 分水器的烧瓶中的对甲苯磺酸 (0.29g)、甲基氢醌 (0.043g) 和 $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (15g, 0.038mol) 的混合物的环己烷 (12.5mL) 溶液加热至 85°C , 随后加入丙烯酸 (3.3mL, 0.048mol)。在 24 小时后, 用短径蒸馏柱换掉 Dean Stark 分水器。向反应混合物中加入去离子水 (15mL), 随后蒸去环己烷。冷却反应混合物至约 50°C 。将底层置于分液漏斗中, 用 10% 的碳酸氢钠溶液洗涤, 用无水 MgSO_4 干燥, 然后在减压下蒸去溶剂以得到化合物 A7-丙烯酸酯 (15g, 90% 收率): ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 6.44 (1H, d-d, $J_1 = 17.3$ Hz, $J_2 = 1.4$ Hz), 6.11 (1H, d-d, $J_1 = 17.3$ Hz, $J_2 = 10.5$ Hz), 5.86 (1H, d-d, $J_1 = 10.5$ Hz, $J_2 = 1.4$ Hz), 4.40 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 2.94 ~ 2.65 (4H, m), 2.38 (2H, t-t, $J_1 = 16.7$ Hz, $J_2 = 6.0$ Hz); MS: 447 ($\text{M}^+ + 1$)。

化合物 A7 甲基丙烯酸酯



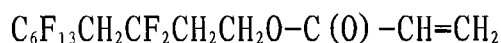
以用于化合物 A7-丙烯酸酯形成的如上所述的类似方法，用甲基丙烯酸处理化合物 A7 以得到化合物 A7-甲基丙烯酸酯（16g，94% 收率）：¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 6.12 ~ 6.11 (1H, m), 5.60 ~ 5.59 (1H, m), 4.38 (2H, t, J = 6.0 Hz), 2.94 ~ 2.66 (4H, m), 2.38 (2H, t-t, J1 = 16.5 Hz, J2 = 6 Hz), 1.95 ~ 1.94 (3H, m); MS: 461 (M⁺+1)。

化合物 A11



将乙烯（15g）加入到装有 C₆F₁₃CH₂CF₂I（170g）和 d-(+)-柠檬烯（1g）的高压釜中，并且将反应器在 240℃ 下加热 12 小时。将产物通过真空蒸馏分离出来，以得到 C₆F₁₃CH₂CF₂CH₂CH₂I。向 C₆F₁₃CH₂CF₂CH₂CH₂I（112g）中缓慢加入发烟硫酸（129mL）。将混合物在 60℃ 下搅拌 1.5 小时。然后用冰冷的 1.5 重量% 的 Na₂SO₃ 水溶液将反应淬灭，并且在 95℃ 下加热 0.5 小时。分离出底层并且用 10 重量% 的醋酸钠水溶液洗涤，然后蒸馏以得到化合物 A11：熔点 38℃。

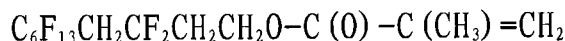
化合物 A11-丙烯酸酯



将对甲苯磺酸（1.07g，0.0056mol）、甲基氢醌（160mg）、化合物 A11（60g，0.14mol）和环己烷（46mL）合并并在装有 Dean Stark 分水器的烧瓶中。将反应混合物加热至 85℃，加入丙烯酸（12mL），然后继续加热 24 小时。用短径蒸馏柱换掉 Dean Stark 分水器，加入去离子水，然后蒸去环己烷。将反应混合物冷却至约 50℃，转移到分液漏斗中，并且用 10% 的碳酸氢钠溶液洗涤，用无水 MgSO₄ 干燥，然后浓缩以得到化合物 A11-丙烯酸酯（64g，95% 收率）：在 0.2mmHg（26.6 帕斯卡）下沸点为 55-57℃；¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 6.42 (1H, d-d, J1 = 17.3 Hz, J2 = 1.4 Hz), 6.1 (1H, d-d, J1 = 17.3 Hz, J2 = 10.5 Hz), 5.87 (1H, d-d, J1 = 10.5

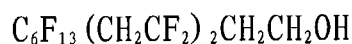
Hz, $J_2 = 1.4$ Hz), 4.40 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 2.86 – 2.48 (2H, m), 2.42 (2H, t-t, $J_1 = 16.7$ Hz, $J_2 = 6.0$ Hz); MS: 483 ($M^+ + 1$).

