

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101835816 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 26

(21) 申请号 200880112975. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 10. 23

C08F 214/18 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08F 220/06 (2006. 01)

11/977, 188 2007. 10. 24 US

D06M 15/256 (2006. 01)

D06M 15/263 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2010. 04. 23

CN 1745208 A, 2006. 03. 08, 说明书第 3 - 26

(86) PCT申请的申请数据

页.

PCT/US2008/080947 2008. 10. 23

CN 1671915 A, 2005. 09. 21, 说明书第 4-17

(87) PCT申请的公布数据

页, 实施例 1 - 13.

W02009/055561 EN 2009. 04. 30

审查员 郑新艺

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 P·M·墨菲 S·雷纳茨

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 段晓玲 韦欣华

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

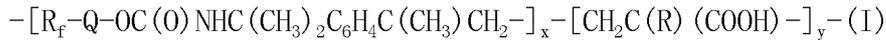
亲水性氟化防污共聚物

(57) 摘要

本发明公开了式 (I) 的共聚物及其向基底赋予防污性同时赋予最低的拒水性的方法, $-[R_f-Q-OC(O)NHC(CH_3)_2C_6H_4C(CH_3)CH_2-]_x-$
 $[CH_2C(R)(COOH)-]_y-$ (I) 其中 R_f 为任选被至少一个氧原子间插的具有约 2 至约 8 个碳原子的直链或支链全氟烷基、或它们的混合物, Q 为具有 1 至约 15 个碳原子的亚烷基、具有约 2 至约 15 个碳原子的羟基亚烷基、 $-O(C_nH_{2n})-$ 、 $-(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n-$ 、 $-OCHF_2(CH_2)_n-$ 、 $-CONR^1(C_nH_{2n})-$ 、 $-(C_nH_{2n})OCONR^1(C_nH_{2n})-$ 、 $(-CONR^1CH_2)_2CH-$ 、 $-SO_2N(R^1)(C_nH_{2n})-$ 、或 $-(C_nH_{2n})SO_2N(R^1)(C_nH_{2n})-$, 每个 R^1 独立地为 H 或具有 1 至约 4 个碳原子的烷基, 每个 n 独立地为 1 至约 15, 每个 m 独立地为 1 至约 4, 并且 R 为 H 或 CH_3 , x 为正整数, 并且 y 为正整数。

CN 101835816 B

1. 向纤维质基底提供防污性同时赋予最低的拒水性的方法,所述方法包括使所述基底接触式 I 的共聚物



其中

R_f 为任选被至少一个氧原子间插的具有 2 至 8 个碳原子的直链或支链全氟烷基、或它们的混合物,

Q 为具有 1 至 15 个碳原子的亚烷基、具有 2 至 15 个碳原子的羟基亚烷基、 $-O(C_nH_{2n})-$ 、 $-(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n-$ 、 $-OCHF_2CF_2(CH_2)_n-$ 、 $-CONR^1(C_nH_{2n})-$ 、 $-(C_nH_{2n})OCONR^1(C_nH_{2n})-$ 、 $(-CONR^1CH_2)_2CH-$ 、 $-SO_2N(R^1)(C_nH_{2n})-$ 、或 $-(C_nH_{2n})SO_2N(R^1)(C_nH_{2n})-$,

每个 R^1 独立地为 H 或具有 1 至 4 个碳原子的烷基,

每个 n 独立地为 1 至 15,

每个 m 独立地为 1 至 4, 并且

R 为 H 或 CH_3 ,

x 为正整数, 并且

y 为正整数。

2. 权利要求 1 的方法, 其中 R_f 为 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_6F_{13} 、 C_8F_{17} 、或 $C_3F_7OCF_2CF_2$ 。

3. 权利要求 1 的方法, 其中 Q 为 $-CH_2CH_2-$ 、 $CH_2CH(OH)CH_2-$ 、 $-O(C_nH_{2n})-$ 、 $-(CH_2CF_2)_mCH_2CH_2-$ 、 $-OCHF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $-CONHCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2OCONHCH_2CH_2-$ 、 $(-CONHCH_2)_2CH-$ 、 $-SO_2N(CH_3)CH_2CH_2-$ 、或 $-SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2-$ 。

