(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102037033 A
(43)申请公布日 2011.04.27

(21)申请号 200980118303.0

(22)申请日 2009.05.20

(30)优先权数据
12/154082 2008.05.20 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.11.19

(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2009/044580 2009.05.20

(87)PCT申请的公布数据
WO2009/143194 EN 2009.11.26

(71)申请人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州

(72)发明人 邱伟明 A·拉哈文皮莱 P·M·墨菲 J·L·N·S·弗拉特

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 孟慧岚 李连涛

(51)Int.Cl.
*C08F 220/24*(2006.01)
*C08F 220/56*(2006.01)
*C09D 133/16*(2006.01)
*C09D 133/26*(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 31 页

(54)发明名称

乙烯-四氟乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物

(57)摘要

本发明公开了共聚物组合物，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、或单体的混合物：$C_nF_{2n+1}(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_y(CH_2CH_2)_z]_m$-L-C(O)-C(R)=$CH_2$ (I)其中R为H、Cl、F或$CH_3$；L为O、S、NH、S-$(CH_2)_r$O、S-$(CH_2)_r$NH、OC(O)NH-$CH_2CH_2O$、NHC(O)NH$CH_2CH_2O$、S-$(CH_2)_r$OC(O)NH$CH_2CH_2O$、或S$(CH_2)_r$NHC(O)NH$CH_2CH_2O$；下标n为1至约6的整数；下标x为1至约6的整数；下标y、z和m各自独立地为1、2或3、或它们的混合；并且下标r为1至约10；并且其中所述碳氟-碳氢链段(式(I)，不包括L-C(O)-C(R)=$CH_2$)中的碳总数在约8至约22范围内，和(b)约5%至约80%的至少一种下列单体：(i)(甲基)丙烯酸烷基酯单体，所述单体具有约6至约18个碳的直链、支链或环状烷基；或(ii)式(II)的单体$(R^2)_2N$-$R^3$-O-C(O)-C(R)=$CH_2$ (II)其中R为H、Cl、F或$CH_3$；每个$R^2$独立地为$C_1$-$C_4$烷基；并且$R^3$为直链或支链的$C_1$-$C_4$二价亚烷基；并且其中氮被盐化约40-100%；或(iii)它们的混合物。

CN 102037033 A

1. 共聚物组合物，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、或单体的混合物：

$C_nF_{2n+1}(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_y(CH_2CH_2)_z]_m$-L-C(O)-C(R) ＝ $CH_2$ (I)

其中

R 为 H、Cl、F 或 $CH_3$，

L 为 O、S、NH、S-$(CH_2)_r$O、S-$(CH_2)_r$NH、OC(O)NH-$CH_2CH_2$O、NHC(O)NH$CH_2CH_2$O、S-$(CH_2)_r$OC(O)NH$CH_2CH_2$O、或 S$(CH_2)_r$NHC(O)NH$CH_2CH_2$O，

下标 n 为 1 至约 6 的整数，

下标 x 为 1 至约 6 的整数，

下标 y、z 和 m 各自独立地为 1、2 或 3、或它们的混合，

下标 r 为 1 至约 10，

并且其中碳氟 - 碳氢链段 ( 式 (I)，不包括 L-C(O)-C(R) ＝ $CH_2$) 中的碳总数在约 8 至约 22 的范围内，以及

(b) 约 5％至约 80％的至少一种下列单体：

(i)( 甲基 ) 丙烯酸烷基酯单体，所述单体具有约 6 至约 18 个碳的直链、支链或环状烷基；或

(ii) 式 (II) 的单体

$(R^2)_2N$-$R^3$-O-C(O)-C(R) ＝ $CH_2$ (II)

其中

R 为 H、Cl、F 或 $CH_3$，

每个 $R^2$ 独立地为 $C_1$-$C_4$ 烷基；并且

$R^3$ 为直链或支链的 $C_1$-$C_4$ 二价亚烷基；并且

其中所述氮被盐化约 40％至 100％；或

(iii) 它们的混合物。

2. 权利要求 1 的组合物，其中在式 (I) 中，L 为 O，x 为 2，y 和 z 各为 1，m 为 1 或 2，并且 n 为 4 或 6。

3. 权利要求 1 的组合物，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

(d) 约 0.5％至约 25％的至少一种选自下列的单体：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：

$R^4(OCH_2CH_2)_qO$-C(O)-C(R) ＝ $CH_2$

(III)