化合物 A11 - 甲基丙烯酸酯



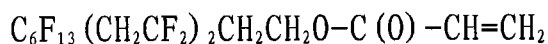
以用于化合物 A11-丙烯酸酯形成的如上所述的类似方法, 用甲基丙烯酸处理化合物 A11 以得到化合物 A11-甲基丙烯酸酯 (62g, 89% 收率)。

化合物 A12



将乙烯 (56g) 加入到装有 $\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{I}$ (714g) 和 d-(+)-柠檬烯 (3.2g) 的高压釜中, 并且将反应器在 240°C 下加热 12 小时。通过真空蒸馏分离产物以得到 $\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 。将 $\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ (111g) 和 N-甲基甲酰胺 (81mL) 加热至 150°C 并保持 26 小时。使反应冷却至 100°C, 随后通过加入水来分离出粗制酯。将乙醇 (21mL) 和对甲苯磺酸 (0.7g) 加入到粗制酯中, 并且将反应物在 70°C 下搅拌 15 分钟。通过蒸馏除去甲酸乙酯和乙醇, 并且将所得的粗制醇溶解于醚中, 依次用亚硫酸钠水溶液、水和盐水洗涤, 并且用硫酸镁干燥。在真空下蒸出产物以得到化合物 A12: 熔点 42°C。

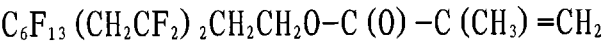
化合物 A12-丙烯酸酯



将对甲苯磺酸 (0.29g)、甲基氢醌 (0.043g)、化合物 A12 (15g, 0.031mol) 和环己烷 (10mL) 合并并在装有 Dean Stark 分水器的烧瓶中。将反应混合物加热至 85°C, 加入丙烯酸 (2.6mL, 0.038mol), 然后继续加热 24 小时。用短径蒸馏柱换掉 Dean Stark 分水器。加入去离子水, 然后蒸去环己烷。将反应混合物冷却至约 50°C, 将底层转移到分液漏斗中, 并且用

10% 的碳酸氢钠溶液洗涤，用无水 MgSO_4 干燥，然后浓缩以得到化合物 A12-丙烯酸酯（15.5g，93% 收率）。

化合物 A12-甲基丙烯酸酯



以用于化合物 A12-丙烯酸酯形成的如上所述的类似方法，用甲基丙烯酸处理化合物 A12 以得到化合物 A12-甲基丙烯酸酯（15.5g，91% 收率）。

实施例

实施例 1-8

使用表 5 中所列的各种氟化的单体来制备实施例 1-8。在实施例 1-8 中使用恒定重量的各种氟化的单体以提供聚合物乳液。所述乳液的成分列于表 6 和 7 中。

表 5

实施例 1-8 的氟化的单体

实施例	氟化的单体
1	A6-丙烯酸酯
2	A7-丙烯酸酯
3	A11-丙烯酸酯
4	A12-丙烯酸酯
5	A6-甲基丙烯酸酯
6	A7-甲基丙烯酸酯
7	A11-甲基丙烯酸酯
8	A12-甲基丙烯酸酯

表 6

实施例 1-4 的乳液组合物

材料	乳液，g
根据表 5 的氟化的单体	11.25
丙烯酸-2-乙基己酯	3.75

N-羟甲基丙烯酰胺	0.3
甲基丙烯酸 2-羟乙酯	0.15
乙酸	0.45
ARMEEN DM 18D 十八烷基胺	0.75g
去离子水	35

表 7

实施例 5-8 的乳液组合物

材料	乳液, g
根据表 5 的氟化的单体	11.25
甲基丙烯酸-2-乙基己酯	3.75
N-甲基丙烯酰胺	0.3
甲基丙烯酸 2-羟乙酯	0.15
乙酸	0.45
ARMEEN DM 18D 十八烷基胺	0.75g
去离子水	35