4. 权利要求 1 的方法, 其中在 A) 至少一种提供表面效果的试剂或 B) 至少一种表面活性剂、抗氧化剂、光不褪色剂、固色剂、水、pH 调节剂、交联剂、润湿剂、增量剂、发泡剂、加工助剂、润滑剂、封端异氰酸酯、或它们的组合的存在下, 施用所述共聚物, 所述表面效果选自免烫性、易烫性、收缩控制、无皱、耐久定形、水分控制、柔软性、强度、防滑性、防静电性、防钩伤性、防起球性、拒污性、去污性、拒垢性、去垢性、拒水性、拒油性、气味控制、抗微生物性、防晒性、以及它们的组合。

5. 权利要求 4 的方法, 其中所述 B) 是未氟化增量剂。

6. 权利要求 1 的方法, 其中 x 与 y 的比率为 0.3 至 1.5。

7. 纤维质基底, 所述纤维质基底已经与权利要求 1 的共聚物进行过接触。

亲水性氟化防污共聚物

发明领域

[0001] 本发明涉及共聚物以及使用此类共聚物来处理纤维质基底以赋予防污性,同时向所述基底赋予最低的拒水性的方法。所述共聚物可由甲基丙烯酸与某些异氰酸氟化烷基化苯酯的聚合反应制得。

背景技术

[0002] 可由多种氟化聚合物组合物向纤维质基底提供表面效果,诸如拒水性、防污性以及其他效果。通常需要各种拒水性、拒垢性和拒污性以有助于保持基底清洁。然而,在某些应用中,希望具有良好的防污性而无拒水性。例如就用于入口或浴室附近或其内的地毯而言,希望所述地毯吸收水分,同时仍具有优异的拒污性。提供防污性的氟化聚合物或共聚物通常也提供拒水性。

[0003] 日本专利申请 1996176090 公开了式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-NHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-(CF}_2)_6\text{-F}$ 的氟化化合物。该单体用于制备树脂组合物,当固化时,所述组合物可用于投影仪所用的镜头或传输屏中,以更好地与它们的背衬薄片粘合。没有将该单体化合物用于制备纤维质基底处理剂以赋予防污性的公开内容或提议。

[0004] 希望提供纤维质基底的处理剂,所述处理剂可提供优异的防污性,同时能够保留所述基底的吸水性。因此,赋予防污性的同时不赋予或赋予最低的拒水性是所需的。本发明提供了此类处理剂。

[0005] 发明概述

[0006] 本发明包含式 I 的共聚物

[0007] $-\text{[R}_f\text{-Q-OC(O)NHC(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C(CH}_3)_2\text{CH}_2\text{-]}_x\text{-[CH}_2\text{C(R)(COOH)-]}_y\text{-}$ (I)

[0008] 其中

[0009] R_f 为任选被至少一个氧原子间插的具有约 2 至约 8 个碳原子的直链或支链全氟烷基、或它们的混合物,

[0010] Q 为具有 1 至约 15 个碳原子的亚烷基、具有约 2 至约 15 个碳原子的羟基亚烷基、 $-\text{O}(\text{C}_n\text{H}_{2n})-$ 、 $-\text{(CH}_2\text{CF}_2)_m\text{(CH}_2)_n-$ 、 $-\text{OCHF}_2(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CONR}^1(\text{C}_n\text{H}_{2n})-$ 、 $-\text{(C}_n\text{H}_{2n})\text{OCONR}^1(\text{C}_n\text{H}_{2n})-$ 、 $-\text{(CONR}^1\text{CH}_2)_2\text{CH}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^1)(\text{C}_n\text{H}_{2n})-$ 、或 $-\text{(C}_n\text{H}_{2n})\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^1)(\text{C}_n\text{H}_{2n})-$,

[0011] 每个 R^1 独立地为 H 或具有 1 至约 4 个碳原子的烷基,

[0012] 每个 n 独立地为 1 至约 15,

[0013] 每个 m 独立地为 1 至约 4, 并且

[0014] R 为 H 或 CH_3 ,

[0015] x 为正整数, 并且

[0016] y 为正整数。

[0017] 本发明还包括向纤维质基底提供防污性同时赋予最低的拒水性的方法,所述方法包括使所述基底与如上所述的式 I 的共聚物接触。

[0018] 本发明还包括已经与如上所述的式 I 的共聚物接触的基底。

[0019] 发明详述

[0020] 所有商标以大写字母标明。

[0021] 如本文所用,术语“最低的拒水性”是指根据如本文所述的测试方法 1- 拒水性测试中等级小于或等于 2 的拒水性。

[0022] 本发明包含具有任何序列的式 I 的重复单元的共聚物:

[0023] $-[R_f-Q-OC(O)NHC(CH_3)_2C_6H_4C(CH_3)CH_2-]_x-[CH_2C(R)(COOH)-]_y-(I)$

[0024] 其中

[0025] R_f 为任选被至少一个氧原子间插的具有约 2 至约 8 个碳原子的直链或支链全氟烷基、或它们的混合物,

[0026] Q 为具有 1 至约 15 个碳原子的亚烷基、具有约 2 至约 15 个碳原子的羟基亚烷基、 $-O(C_nH_{2n})-$ 、 $-(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n-$ 、 $-OCHF_2CF_2(CH_2)_n-$ 、 $-CONR^1(C_nH_{2n})-$ 、 $-(C_nH_{2n})OCONR^1(C_nH_{2n})-$ 、 $(-CONR^1CH_2)_2CH-$ 、 $-SO_2N(R^1)(C_nH_{2n})-$ 、或 $-(C_nH_{2n})SO_2N(R^1)(C_nH_{2n})-$,

[0027] 每个 R^1 独立地为 H 或具有 1 至约 4 个碳原子的烷基,

[0028] 每个 n 独立地为 1 至约 15,

[0029] 每个 m 独立地为 1 至约 4,

[0030] R 为 H 或 CH_3 ,

[0031] x 为正整数,并且

[0032] y 为正整数。

[0033] 在式 I 中, R_f 优选为任选被至少一个氧原子间插的具有约 2 至约 8 个碳原子、更优选具有约 2 至约 6 个碳原子、并且更优选具有约 4 至约 6 个碳原子的直链或支链全氟烷基、或它们的混合物。所述全氟烷基最优选具有六个碳原子。 R_f 通常被一至五个氧原子、优选被一至三个氧原子间插。 R 优选为甲基。

[0034] 在式 I 中, x 优选为 1 至约 10,000,更优选为约 1 至约 5000,并且更优选为约 5 至约 2000、或它们的混合;并且 y 优选为 0 至约 10,000,更优选为约 1 至约 5000,并且更优选为约 5 至约 2000、或它们的混合。 x 与 y 的比率为约 0.3 至约 1.5,优选为约 0.4 至约 1.3,更优选为约 0.5 至约 1.0。

[0035] 优选的 Q 的实例包括 $-CH_2CH_2-$ 、 $CH_2CH(OH)CH_2-$ 、 $-O(C_nH_{2n})-$ 、 $-(CH_2CF_2)_mCH_2CH_2-$ 、 $-OCHF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $-CONHCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2O-CONHCH_2CH_2-$ 、 $(-CONHCH_2)_2CH-$ 、 $-SO_2N(CH_3)CH_2CH_2-$ 、或 $-SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2-$ 。

[0036] 优选的 R^1 为 H 或 CH_3 。优选的 n 为 1 至约 10,更优选为 2 至约 8。优选的 m 为 1 至约 3,更优选为 1 至 2。

[0037] 具有式 I 的重复单元的共聚物可通过甲基丙烯酸或丙烯酸与式 II 的化合物的聚合反应制得:

[0038] $R_f-Q-OC(O)NHC(CH_3)_2C_6H_4C(CH_3)=CH_2$ II

[0039] 其中 R_f 和 n 如式 I 中所定义。式 I 的氟化共聚物可通过自由基引发的聚合反应,在有机溶剂中制得,或乳化于水中。可通过在惰性气氛下,在配备搅拌装置以及外部加热和冷却装置的适宜反应容器中,在有机溶剂或水中搅拌式 II 的化合物和甲基丙烯酸或丙烯酸,来制得本发明的氟化共聚物。加入自由基引发剂和链转移剂,并且用惰性气体将所述混合物鼓泡约 30 分钟。将温度升至约 20°C 至约 80°C,并且保持若干小时。聚合反应引发剂