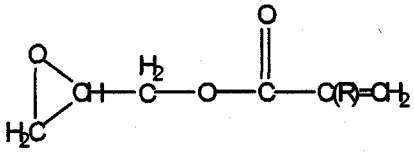
其中

q 为 2 至约 10；

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

R 为 H、Cl、F 或 $CH_3$；或

(e) 约 0.5％至约 10％的至少一种式 (IV) 的单体：



(IV)

其中

R 为 H、Cl、F 或 $CH_3$ ;或

(f) 它们的任何组合。

4. 处理基底以赋予拒水性、拒油性、防污性、防垢性、去污性和芯吸性的方法,所述方法包括使所述基底与权利要求 1 至 3 任一项的共聚物组合物接触。

5. 权利要求 4 的方法,其中在式 (I) 中,L 为 0,x 为 2,y 和 z 各自为 1,m 为 1 或 2,并且 n 为 4 或 6。

6. 权利要求 4 的方法,其中所述基底为 (a) 纤维质基底,其选自纺织物、织物、织物共混物、聚酰胺、聚酯、聚烯烃、斯潘德克斯弹性纤维、人造丝、棉、羊毛、丝、大麻、地毯、木材、纸材、皮革、以及它们的组合 ;(b) 非织造材料,其选自玻璃纤维、纸材、乙酸纤维素、硝酸纤维素、聚酰胺、聚酯、聚烯烃、聚乙烯、聚丙烯、以及它们的组合 ;或 (c) 多孔或无孔矿物的硬质表面基底,其选自玻璃、石材、砖石、混凝土、无釉瓷砖、砖块、多孔粘土、无釉混凝土、花岗石、石灰石、大理石、泥浆、灰泥、雕像、纪念碑、水磨石和石膏板。

7. 权利要求 4 的方法,其中在一种或多种下列试剂的存在下,使所述组合物与基底接触 :

A) 提供至少一种表面效果的试剂,所述表面效果选自免烫性、易烫性、收缩控制、无皱、耐久压熨、水分控制、柔软性、强度、防滑、防静电、防钩伤、防起球、拒污性、去污性、拒垢性、去垢性、拒水性、拒油性、气味控制、抗微生物和防晒,或

B) 表面活性剂、pH 调节剂、交联剂、润湿剂、封闭异氰酸酯、蜡增充剂、或烃增充剂,或

C) 它们的混合物。

8. 与权利要求 1 至 3 任一项中的组合物接触过的基底。

9. 权利要求 8 的基底,所述基底为 (a) 纤维质基底,其选自纺织物、织物、织物共混物、聚酰胺、聚酯、聚烯烃、斯潘德克斯弹性纤维、人造丝、棉、羊毛、丝、大麻、地毯、木材、纸材、皮革、以及它们的组合 ;(b) 非织造材料,其选自玻璃纤维、纸材、乙酸纤维素、硝酸纤维素、聚酰胺、聚酯、聚烯烃、聚乙烯、聚丙烯、以及它们的组合 ;或 (c) 多孔或无孔矿物的硬质表面基底,其选自玻璃、石材、砖石、混凝土、无釉瓷砖、砖块、多孔粘土、无釉混凝土、花岗石、石灰石、大理石、泥浆、灰泥、雕像、纪念碑、水磨石和石膏板。

# 乙烯 - 四氟乙烯 -（甲基）丙烯酸酯共聚物

## 发明领域

[0001] 本发明涉及可用于向基底赋予表面特性的包含氟化共聚物的组合物。所述共聚物衍生自单体的共聚作用，所述单体包括氟化（甲基）丙烯酸酯和其它共聚单体。

[0002] 发明背景

[0003] 已知有多种氟化组合物可用作处理剂以向基底提供表面效果。

[0004] 对于此类试剂，Honda 等人在“Macromolecules”(2005，38，5699-5705) 中提出，对于含有 8 个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 个或更少个碳的此类链而言，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。

[0005] 悬而未决的专利申请 US 2008/0202384A1（案卷编号 CH3097）公开了由具有 2 至 6 个碳原子的氟醇衍生的共聚物组合物，所述氟醇与偏二氟乙烯和乙烯连接基团连接，并且与未氟化的（甲基）丙烯酸烷基酯单体和 / 或某些氨基（甲基）丙烯酸酯共聚。

[0006] 消费者对这些产品的要求处于持续发展的状态，并且存在对高性价比、环境友好的新型化学中间体和产品的持续需要。具体地讲，需要向基底赋予显著表面效果的附加含氟化合物，其中一些高成本的碳氟部分已被成本更低并且氟效率更高的部分替代。本发明提供此类组合物。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明包括共聚物组合物，所述组合物包含以下重量百分比共聚的单体：