将每种乳液组合物进行超声处理约 3 分钟以提供乳液。将乳液转移到反应器中, 用氮气吹扫, 然后加热至 65℃。将 VAZO 56 WSP (0.75g) 的水 (2.5mL) 溶液加入到各个乳液中, 并且在 65℃下搅拌乳液 3 小时。冷却乳液至室温以得到聚合物乳液 (30 重量% 的固体)。测试各种聚合物乳液在尼龙和棉织物上的拒油性和拒水性。

比较实施例 A

采用实施例 1 的步骤, 但是使用具有式 $F(CF_2)_bCH_2CH_2O C(O)-C(H)=CH_2$ 的丙烯酸酯的混合物作为含氟化合物, 其中 b 在 6 至 16 的范围内, 并且主要为 8 和 10。典型的混合物如下: 3% 的 b=6, 54% 的 b=8, 29% 的 b=10, 12% 的 b=12, 3% 的 b=14 并且 1% 的 b=16。

比较实施例 B

采用实施例 1 的步骤, 但是使用式为 $F(CF_2)_bCH_2CH_2O C(O)-C(CH_3)=CH_2$ 的甲基丙烯酸酯的混合物作为含氟化合物, 其中 b 在 4 至 12 的范围内, 并

且主要为 6 和 8。典型的混合物如下：0.2% 的 $b=4$ ，32.6% 的 $b=6$ ，35% 的 $b=8$ ，18.6% 的 $b=10$ ，12.7% 的 $b=12$ 。

实施例 1-8 的测试

根据测试方法 1 来测试实施例 1-8 的各种聚合物乳液在尼龙和棉织物上的拒油性和拒水性。结果列于表 8 和 9 中，以未处理的基底作为对照物。

表 8

基于实施例 1-4 的聚合物的排斥性测试结果

实施例	F% ^a	棉		尼龙	
		水	油	水	油
对照物	0	0	0	0	0
1	0.36	5	2	4	0
2	0.36	5	2	5	2
3	0.38	10	5	7	5
4	0.38	11	5	8	4
比较实施例 A	0.42	12	7	12	7

^a 在浸渍浴中。

表 9

基于实施例 5-8 的聚合物的排斥性测试结果

实施例	F% ^a	棉		尼龙	
		水	油	水	油
对照物	0	0	0	0	0
5	0.34	5	1	6	1
6	0.34	5	1	6	2
7	0.38	11	4	10	5
8	0.38	10	5	11	4
比较实施例 B	0.4	11	5	9	4

^a 在浸渍浴中。

数据表明，用实施例 1 至 8 的共聚物组合物处理的织物显示出良好的拒水性和拒油性。具有含 6 个碳原子的全氟烷基的实施例 7 和 8 表现出与约

相同氟含量的具有主要含 8 个和 10 个碳原子的全氟烷基的比较实施例 B 类似的或更好的拒水性和拒油性。

根据以上所述的测试方法 5，通过聚酯薄膜基底上的接触角进一步表征实施例 1-8 的共聚物组合物。测量实施例 1 至 8、未处理的对照物、以及比较实施例 A 和 B 各自的水和十六烷的前进接触角。结果列于表 10 中，显示所有处理过的基底的接触角显著高于未处理 MYLAR 对照物的接触角。更显著地，实施例 3、4、7 和 8 的乳液提供的水和十六烷的接触角与常规的比较实施例 A 和 B 的类似，或比常规的比较实施例 A 和 B 的更高，比较实施例 A 和 B 包含大量的八碳和更高级的全氟烷基(甲基)丙烯酸酯。

表 10
聚合物膜的接触角

实施例编号	前进接触角 (°)	
	水	十六烷
1	111 ± 1	61 ± 1
2	118 ± 4	71 ± 1
3	125 ± 3	89 ± 4
4	136 ± 2	78 ± 4
比较实施例 A	122 ± 6	84 ± 2
未处理的	86 ± 1	17 ± 2
5	103 ± 4	62 ± 1
6	109 ± 4	62 ± 1
7	118 ± 3	75 ± 2
8	126 ± 1	81 ± 5
比较实施例 B	115 ± 3	71 ± 1

实施例 9

将氯化钠 (0.025g)、异丙醇 (11.24g)、甲基丙烯酸-2-(N,N-二乙基氨基)乙基酯 (1.76g)、甲基丙烯酸缩水甘油基酯 (0.29g)、A11-丙烯酸酯 (8.20g) 和十二硫醇 (0.02g) 装入 250mL 配备有冷凝器和搅拌器的烧瓶中。将 VAZO 67 (0.033g) 的异丙醇溶液 (2.5g) 滴加到烧瓶中。在 28℃ 下搅拌混合物并且用氮气吹扫 1 小时。然后将温度升至 68℃ 并保持 16 小