的实例为 2,2' - 偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐或 2,2' - 偶氮二(异丁基脒)二盐酸盐。此类引发剂以商品名“VAZO”由 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware) 市售。合适的聚合反应调节剂或链转移剂的实例为十二硫醇。适用于制备本发明式 I 的共聚物的有机溶剂包括四氢呋喃、丙酮、甲基异丁基酮、异丙醇、乙酸乙酯、以及它们的混合物。优选异丙醇。为排除掉氧,在惰性气体诸如氮气下实施所述反应。用气相色谱仪或其他装置跟踪反应,以监测完成度。任选通过沉淀分离出聚合物,并且任选通过常规方法例如重结晶进行纯化。通过蒸发除去溶剂,或者保留溶液,以稀释并且施用于基底。反应产物为式 I 的氟化共聚物。

[0040] 式 II 的化合物由式 III 的化合物与式 IV 的化合物的反应来制备:



[0043] 其中 R_f 和 Q 如式 I 中所定义。在惰性气氛下,在配备搅拌装置以及外部加热和冷却装置的适宜反应容器中,使醇和异氰酸酯与有机溶剂诸如己烷混合。冷却至约 -5°C 后,在若干分钟内加入催化剂诸如二月桂酸二丁基锡,同时使温度保持低于约 0°C 。移去冷却装置,并且将反应混合物搅拌若干小时。为排除掉氧,在惰性气体诸如氮气下实施所述反应。用气相色谱仪或其他装置跟踪反应,以监测完成度。任选通过除去溶剂、沉淀、或其他常规方法分离出式 II 的化合物,并且任选通过例如重结晶或层析进行纯化。通常通过蒸发除去溶剂。

[0044] 式 III 的化合物可从 Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI) 或 Cytec Industries (West Patterson, NJ) 商购获得。式 IV 的化合物可从若干来源商购获得,包括 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE); 3M (St. Paul, MN); Daikin Industries (Osaka, Japan); Asahi Glass Company (Tokyo, Japan); Omnova Solutions Inc. (Fairlawn, OH); 和 Clariant GmbH (Frankfurt, Germany)。

[0045] 为施用到纤维质基底上,可将式 I 的共聚物直接施用到所述基底上,稀释于水中,或分散或溶解于溶剂中。适宜的溶剂包括简单的醇或酮。作为另外一种选择,可通过除去溶剂并且采用已知的乳化或均化方法,来制备式 I 的含水分散体。无溶剂的乳液优选用于本发明中。

[0046] 本发明还包括向纤维质基底提供防污性同时赋予最低的(几乎无或无)拒水性的方法,所述方法包括使所述基底与如上定义的式 I 的共聚物接触。适宜的基底包括纤维、纱线、织物、织物共混物、纺织物、非织造材料、皮革、纸张和地毯。优选地毯。

[0047] 可经由任何适宜的方法来将本发明的式 I 的溶液或分散体施用到所述基底上。此类方法包括但不限于通过以下方式施用于:竭染、泡沫、弹性交咬、交咬、垫、湿润辊、辗锻、绞丝、绞盘、液体注射、溢流、辊、刷子、滚筒、喷雾、浸渍、浸没等。还可通过采用缸染法、连续染色法或纺丝流水线应用来施用。

[0048] 可将氟化(甲基)丙烯酸酯共聚物溶液或分散体本身施用到所述基底上,或将其与其他任选的织物整理剂或表面处理剂的组合施用到所述基底上。此类任选附加的组分包括可获得附加表面功效的处理剂或整理剂,或通常与此类处理剂或整理剂一起使用的添加剂。此类附加组分包括可提供表面效果的化合物或组合物,所述表面效果如免烫性、易烫性、收缩控制、无皱、耐久定形、水分控制、柔软性、强度、防滑性、防静电性、防钩伤性、防

起球性、拒污性、去污性、拒垢性、去垢性、拒水性、拒油性、气味控制、抗微生物性、防晒性、可清洁性以及类似的效果。可在施用式 I 的共聚物之前、之后或同时,将一种或多种此类处理剂或整理剂施用到所述基底上。例如就纤维质基底而言,当处理合成织物或棉织物时,使用润湿剂是适宜的,诸如得自 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE) 的 ALKANOL 6112。当处理棉织物或棉混织物时,可使用抗皱树脂,诸如得自 Omnova Solutions (Chester, SC) 的 PERMAFRESH EFC。