[0009] (a) 约 20％至约 95％的式 (I) 的单体、或单体的混合物：

[0010] $C_nF_{2n+1}(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_y(CH_2CH_2)_z]_m$-L-C(O)-C(R) = $CH_2$ (I)

[0011] 其中

[0012] R 为 H、Cl、F 或 $CH_3$；

[0013] L 为 O、S、NH、S-$(CH_2)_r$O、S-$(CH_2)_r$NH、OC(O)NH-$CH_2CH_2$O、NHC(O)NH$CH_2CH_2$O、S-$(CH_2)_r$OC(O)NH$CH_2CH_2$O、或 S$(CH_2)_r$NHC(O)NH$CH_2CH_2$O；

[0014] 下标 n 为 1 至约 6 的整数；下标 x 为 1 至约 6 的整数；下标 y、z 和 m 各自独立地为 1、2 或 3、或它们的混合；下标 r 为 1 至约 10；并且

[0015] 其中碳氟 - 碳氢链段（式 (I)，不包括 L-C(O)-C(R) = CH2) 中的碳总数在约 8 至约 22 的范围内，和

[0016] (b) 约 5％至约 80％的至少一种下列单体：

[0017] (i)（甲基）丙烯酸烷基酯单体，所述单体具有约 6 至约 18 个碳的直链、支链或环状烷基；或

[0018] (ii) 式 (II) 单体

[0019] $(R^2)_2N$-$R^3$-O-C(O)-C(R) = $CH_2$ (II)

[0020] 其中

[0021] R 为 H、Cl、F 或 $CH_3$，

[0022] 每个 $R^2$ 独立地为 $C_1$-$C_4$ 烷基；并且

[0023] $R^3$ 为直链或支链的 $C_1$-$C_4$ 二价亚烷基；并且

[0024] 其中氮被盐化约 40％至 100％ ;或

[0025] (iii) 它们的混合物。

[0026] 本发明还包括处理基底以赋予拒油性、拒水性、防污性、防垢性、芯吸性和去污性的方法,所述方法包括使所述基底与如上所公开的本发明共聚物组合物接触。

[0027] 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。

[0028] 发明详述

[0029] 本文中,所有商标均用大写字母标明。

[0030] 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。本文术语“氟化丙烯酸酯”和“氟化硫代丙烯酸酯”是指式 (I) 的化合物,其中除非另外特别定义,R 选自 H、Cl、F 和 $CH_3$。

[0031] 本发明包括向其处理过的基底赋予显著拒水性、拒油性、防污性、防垢性、去污性和芯吸性的共聚物组合物,其中所述共聚物包含具有 1 至 6 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),和至少一种如上所定义的组分 (b)(i)、(b)(ii),或它们的混合物。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。

[0032] 在包括方法、组合物和基底在内的本发明所有实施方案中,优选的共聚物包含上述式 (I) 的单体,其中 R 为 H 或 $CH_3$,L 为 O,下标 n 为 2 至 4 的整数,下标 x 为 2,下标 y、z 和 m 各自独立地为 1 或 2、或它们的混合。更优选的是包含式 (I) 的单体的共聚物,其中下标 n 为 2 至 3 的整数,并且下标 y、z 和 m 为 1,并且甚至更优选的是其中 n 为 2 的情况。

[0033] 本发明的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 :包含约 20％至约 95％,并且优选约 40％至约 95％的如上定义的式 (I) 的单体或单体混合物的组分 (a),和包含约 5％至约 80％,并且优选约 5％至约 60％的一种或多种 (甲基) 丙烯酸烷基酯单体组分的组分 (b)(i),所述 (甲基) 丙烯酸烷基酯单体组分含有具有约 6 至约 18 个碳的直链、支链或环状烷基。更优选地,所述共聚物组合物包含按重量计约 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按重量计优选介于约 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。

[0034] 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％的一种或多种如上定义的式 (II) 的单体。优选地,组分 (a) 的含量按重量计为约 50％至约 85％,并且组分 (b)(ii) 的含量按重量计为约 10％至约 40％。优选的式 (II) 的单体包括 (甲基) 丙烯酸 2-(N, N- 二甲基氨基) 乙酯,和 (甲基) 丙烯酸 3-(N, N- 二甲基氨基) 丙酯。

[0035] 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的。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。

[0036] 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 ) 丙烯酸烷基酯单体与 (b)(ii) 式 (II) 的单体的混合物,每种单体如上所定义。

[0037] 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 :

[0038] (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

[0039] (d) 约 0.5％至约 25％的至少一种选自下列的单体 :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、2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基 -1- 丙磺酸 (AMPS)、以及式 (III) 的化合物 :