时。然后冷却混合物至 65℃。加入乙酸 (0.6g) 和水 (100g) 的混合物, 将聚合物转化成均一的分散体。在分散阶段期间, 将乙酸/水混合物在搅拌下维持在约 65℃。然后通过蒸馏除去异丙醇以得到聚合物分散体 (13.91% 固体)。

纸材的拒油性

制备包含约 4 重量份的淀粉 (Penford GUM 280 玉米淀粉) 和约 94 重量份的水的浴。将该浴加热至 90-100℃ 下并保持 0.75 小时以溶解淀粉, 冷却至约 85℃, 然后加入 2.5 重量份的实施例 9 的分散体以得到 2.49 重量% 的溶液。然后将热的溶液转移到实验室纸材施胶压榨的浸轧浴中。然后将该浴施用到在约 70℃ 具有约 79% 的湿吸收的纸材 (381b 标准重量) 上。然后将处理过的纸材在 235°F (112℃) 下在实验室转筒烘干机干燥 25 秒。然后使用测试方法 6-纸材的拒油性来评估干燥过的纸材的拒油性。结果列于表 11 中, 表明用实施例 9 的聚合物分散体处理的纸材表现出显著的拒油性。

表 11

纸材上的排斥性测试结果

实施例	浴中的含氟聚合物重量%	拒油性
9	0.35	7
对照物 (未处理的)	0	0

实施例 10

将在 35℃ 下溶于 MIBK (0.47g) 中的 VAZO 67 (0.047g) 加入到甲基丙烯酸-2-(N,N-二乙基氨基) 乙基酯 (3.2g)、A11-甲基丙烯酸酯 (6.25g) 和 MIBK (7.69g) 的混合物中, 并且将混合物在 70℃ 下加热过夜。加入水 (19g) 和乙酸 (1.37g), 并且在 70℃ 下搅拌混合物 0.5 小时。在减压下除去 MIBK 以得到聚合物分散体 (30.88% 固体)。测试分散体在石头和瓷砖基底上的排斥性和耐污性。

通过将实施例 10 的分散体 (1.01g) 添加到 14.0g 去离子水中以得到 0.8% 的含氟分散体来制备处理溶液。根据以上所定义的测试方法 3 和 4,

将 0.8% 的含氟分散体在处理石灰石时以约 0.40g 每基底或约 100g/m² 来施用；而在处理花岗岩基底时以 0.44g 每基底来施用。对照物是未处理的基底。结果列于表 12 和 13 中。如测试方法 4 中所述，较低的沾污等级表示耐污性较高。实施例 10 的聚合物分散体向所处理的基底提供了改善的拒油性和拒水性，以及改善的耐污性。

表 12
石灰石的排斥性和污渍测试结果

食物污渍	实施例 10	对照物
可乐	1	2
芥末	3	4
蕃茄酱	4	2
葡萄汁	3	4
意大利调料	1	4
咖啡	1	3
柠檬汁	4	4
机油	3	4
低芥酸菜子油	3	4
咸肉油脂	2	4
总计	25	35
水珠化	4	1
油珠化	0.75	1

表 13
花岗岩的排斥性和污渍测试结果

食物污渍	实施例 10	对照物
可乐	0	2
芥末	0	3
蕃茄酱	0	1
葡萄汁	2	4
意大利调料	0	4
咖啡	0	3

柠檬汁	0	2
机油	0	4
低芥酸菜子油	0	4
咸肉油脂	0	4
总计	2	31
水珠化	3	1
油珠化	2	1

实施例 11-13

使用表 14 中所列的各种氟化的单体来制备实施例 11-13。使用恒定重量的氟化的单体 (11.6g) 以提供聚合物乳液。所述乳液的成分列于表 15 中。

表 14

实施例 11-13 的氟化的单体

实施例	氟化的单体
11	A11-甲基丙烯酸酯
12	A12-甲基丙烯酸酯
13	A6-甲基丙烯酸酯

表 15

实施例 11-13 的乳液组合物

材料	乳液, g
根据表 14 的氟化的单体	11.6
丙烯酸-2-乙基己酯	3.8
N-羟甲基丙烯酰胺	0.4
甲基丙烯酸 2-羟乙酯	0.4
十二硫醇	0.02
10% 的 NaCl 水溶液	2.6
乙酸	2.40
ARMEEN DM 18D 十八烷基胺	4.0
偏二氯乙烯 ^a	3.8