[0049] 还可任选存在通常与此类处理剂或整理剂一起使用的其他添加剂,诸如表面活性剂、pH 调节剂、交联剂、润湿剂、蜡增剂、以及本领域技术人员已知的其他添加剂。合适的表面活性剂包括阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、N-氧化物和两性表面活性剂。优选阴离子表面活性剂,诸如以商品名 DUPONOL WAQE 或 SUPRALATE WAQE 得自 Witco Corporation (Greenwich, CT) 或以商品名 SUPRALATE WAQE 得自 Witco (Houston, TX) 的月桂基硫酸钠。此类添加剂的实例包括加工助剂、发泡剂、润滑剂、防污剂等。在生产场所、零售商场、或者在安装和使用前、或者在消费者的场所来应用所述组合物。

[0050] 任选将进一步促进耐久性的封端异氰酸酯与式 I 的共聚物一起加入(即作为共混的组合物)。适用于本发明的封端异氰酸酯实例是得自 Ciba Specialty Chemicals (High Point, NJ) 的 HYDROPHOBOL XAN。其他可商购获得的封端异氰酸酯也适用于本文中。加入封端异氰酸酯的所需性取决于所述共聚物的具体应用。对于大多数当前预想的应用而言,不需要其存在即可获得经纱间令人满意的交联或与基底的结合。当以共混的异氰酸酯形式加入时,可加入的量最多为约 20 重量%。

[0051] 本申请组合物中还任选包含未氟化的增量剂组合物,以潜在地进一步提高氟效率。此类任选的附加增量剂聚合物组合物的实例包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或它们的混合物的烃共聚物。此类共聚物还可包括偏二氯乙烯、氯乙烯或乙酸乙烯酯、或它们的混合物。

[0052] 给定基底的最好处理取决于(1)氟化共聚物的特性,(2)所述基底表面的特性,(3)施用到所述表面上的氟化共聚物的量,(4)将氟化共聚物施用到所述表面上的方法,以及许多其他因素。某些氟化共聚物拒斥剂适用于许多不同的基底,并且拒斥油、水、以及许多其他液体。其他氟化共聚物拒斥剂在某些基底上表现出优异的排斥性,或需要更高的载量。

[0053] 通常使纤维质基底通过所述施用设备,并且式 I 的共聚物从单一施用介质诸如包含本发明的组合物的溶液中汲取或沉积在所述基底上。本发明包括使用式 I 的共聚物与任选其他添加剂在溶液或其他处理介质中的混合物。在诸如竭染的工艺中,例如 Beck 或 Winch 方法,或通过使用本领域已知的其他常规施用方法,将所述组合物施用到所述纤维质基底中。这些包括连续方法,诸如但不限于弹性交咬施用、垫施用、喷雾施用或泡沫施用。连续施用方法可包括在施用本发明的组合物后蒸汽加工。如上所述,可任选将其他常规添加剂加入到本发明的组合物中,诸如调节 pH 的化合物(例如硫酸脲或其他酸)、多价螯合剂(诸如乙二胺四乙酸)、附加表面活性剂、找平剂等等。

[0054] 就接触介质而言,可使用常规的溶液条件。例如,就竭染施用而言,采用约 5 分钟至约 30 分钟,并且优选约 20 分钟的施用时间。溶液与纤维的重量比率为约 40 : 1 至约 2 : 1。所述溶液的 pH 为约 1 至约 9,优选约 1.5 至约 5.0,并且更优选约 1.8 至约 3.0。所

述溶液的温度为约 60 至约 200 (约 16°C 至约 93°C), 更优选约 80 至约 200 (约 27°C 至约 93°C), 并且更优选约 190 (约 88°C)。较低 pH 和较高的温度可改善竭染效率, 但是更极端的条件可能会不利地影响设备。在这些条件与操作和维护成本间取得平衡。在将本发明的组合物施用到所述基底上后, 依照惯例漂洗纤维质基底并且干燥。

[0055] 除了竭染施用以外, 还可通过喷雾或泡沫施用方法和设备, 在制备纤维质基底期间或在安装纤维质基底之后, 将式 I 的共聚物直接沉积在所述纤维质基底上。可任选将如上所述的其他常规添加剂加入到所述组合物或处理介质中。就常规喷雾或泡沫施用而言, 所述溶液与纤维的重量比率为约 1 : 30 至约 1 : 4。

[0056] 接触所述基底的本发明的组合物的量按纤维重量计为约 0.01% 至约 3% 固体, 优选约 0.1% 至约 3% 固体, 更优选约 0.5% 至约 3% 固体, 并且更优选约 0.5 至约 2% 固体。