[0040] $R^4(OCH_2CH_2)_qO-C(O)-C(R) = CH_2$ (III)

[0041] 其中

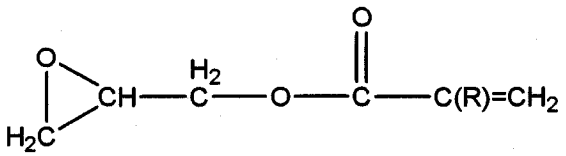
[0042] q 为 2 至约 10 ;

[0043] $R^4$ 为 H、$C_1$-$C_4$ 烷基、或 $CH_2 = C(R)C(O)-O-$ ;并且

[0044] R 为 H、Cl、F 或 $CH_3$ ;或

[0045] (e) 约 0.5％至约 10％的至少一种式 (IV) 的单体

[0046]



(IV)

[0047] 其中

[0048] R 为 H、Cl、F 或 $CH_3$ ;或

[0049] (f) (c)、(d) 和 (e) 的任何组合。

[0050] 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) 共聚。

[0051] 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)，并且最优选地单体 (c) 是偏二氯乙烯、氯乙烯、或它们的混合物。

[0052] 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％的一种或多种选自下列的单体：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、以及如上定义的式 (III) 的化合物。在前述中，最优选 (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、和式 (III) 的化合物，其中 q 为 4 至 10，并且 $R^4$ 为氢。优选地，组分 (d) 包含按重量计约 3％至约 10％的共聚物制剂。

[0053] 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) 的优选表达适用于本实施方案中。

[0054] 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，任选的如上所定义的组分 (c)；并且还包含组分 (e)，所述组分 (e) 为约 0.5％至约 10％的一种或多种如上定义的式 (IV) 的单体。优选地，组分 (e) 的含量按所述共聚物制剂的重量计为约 0.5％至约 3％。

[0055] 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) 的含量为 5％，单体 (d) 的含量为 18％，并且单体 (e) 的含量为 7％，则选择单体 (a) 和单体 (b) 的量，以总计达 [100％ -(5％ +18％ +7％)] ＝ 70％，使得单体 (a) 与 (b) 与 (c) 与 (d) 与 (e) 的总和等于 100％。

[0056] 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℃以在所加入的自由基引发剂的存在下实现聚合。适宜的引发剂是用于引发烯键式不饱和化合物聚合反应的任何通常已知的试剂。此类常用引发剂包括 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 重量％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。

[0057] 用于此聚合反应中的表面活性剂是通常用于制备水乳液的那些阳离子、阴离子、非离子和两性表面活性剂中的任何表面活性剂。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。适宜阳离子表面活性剂的优选实例是乙氧基化烷基铵盐 (例如 18- 碳烷基胺与 15 摩尔环氧乙烷) 的氯化物盐，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，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、硫酸氢烷基酯和它们的盐、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。尤其优选烷基硫酸钠盐，其中烷基具有平均约 12 个碳，如得自 Witco Corporation(Greenwich，CT) 的 Supralate WAQE 表面活性剂。

[0058] 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来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。

[0059] 用于形成本发明组合物的式 (I) 的氟化丙烯酸酯和氟化硫代丙烯酸酯通过采用如美国专利 3,282,905 和欧洲专利 1632542 A1 中所述的方法，由相应的氟化醇和氟化硫醇与丙烯酸、甲基丙烯酸、2- 氯丙烯酸或 2- 氟丙烯酸的酯化反应制得。作为另外一种选择，根据美国专利 3,890,376 中公开的方法，式 (I) 的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯可由相应的硝酸酯制得。式 (II) 的 ( 甲基 ) 丙烯酸烷基酯和氨基 ( 甲基 ) 丙烯酸酯可从 Aldrich Chemical Company(Milwaukee，WI) 商购获得。

[0060] 可用于形成式 (I) 氟化丙烯酸酯的氟化醇和硫醇包括具有式 (V) 的结构的那些：

[0061] $C_nF_{2n+1}(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_y(CH_2CH_2)_z]_m$-XH (V)