去离子水	180
------	-----

a 添加到反应器中

将不含偏二氯乙烯的乳液混合物加热至 55℃ 并且在超声波破碎仪中乳化两分钟以提供均匀的牛奶状白色乳液。将所述乳液加入到装有氮气层、冷凝器、顶置式搅拌器和温度探头的烧瓶中，开始氮气鼓泡，并且在 170rpm 下搅拌。当温度下降至约 30℃ 以下时，将烧瓶切换至氮气层并且加入偏二氯乙烯。将乳液搅拌 0.25 小时，随后加入 VAZO-56 引发剂 (0.08g) (溶于去离子水 (0.16mL) 中)。然后在 0.5 小时内将混合物加热至 50℃，并且在 50℃ 下搅拌 8 小时。然后使溶液通过牛奶过滤器以提供乳液共聚物 (10.5% 固体)。

使用浸轧浴 (浸渍) 方法将实施例 11-13 的共聚物分散体施加到 SONTARA 聚酯-纤维质的非织造织物上 (74g/m²)。计算用于浸轧浴中的氟化共聚物分散体的量，以在织物上获得按重量计约 0.25mg 氟/g 织物的氟含量。分别用实施例 11 (1.72g)、实施例 12 (1.86g) 和实施例 13 (1.80g) 的分散体；以及 280 克去离子水、10.8 克 10 重量% 的氯化钠水溶液和 7.5 克 FREEPEL 1225 乳化蜡来制备三种单独的浸轧浴。SONTARA 织物的湿吸收百分比为约 92%。在浸轧施用所述分散体之后，将处理过的 SONTARA 织物在烘箱中干燥并且固化直至织物达到 250°F (120℃)，并且在该温度下保持 3 分钟。在处理和固化后，使织物“静置”。使用异丙醇 (IPA) 按照测试方法 2B 来测试所处理织物的拒醇性；并且根据如上所述的测试方法 2C 来测试水渗透性 (喷淋冲击)。将未处理的样本用作对照物。所得数据在表 16 中。

比较实施例 C

比较实施例 C 是用含氟化合物表面处理剂处理的 SONTARA 非织造织物，所述处理剂使用类似于实施例 11 的步骤来制备，但使用式 $F(CF_2)_bCH_2CH_2O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$ 的甲基丙烯酸酯的混合物作为氟化的单体，其中 b 在 4 至 12 的范围内，并且主要为 6 和 8。典型的混合物如下：0.2% 的 b=4，32.6% 的 b=6，35% 的 b=8，18.6% 的 b=10，12.7% 的 b=12。实施例 11 至 13 和比较实施例 C 的氟含量是相当的。以与实施例 11-13 中相同的

方式，用比较实施例 C 来处理 SONTARA，并且使用异丙醇（IPA）按照测试方法 2B 来测试拒醇性；并且根据如上所述的测试方法 2C 来测试水渗透性（喷淋冲击）。结果在表 16 中示出。

表 16

SONTARA 织物的拒醇性和水渗透性

实施例	300g 浸轧浴中的量, g	INDA 醇 ^a 排斥性等级	INDA 喷淋冲击测试, g
11	1.72	5	3.7
12	1.86	4	2.9
13	1.80	4	3.9
未处理的		0	15.6
比较实施例 C ^b	0.06	6	1.7

a 异丙醇；b 按重量计 30% 的固体

列于表 16 中的结果表明：用实施例 11-13 的共聚物处理的非织造材料样本显示出几乎与商业的比较实施例 C（在其全氟烷基中具有多于 6 个的碳）相当的显著的拒醇性，以及比未处理的对照物高得多的拒醇性。此外，在 INDA 喷淋冲击测试中，其中较少的水吸收表示织物的拒水性较大，该测试表明，用实施例 11-13 的共聚物处理的非织造材料样本显示出与商业的比较实施例 C 相当的显著的拒醇性，并且比未处理的对照物好得多。