[0057] 本发明还包括用如上公开的本发明的组合物处理过的基底。基本上任何纤维质基底均适于用本发明的组合物和方法处理。此类基底包括纤维、纱线、织物、织物共混物、纺织物、地毯、小地毯、非织造材料、皮革和纸张。术语“纤维”包括多种组合物和多种形式的纤维和纱线 (纺丝前和纺丝后), 并且包括有色纤维和有色纱线。“织物”是指由纤维构成的天然或合成织物, 或其共混物, 所述纤维如棉、人造丝、丝绸、羊毛、聚酯、聚丙烯、聚烯烃、尼龙和芳族聚酰胺 (诸如“NOMEX”和“KEVLAR”)。“织物共混物”是指由两种或更多种不同纤维制成的织物。通常这些共混物是至少一种天然纤维与至少一种合成纤维的组合, 但是也可以是两种或更多种天然纤维的共混物和 / 或两种或更多种合成纤维的共混物。优选的基底是地毯。地毯可由例如棉、羊毛、丝、尼龙、聚丙烯酸、芳香族聚酰胺、聚酯、黄麻、剑麻以及其他纤维制成。本发明被处理的基底具有优异的防污性, 但是保留吸收水分的能力, 因此具有最低的拒水性。

[0058] 本发明的共聚物和方法可用于处理纤维质基底以赋予防污性, 但是不赋予高度的拒水性。因此, 本发明被处理的基底保留吸收水分的性能, 同时具有高度的防污性。此类特性尤其可用于其中需要吸收水分的应用中 (诸如用于衣服或用于入口和浴室之内或附近的地毯等), 尤其可用于其中同时需要防污性和吸水性的应用中。此类表面特性有助于保持表面清洁, 同时能够在使用时吸收水分。

[0059] 测试方法

[0060] 以下测试方法用于本文的实施例中。

[0061] 测试方法 1- 拒水性测试

[0062] 根据 AATCC 标准测试方法 No. 193-2004 和 TEFLON 全球规格和质量控制测试 (Global Specifications and Quality Control Tests) 信息包中说明的杜邦技术实验室方法 (DuPont Technical Laboratory Method), 测定所处理基底的拒水性。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。

[0063] 拒水性测试液体的组成示于表 1 中。

[0064] 表 1

[0065]

拒水性 等级编号	组成, 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

[0066] 将三滴测试液体 1 置于经处理的基底上。10 秒后,通过真空抽吸除去液滴。如果未观察到液体渗入或部分吸收(基底上出现较深的湿斑),则用测试液体 2 重复测试。用测试液体 3 重复测试,并且逐渐使用更高的测试液体编号直到观察到液体渗入(基底上出现较深的湿斑)。测试结果是不会渗入基底的测试液体的最高编号。值越高表明拒水性越大。

[0067] 测试方法 2- 加速染污测试

[0068] 使用筒式研磨机(位于辊上)来将人造污垢摇动到地毯样本上。按照 AATCC 测试方法 123-2000 第 8 部分中所述制备合成污垢。如下制备污垢包覆的小珠。将合成污垢(3g)和 1 升干净的尼龙树脂小珠(SURLYN 离聚物树脂小珠,直径 1/8-3/16 英寸(0.32-0.48cm))放置到干净的空罐中。SURLYN 为乙烯/甲基丙烯酸共聚物,得自 E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DE。将罐盖关闭并且用管道胶带密封,并且将所述罐在辊上旋转 5 分钟。从所述罐中取出污垢包覆的小珠。如下制备地毯样本。所用的地毯材料是商业圈绒(LL)型,1245 旦尼尔,1/10 厚度(绒头分离 0.1 英寸或 2.5mm),26oz/yd²(0.88kg/m²),染成浅黄色,并且得自 Invista Inc. (Wilmington, DE)。用于这些测试的地毯样本总尺寸是 8×25 英寸(20.3×63.5cm)。同时测定一个试验样本和一个对照样本。所有样本的地毯绒头以同一方向铺设。纵向切割每个地毯样本的较短面(具有绒头横列)。将强力粘合带放置在地毯片的背面以将它们固定在一起。将地毯样本放置在干净的空滚筒式磨机中,使绒头面朝转筒中心。用刚性线材将地毯固定在滚筒式磨机中。将污垢包覆的树脂小珠(250cc)和 250cc 的滚珠轴承(直径 5/16 英寸,0.79cm)放置到滚筒式磨机中。将