[0062] 其中

[0063] X 为 O 或 S；

[0064] 下标 n 为 1 至约 6 的整数；下标 x 为 1 至约 6 的整数；下标 y、z 和 m 各自独立地为 1、2 或 3、或它们的混合；并且

[0065] 其中式 (V) 中碳氟 - 碳氢链段中的碳总数在约 8 至约 22 的范围内。

[0066] 式 $C_nF_{2n+1}(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_y(CH_2CH_2)_z]_m$OH，( 其中 m、n、x、y 和 z 如上定义 ) 醇可采用发烟硫酸处理并且水解，由低聚物碘化物制得。我们发现，在 60℃下与发烟硫酸 (15％ $SO_3$) 反应 1.5 小时，然后使用冰冷的稀 $K_2SO_3$ 溶液水解，接着在 100℃下加热 30 分钟，获得满意的结果，但是也可使用其它反应条件。在冷却至环境室温后，固体沉淀出来。接着将液体滗析出来，并且将固体溶解于醚中，并且用 NaCl 饱和的水洗涤，在无水 $Na_2SO_4$ 上干燥，并且浓缩和真空干燥。可采用其它常规纯化方法。

[0067] 作为另外一种选择，所述醇可通过将低聚物碘化物与 N- 甲基甲酰胺一起加热至 150℃并且保持 19 小时来制得。用水洗涤反应混合物获得残留物。使此残留物与乙醇和浓

盐酸的混合物温和回流（在 85℃浴温下）2.5 小时。用水洗涤反应混合物，用二氯甲烷稀释，并且在硫酸钠上干燥。将二氯甲烷溶液浓缩并且减压蒸馏，获得所述醇。任选使用 N，N- 二甲基甲酰胺替代 N- 甲基甲酰胺。也可使用其它纯化方法。

[0068] 式 (V) 硫醇可根据“J.Fluorine Chemistry”104,2,173-183, (2000) 中所述的方法，通过使用多种试剂处理，由低聚物碘化物获得。一个实例是低聚物碘化物与硫代乙酸钠反应，然后用氢氧化钠水解。作为另外一种选择，式 (V) 的硫醇可根据文献方法 (Rondestvedt, C.S., Jr. ;Thayer, G.L., Jr.,“J.Org.Chem.”,1977,42,2680)，通过与硫脲反应，然后将硫脲盐水解制得。使低聚物碘化物与硫脲在乙醇中回流 36h，并且使用氢氧化钠水解，获得相应的低聚物硫醇。

[0069] 这些式 (V) 醇和硫醇衍生自低聚物碘化物。所述碘化物可通过氟代烷基碘化物与四氟乙烯和乙烯的混合物低聚制得氟化的低聚乙烯 - 四氟乙烯碘化物来生成。此低聚反应和随后反应的产物包含于组合物中，由下式描述：

[0070] $C_nF_{2n+1}(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_y(CH_2CH_2)_z]_mG$, (VI)

[0071] 其中

[0072] G 为碘 (I) ;羟基 (OH) ;丙烯酸酯 ($OC(O)CH=CH_2$) ;甲基丙烯酸酯 ($OC(O)CCH_3=CH_2$) ;氯代丙烯酸酯 ($OC(O)CCl=CH_2$) ;胺 ($NR_1H$) ;叠氮 ($N_3$) ;异氰酸酯 (NCO) ;硫醇或硫醇衍生物 SQ，其中 Q = H、烷基、$(CH_2)_rOH$、或 $(CH_2)_rNH_2$、$(CH_2)_rOC(O)C(Me)=CH_2$、$(CH_2)_rNHC(O)C(Me)=CH_2$、$(CH_2)_rNHC(O)NHCH_2CH_2O$、或 $(CH_2)_rOC(O)NHCH_2CH_2O$ ;硫氰酸酯 (SCN) ;羧酸 (COOH) ;磺酸 ($SO_3H$) ;丙烯酰胺 ($NHCOCH=CH_2$) ;甲基丙烯酰胺 ($NHCOC(CH_3)=CH_2$) ;或氨基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯基团 [$OC(O)NHCH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$] 和 [$OC(O)NHCH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$] ;

[0073] 下标 n 为 1 至约 6，优选约 2 至约 4，并且最优选 2 ;下标 x 为 1 至约 6，优选 1 或 2，最优选 2 ;下标 y、z 和 m 各自为 1、2 或 3、或它们的组合 ;优选地，y 和 z 各自为 1，并且 m 为 1 或 2 ;下标 r 为 1 至约 10，并且碳氟 - 碳氢链（式 VI，不包括 G) 中的碳总数在约 8 至约 22 的范围内。

[0074] 优选的式 (VI) 实施方案包括 1,1,2,2,5,5,6,6- 八氢全氟 -1-G- 辛烷、或 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10- 十二氢全氟 -1-G- 癸烷、或它们的混合物，其中 G 如上所定义。