实施例 14 和 15

使用表 17 中所列的乳液组分来制备实施例 14。将不含偏二氯乙烯的乳液组分混合并且加热至 55℃，然后在超声波破碎仪中乳化两分钟直至得到均匀的牛奶状白色乳液。将所述乳液加入到装有氮气层、冷凝器、顶置式搅拌器和温度探头的烧瓶中，开始氮气鼓泡，并且在 170rpm 下搅拌。当温度下降至约 30℃ 以下时，将烧瓶切换至氮气层，并且加入偏二氯乙烯（1.5g）和去离子水（25.0g）。将溶液搅拌 0.25 小时，随后加入 VAZO-56 引发剂（0.08g）（溶于去离子水（25.0g）中）。在 0.5 小时里将混合物加热至 50℃，并且在 50℃ 下搅拌 8 小时。将乳液冷却至环境室温，加入己二

醇 (10.0g) 和去离子水 (80.0mL), 随后搅拌 0.5 小时。使乳液通过牛奶过滤器以提供具有按重量计 3.0% 固体和 0.75% 氟的乳液共聚物。

以与实施例 14 相同的方式, 使用表 17 中所列的组分来制备实施例 15 以提供具有按重量计 3.2% 固体和 0.80% 氟的乳液共聚物。

表 17

实施例 14 和 15 的乳液组分

材料	实施例 14, g	实施例 15, g
A11 丙烯酸酯	5.9	0
A11 甲基丙烯酸酯	0	6.1
丙烯酸硬脂基酯	1.5	1.5
聚(氧乙烯)-7 甲基丙烯酸酯	0.15	0.15
N-羟甲基丙烯酰胺	0.15	0.15
甲基丙烯酸 2-羟乙酯	0.08	0.08
十二硫醇	0.04	0.04
硫酸	0.02	0.02
MAPEG 600 MS 聚乙二醇一硬脂酸酯	0.67	0.67
AVITEX R 烷基胺	1.0	1.0
偏二氯乙烯 ^a	1.5	1.5
去离子水	150	150

^a 添加到反应器中

使用浸轧浴 (浸渍) 方法, 将实施例 14 和 15 的共聚物分散体施加到 100% 纺粘-熔喷-纺粘非织造聚丙烯织物 (SMS PP) 上, 所述织物具有 39g/m² 的织物重量, 由 Kimberly-Clark, Roswell, GA 制造。计算用于浸轧浴中的氟化共聚物分散体的量, 以在织物上获得约 1.20mg 氟/g 织物的氟含量。通过将得自实施例 14 的乳液 (33.5g)、按重量计 0.15% 的 ZELEC TY R 抗静电剂 (E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE)、0.6% 的正己醇和水进行合并以制备 300g 浴来制备浸轧浴 (300g)。通过将得自实施例 15 的乳液 (31.4g)、按重量计 0.15% 的 ZELEC TY R 抗静电剂、0.6% 的正己醇和水进行合并以制备 300g 浴而制备第二浸轧浴。SMS PP 非织造织物的湿吸收百分比为约 142%。在浸轧应用之后, 将处理过

的 SMS PP 织物在烘箱中干燥并且固化直至织物达到 220°F (105°C)，并且在该温度下保持 3 分钟。处理和固化后，使织物“静置”。使用以上所述的测试方法 2B 来测试非织造的 SMS PP 织物的拒醇性。使用未处理的非织造 SMS PP 织物作为对照物。列于表 18 中的结果显示实施例 14 和 15 的乳液共聚物提供了 SMS PP 非织造织物上的优异的拒醇性。

比较实施例 D

使用在其全氟烷基中具有多于 6 个碳的含氟化合物表面处理剂来处理非织造的 SMS PP 织物。比较实施例 D 使用类似于实施例 14 的步骤来制备，但使用式 $F(CF_2)_bCH_2CH_2O-C(O)-C(H)=CH_2$ 的丙烯酸酯的混合物作为氟化的单体，其中 b 在 6 至 16 的范围内，并且主要为 8 和 10。典型的混合物如下：3% 的 b=6，54% 的 b=8，29% 的 b=10，12% 的 b=12，3% 的 b=14 并且 1% 的 b=16。实施例 14 和 15 以及比较实施例 D 的氟含量是相当的。使用比较实施例 D 按如上所述用于实施例 14 和 15 的方法来处理非织造 SMS PP 织物，并且使用以上所述的测试方法 2B 来测试拒醇性。结果列于表 18 中。