滚筒式磨机盖关闭并且用管道胶带密封。使辊筒在辊上以 105rpm 的速率转动 21/2 分钟。使辊停下来,并且将滚筒式磨机的方向反转。使辊筒在辊上以 105rpm 的速率再转动 21/2 分钟。取出地毯样本,并且用真空均匀地除去多余的污垢。弃去污垢包覆的小珠。

[0069] 测定测试对照物与原来未染污的地毯相比的染污地毯的 δE 色差。在加速染污测试后,在地毯上对每个地毯实施色彩测量。对于每个对照和测试样本,测定地毯的色彩,将地毯染污,并且测定染污地毯的色彩。 δE 是染污地毯与未染污地毯间的色差,以正数表示。使用 Minolta 色度仪 CR-310,对每个物品测定色差。在地毯样本的五个不同区域上采集色彩读数,并且记录平均 δE 。每个测试物的对照地毯具有与测试物相同的颜色和构造,但是没有用本发明的组合物进行处理。对照地毯不用任何含氟化合物处理。

[0070] 由阻隔污垢的百分比来测定地毯上的表面效果,包括防污性和 / 或去污性。由下列计算,计算辊筒染污后的阻隔污垢百分比,以“比未处理染污地毯更洁净的%”表示。

[0071]

比未处理染污地毯更洁净的% =

$$\frac{[(\text{未处理的染污地毯的 } \delta E) - (\text{处理过的染污地毯的 } \delta E)] \times 100\%}{$$

$$(\text{未处理的染污地毯的 } \delta E)$$

[0072] 使用该值校正不同地毯颜色和构造,并且能够在数据集之间进行有意义的比较。百分比越高表明防污性越高。

实施例

[0073] 实施例 1

[0074] 在配备有冷凝器、氮气入口与出口、磁子和搅拌器以及温度探针的多颈烧瓶中,将 1,1,2,2-四氢全氟辛-1-醇 (6.4g,18mmole)、异氰酸 3-异丙烯基- α , α -二甲基苄酯 (TMI,3.6g,18mmole) 和 50mL 无水己烷混合。冷却至 -5°C 后,在 15 分钟内加入二月桂酸二丁基锡 (0.09g),同时使温度保持低于 0°C 。除去冷却浴,并且使反应混合物在室温 (约 15°C) 下搅拌一天。冷却至 -20°C ,获得 7.5g (75% 理论收率) 无色固体,由 ^1H 和 ^{13}C NMR 证实其为 2-(3-(丙-1-烯-2-基)苯基)丙基氨基甲酸 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛酯。

[0075] 在配备有冷凝器、氮气入口与出口、机械搅拌器以及温度探针的多颈烧瓶中,将 2-(3-(丙-1-烯-2-基)苯基)丙基氨基甲酸 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛酯 (5.0g,9.6mmole)、甲基丙烯酸 (0.70g,8.1mmole)、0.30g 十二硫醇、0.75g VAZO 67、和 100mL 2-丙醇混合。在室温下搅拌并且用氮气吹扫 / 鼓泡 30 分钟后,所有成分均溶解。将温度升至 70°C ,并且在氮气氛下,在 $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 保持 16 小时。反应混合物的气相色谱分析表明,剩余小于 5% 的单体。使反应混合物在两小时内冷却至室温,并且加入 200mL 去离子水。用氢氧化钠水溶液将 pH 调节至约 8.5。通过减压蒸发,除去 2-丙醇溶剂。加入额外的水,获得共约 200mL 的阴离子氟化聚合物水溶液。将该实施例 1 产物施用到 28 盎司每平方米 ($0.95\text{kg}/\text{m}^2$) 的圈绒型 ANTRON LEGACY 商业地毯上,所述商业地毯被染成中黄色并且以得自 Invista (Kennesaw, GA) 的苯乙烯丁二烯橡胶胶乳为背衬。采用喷涂法,用量等于 25%

干燥地毯纤维重量的水将 8 英寸 (20.3cm) 地毯方块均匀润湿 ;即干燥地毯纤维上 25% 的水湿吸收。制备由 44.4g 实施例 1 产物和 55.6g 水构成的施用溶液,并且将 10.2g 此溶液均匀喷雾施用在 8 英寸 (20.3cm) 地毯方块上,直至达到约 25% 的湿吸收。在 250 (121°C) 的强制通风烘箱中,将处理过的地毯方块干燥 30 分钟。采用测试方法 1 和 2,测定处理过的地毯的拒水性和防污性。所得数据在表 2 中。