[0075] 此低聚反应的初级产物为密切相关的低聚物的混合物。除了主要的所得低聚物以外，还存在具有略长或略短链长的其它低聚物，这是此类反应的特性。还存在其中乙烯和四氟乙烯不交替而是偏离预期交替序列的小部分低聚物。上式 (IV) 旨在不仅包括得自低聚反应的低聚物原混合物及其醇、(甲基）丙烯酸酯和硫代丙烯酸酯衍生物，而且还包括这些混合物的纯形式或部分纯形式，以及每种混合物中的单独组分。

[0076] 如果需要，此混合物中的主要化合物可根据溶解度、熔点、蒸汽压和其它特征的差异而分离成单独的组分。例如，已发现，此类组分在乙腈和四氢呋喃中的相对溶解度可用于此纯化方法中，如下文实例所示。还可使用易于由本领域技术人员确定的其它溶剂和方法。除了最简单的纯化方法以外的任何事物均可能是不必要的花费。当转化成最终得到的衍生产物时，期望所有这些低聚物均显示出与主要低聚物相类似的特性，并且是最终产物的可用添加物。

[0077] 可用作此反应调聚剂的氟代烷基碘化物包括 $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2I$、$C_nF_{2n+1}CH_2I$、和 $C_nF_{2n+1}I$，

其中 n 为 1 至 6 的整数。n 优选为 2 至 4；更优选为 2。最优选的氟代烷基碘化物是全氟乙基碘乙烷。

[0078] 式 $C_nF_{2n+1}(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_y(CH_2CH_2)_z]_mI$，碘化物（其中 m、n、x、y 和 z 如上所述）优选使用乙烯和四氟乙烯的混合物，通过 $C_nF_{2n+1}C_2H_4I$、$C_nF_{2n+1}CH_2I$、或 $C_nF_{2n+1}I$ 的低聚反应制得。所述反应可在室温至 150℃的任何温度下，使用适宜的自由基引发剂来实施，优选在 40℃至 100℃的温度下，使用在此范围内具有 10 小时半衰期的引发剂来实施。可采用原料的进料比率来控制反应的转化率，所述比率即 $C_nF_{2n+1}C_2H_4I$、$C_nF_{2n+1}CH_2I$、或 $C_nF_{2n+1}I$ 的摩尔数与乙烯和四氟乙烯的加和摩尔数的比率。此摩尔比为约 1 ： 3 至约 20 ： 1。乙烯与四氟乙烯的摩尔比为约 1 ： 10 至约 10 ： 1，优选约 3 ： 7 至约 7 ： 3，更优选约 4 ： 6 至约 6 ： 4。

[0079] 本发明还包括处理基底以赋予拒油性、拒水性、防污性、防垢性、去污性和芯吸性的方法，所述方法包括使所述基底与如上定义的本发明共聚物组合物接触。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、零售商场所、或者在安装和使用前、或者在消费者所在的场所来施用所述组合物。

[0080] 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。

[0081] 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、蘸取工艺、发泡、液体注射、以及浇铸。任选地，可应用一个以上的涂层，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。就半多孔基底（例如石灰石）而言，施用到基底上时的覆盖百分比为约 100g 施用溶液每平方米 ($g/m^2$)，而就多孔基底（例如 Saltillo）而言，所述覆盖百分比为约 200g/$m^2$。优选地，所述施用导致约 0.1g/$m^2$ 约 2.0g/$m^2$ 的固体被施用到所述表面上。

[0082] 一般通过喷雾、浸渍、浸轧、或其它熟知的方法，将本发明的组合物以水乳液、分散体或溶液的形式施用到纤维质基底上，如非织造材料、织物和地毯。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 5g/L 至约 100g/L，优选约 10g/L 至约 50g/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℃至 190℃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，但是某些商业设备可在这些范围以外的条件下运作。

[0083] 可使本发明的组合物自身或者与一种或多种其它整理剂或一种或多种表面处理剂的组合与所述基底接触。本发明的组合物还任选包含附加组分如处理剂或整理剂以获得附加的表面效果，如免烫性、易烫性、收缩控制、无皱性、耐久压熨、水分控制、柔软性、强度、防滑、防静电、防钩伤、防起球、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、防晒、以及类似的效果。尤其就纤维质的基底而言，当处理纺织物诸如合成织物或棉织物时，可使用润湿剂，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，可使用无皱树脂，诸如得自 Omnova

Solutions(Chester, SC) 的 PERMAFRESH EFC。

[0084] 还可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、蜡增充剂、以及本领域的技术人员已知的其他添加剂。适宜的表面活性剂包括阴离子、阳离子和非离子表面活性剂。优选阴离子表面活性剂，如以商品名 DUPONOL WAQE 得自 Witco Corporation(Greenwich, CT) 的月桂基磺酸钠。此类整理剂或试剂的实例包括加工助剂、发泡剂、润滑剂、防污剂等等。