表 18

INDA 醇排斥性

实施例	INDA 醇排斥性等级 ^a
14	9
15	8
比较实施例 D	10
未处理的	2

^a 异丙醇

列于表 18 中的数据表明：用实施例 14-15 的共聚物处理的非织造材料样本显示出与商业的比较实施例 C（在其全氟烷基中具有多于 6 个的碳）相当的显著的拒醇性，以及比未处理的对照物高得多的拒醇性。

实施例 16

制备乙酸丁酯 (24.17g)、甲基丙烯酸硬脂基酯 (10.84g)、甲基丙烯酸 2-羟乙酯 (8.66g) 和 A11 丙烯酸酯 (24.16g) 的溶液。制备 VAZO 64 (0.42g) (2,2'-偶氮二异丁腈) 的乙酸丁酯 (15.34g) 溶液。将乙酸丁酯

(27.85g) 装入到反应器中, 所述反应器装有水冷凝器、热电偶 (设成 100℃)、搅拌器、隔板、以及氮气鼓气口。将溶剂加热至 100℃ 并且鼓气 20 分钟。每 15 分钟通过注射器将以上的单体 (5mL) 和引发剂 (1mL) 溶液添加到反应器中, 添加 4 小时。再加热 6 小时后, 将反应器冷却至环境室温。将乙酸丁酯 (55.77g) 加入到反应器中并且搅拌混合物 30 分钟以得到聚合物溶液 (159.55g, 24% 固体)。测试所述溶液在石头和瓷砖基底上的排斥性和耐污性。

通过将实施例 16 的产物 (1.00g) 添加到乙酸丁酯 (11.0g) 中以提供一种 2% 固体的溶液来制备处理溶液。根据测试方法 3 和 4, 将所述溶液在处理花岗岩时以约 0.78g 每基底或约 200g/m² 进行施用; 而在处理萨尔蒂约基底时以 1.5g 每基底进行施用。对照物是未处理的基底。所得的数据在表 19 和 20 中。

比较实施例 E

比较实施例 E 是使用与实施例 16 类似的步骤来制备的试剂 (在其全氟烷基中具有多于 6 个的碳), 但使用式 $F(CF_2)_bCH_2CH_2O C(O)-C(H)=CH_2$ 的丙烯酸酯的混合物作为氟化的单体, 其中 b 在 6 至 16 的范围内, 并且主要为 8 和 10。典型的混合物如下: 3% 的 b=6, 54% 的 b=8, 29% 的 b=10, 12% 的 b=12, 3% 的 b=14 并且 1% 的 b=16。以与实施例 16 类似的方式将其施用到花岗岩和萨尔蒂约上, 并且使用测试方法 3 和 4 来测试。结果列于表 19 和 20 中。

表 19

花岗岩的排斥性和污渍测试结果

食物污渍	实施例 16	未处理的对照物	比较实施例 E
可乐	0	2	0
芥末	0	3	0
咸肉油脂	0	4	0
机油	0	4	0
咖啡	0	3	0
柠檬汁	0	2	0
葡萄汁	1	4	1

蕃茄酱	0	1	0
意大利调料	0	4	0
总计	1	27	1
水珠化	3	1	4
油珠化	3	1	3

表 20
萨尔蒂约的排斥性和污渍测试结果

食物污渍	实施例 16	未处理的对照物	比较实施例 E
可乐	0	4	1
芥末	2	4	2
咸肉油脂	2	4	0
机油	2	4	1
咖啡	1	0	1
柠檬汁	1	3	2
葡萄汁	2	4	1
蕃茄酱	0	1	1
意大利调料	1	4	1
总计	11	28	10
水珠化	3	0	4
油珠化	4	0	4

表 19 和 20 中的数据显示，实施例 16 的聚合物分散体向所处理的基底提供了改善的拒油性和拒水性以及与商业的比较实施例 E（在其全氟烷基中具有较多的碳）相当的耐污性，并且优于对照物。