[0076] 实施例 2

[0077] 在配备有冷凝器、氮气入口与出口、机械搅拌器以及温度探针的多颈烧瓶中,将如实施例 1 制得的 2-(3-(丙-1-烯-2-基)苯基)丙基氨基甲酸 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛酯 (5.0g,9.6mmole)、甲基丙烯酸 (1.6g,19mmole)、0.30g 十二硫醇、0.75g VAZO 67、和 100mL 2-丙醇混合。在室温下搅拌并且用氮气吹扫 / 鼓泡 30 分钟后,所有成分均溶解。将温度升至 70°C,并且在氮气氛下,在 70°C +/-5°C 下保持 16 小时。反应混合物的气相色谱分析表明,剩余小于 5% 的单体。使反应混合物在两小时内冷却至室温,并且加入 200mL 去离子水。用氢氧化钠水溶液将 pH 调节至约 8.5。通过减压蒸发,除去 2-丙醇溶剂。加入额外的水,获得共约 200mL 的阴离子氟化聚合物水溶液。如实施例 1 所述,用实施例 2 中的共聚物处理地毯,但是施用 10.4g 由 26.7g 实施例 2 共聚物和 73.3g 水构成的施用溶液。采用测试方法 1 和 2,测定用实施例 2 共聚物处理的地毯的拒水性和防污性。所得数据在表 2 中。

[0078] 实施例 3

[0079] 在配备有冷凝器、氮气入口与出口、磁子和搅拌器以及温度探针的多颈烧瓶中,将 1,1,2,2-四氢全氟己-1-醇 (17.0g,64mmole)、异氰酸 3-异丙烯基- α , α -二甲基苄酯 (TMI,13.0g,64mmole) 和 50mL 无水己烷混合。冷却至 -5°C 后,在 15 分钟内加入二月桂酸二丁基锡 (0.33g),同时使温度保持低于 0°C。除去冷却浴,并且使反应混合物在室温 (约 15°C) 下搅拌三天。使用 15 重量%乙酸乙酯的己烷溶液,用二氧化硅快速层析,获得 25.2g (84% 理论收率) 无色的油,由 ¹H 和 ¹³C NMR 证实其为 2-(3-(丙-1-烯-2-基)苯基)丙基氨基甲酸 3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己酯。

[0080] 在配备有冷凝器、氮气入口与出口、机械搅拌器以及温度探针的多颈烧瓶中,将 2-(3-(丙-1-烯-2-基)苯基)丙基氨基甲酸 3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己酯 (6.7g,16mmole)、甲基丙烯酸 (1.2g,14mmole)、0.30g 十二硫醇、0.75g VAZO 67、和 100mL 2-丙醇混合。在室温下搅拌并且用氮气吹扫 / 鼓泡 30 分钟后,所有成分均溶解。将温度升至 70°C,并且在氮气氛下,在 70°C +/-5°C 保持 16 小时。反应混合物的气相色谱分析表明,剩余小于 5% 的单体。使反应混合物在两小时内冷却至室温,并且加入 200mL 去离子水。用氢氧化钠水溶液将 pH 调节至约 8.5。通过减压蒸发,除去 2-丙醇溶剂。加入额外的水,获得共约 200mL 的阴离子氟化聚合物水溶液。如实施例 1 所述,用该实施例 3 共聚物处理地毯,但是施用 10.8g 由 38.8g 实施例 3 共聚物和 61.2g 水构成的施用溶液。采用测试方法 1 和 2,测定处理过的地毯的拒水性和防污性。所得数据在表 2 中。

[0081] 表 2

[0082]

实施例	拒斥性	测得的	第 1 次辊筒染污	
	水	F(ppm)	δE	比未处理染污地毯更洁净的%
实施例 1	2	602	35.33	17%
实施例 2	2	325	36.85	14%
未处理的	0	14	42.77	0
实施例 3	0	Goal-500	15.52	16%
未处理的	0		18.50	0%

[0083] 表 2 中的数据表明,相对于未处理的地毯,本发明的实施例具有高度的防污性和最低等级的拒水性。