[0085] 任选可将封闭异氰酸酯加入到本发明的氟化聚合物中（即作为共混的异氰酸酯）以进一步提高耐久性。适宜的封闭异氰酸酯的实例是得自 Ciba Specialty Chemicals(High Point, NJ) 的 HYDROPHOBAL HYDROPHOBOL XAN。其他可商购获得的封闭异氰酸酯也适用于本文中。当以共混的异氰酸酯形式加入时，可加入的量至多为约 20 重量%。未氟化增量剂组合物可任选包含于本申请组合物中以获得某些有益效果的组合。此类增量剂组合物的实例公开于美国专利 7,344,758 中。

[0086] 本发明还包括已接触如上所述的本发明的组合物的基底。可用于本发明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。

[0087] 硬质表面基底包括多孔的和无孔的矿物表面，例如玻璃、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、砖块、瓷砖、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）。

[0088] 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（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 中所述的），所有此类非织造材料均为 E.I.du Pont de Nemours and Company(Wilmington, DE) 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；非织造玻璃纤维介质，其是本领域已知的，并且描述于美国专利 3,338,825、美国专利 3,253,978 以及它们引用的参考文献中；和 KOLON（纺粘聚酯，Korea Vilene(Seoul, South Korea) 的商标注册产品）。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。

[0089] 用于实践本发明的优选纤维质基底包括一种或多种选自下列的材料：棉、人造丝、丝绸、羊毛、大麻、聚酯、斯潘德克斯弹性纤维、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。

[0090] 本发明的组合物和方法可用于向经处理的基底提供一种或多种耐久的拒水性、拒油性、防污性、去污性和芯吸性。本发明的组合物能够使用包含 6 个或更少氟化碳原子的短链全氟烷基以提高保护所处理表面方面的氟效率。本发明还能够使用具有最小环境影响的共聚物。

[0091] 材料、施用方法和测试方法

[0092] 在本文实施例中使用下列材料、向基底施用共聚物的方法、以及测试方法。

[0093] 施用到基底上的方法

[0094] 纺织织物 (A)：用包含约 2 克 / 升 ALKANOL 6112（得自 E. I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington, DE) 的去离子水稀释本发明氟化（甲基）丙烯酸酯聚合物乳液以形成处理浴液，所述浴液用于在浸轧和干燥后织物上获得按重量计的目标氟含量。在浸轧应用中，将处理浴液施用到织物上，其中使织物在约 2 秒内通过包含水和处理化合物的水槽，并且在具有施压的两辊之间通过，以获得每 100 克纺织织物介于约 60 至 150 克的浴液。在约 160℃温度下干燥所述织物，并且在此温度下保持 3 分钟。

[0095] 纺织织物 (B)：采用下列方法，用本发明的氟化（甲基）丙烯酸酯溶液处理纺织织物。在四氢呋喃中制备共聚物溶液以包含 2000mg/kg 的氟。通过将所述共聚物溶液吸移到基底上至饱和，将所述溶液施用到织物基底上。施用后，使基底风干，并且在约 150℃下固化约 2 分钟。使基底冷却至室温，之后实施拒油性和拒水性测定。

[0096] 非织造织物：采用浸轧浸渍方法，用包含本发明氟化（甲基）丙烯酸酯聚合物乳液的浴液制剂处理所述非织造织物以在浸轧和干燥后的织物上获得按重量计的目标氟含量，所述乳液用包含约 2 克 / 升的 ALKANOL 6112（得自 E. I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington, DE)）的去离子水稀释。非织造织物的湿吸收百分比介于约 80％至 110％之间。在施用所述分散体后，将处理过的非织造织物在烘箱中干燥并且固化直至织物达到 250 ℉ (120℃)，并且在该温度下保持 3 分钟。在测试之前，根据 ASTM D1776 将处理过的织物最少调理 4 小时。

[0097] 地毯：采用得自 WB Bottle Supply Co., Inc.(Milwaukee, WI) 的触发式喷雾器，用 10g 水润湿 784$cm^2$ 的地毯样本（约 28 厘米平方或 11 英寸平方）。然后采用触发式喷雾器，用 22g 本发明氟化（甲基）丙烯酸酯聚合物乳液混合物和 100g 水，或按地毯表面重量计约 25％的湿吸收，喷雾所述地毯样本。以每克地毯纤维绒中的氟微克数表示的目标氟含量限定了本发明氟化（甲基）丙烯酸酯聚合物乳液在施用到地毯上的含水混合物喷剂中的浓度。用小滚筒 (7cm 宽）碾压地毯表面毛绒以机械地使部分氟化的聚氨酯聚合物分散体涂层铺展在整个地毯毛绒上。将地毯样本在 65℃烘箱中干燥 20 分钟，然后放入到 150℃的第二个烘箱中，并且固化 3 分钟。在进行任何评定之前，使地毯冷却并且在约 22℃和 75％相对湿度下调整至少 4 小时。

[0098] 瓷砖：清洗 12 平方英寸 (30.5$cm^2$) 的正方形 Saltillo 瓷砖样本 (Euro Beige) 以

去除任何灰尘或污垢，并且通常使其彻底干燥至少 24 小时。通过使本发明的氟化（甲基）丙烯酸酯聚合物与乙酸丁酯混合以提供约 0.8 重量％的氟浓度来制备溶液。使用 1/2 英寸 (1.3cm) 的漆刷将所述溶液施用到每种基底样本表面上以达到 200 克共聚物每平方米瓷砖。然后使所述表面在约 20C 至 25C 的环境温度下干燥过夜。

[0099] 皮革：将本发明的氟化甲基丙烯酸酯共聚物溶解于约 1 ： 1 重量比的乙酸丁酯和庚烷混合物中以获得 0.4 重量％氟的溶液。将 2 克溶液喷雾施用到 4”×4”(10 厘米平方）的鞣制牛皮革样本上，并且在环境条件下干燥 24 小时。

[0100] 纸材：将吸液纸浸没于本发明氟化（甲基）丙烯酸酯聚合物乳液与水的溶液中，然后从挤压辊之间通过以达到约 150 重量％的湿吸收，然后干燥 / 固化，直至纸材持续 90 秒达到至少 150℃的温度，接着冷却至室温过夜。以每克纸材中的氟微克数表示的目标氟含量限定了本发明氟化（甲基）丙烯酸酯聚合物乳液在含水浸轧浴混合物中的浓度。

[0101] 测试方法

[0102] 测试方法 1- 织物的芯吸释放测试

[0103] 为进行芯吸测试，在材料不同区域上，将 5 滴去离子水滴在织物样本上。测量完全吸收到织物中所花费的时间（以秒为单位）。如果液滴在 180 秒内未被吸收，则将值记录为 180+。芯吸时间是亲水性或疏水性的表征。芯吸时间短表明亲水性高，而芯吸时间长则表明疏水性高。

[0104] 测试方法 2- 织物的去污性测试

[0105] 根据 AATCC 测试方法 130-1995 进行去污性测试。在一片吸墨纸上，将 5 滴矿物油或玉米油滴在每种织物样本中央处。将一片玻璃纸（称量纸）放置在滴点上方，并且在所述纸上方放置五磅砝码。60 秒后，移去砝码和玻璃纸。围绕所述油点标记四个红点。将织物样本放置在具有以下设定的 Kenmore 洗衣机中：大负载，温水 (100 ℉，38℃）/ 冷水，漂洗一次，超净（设置 12) 和正常速度（快 / 慢）。将 100g AATCC WOB 洗涤剂和 4lb 包括压载物在内的材料加入到洗衣机中。洗涤后，使织物样本在设定为高的 Kenmore 烘干机中放置 45 分钟。根据去污仿样等级 1 至 5 评定织物样本，所述等级 1 至 5 分别等同于与标准污渍 1 至 5 相当的污渍。等级 5 代表污渍完全去除（最佳），而等级 1 代表污渍基本上没有去除（差）。

[0106] 测试方法 3- 拒水性测试

[0107] 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信息包中说明的杜邦技术实验室方法，测定基底（纺织织物、皮革、地毯等）的拒水性。所述测试确定基底对于含水液体润湿作用的抵抗性。将不同表面张力的水醇混合物的液滴置于基底上，在视觉上确定表面润湿的程度。

[0108] 拒水性测试液体的组成示于表 1 中。

[0109] 表 1

[0110]

| 拒水性等级 | 组成，体积% | 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 |

[0111] 将三滴测试液体 1 置于基底上。10 秒后，通过使用真空抽吸移除液滴。如果没有观察到液体渗透或部分吸收（基底上更深的湿斑外观），则用测试液体 2 重复测试。用测试液体 3 以及编号逐渐增高的测试液体重复测试，直至观察到液体渗透（基底上更深的湿斑外观）。测试结果是不会渗入基底的测试液体的最高编号。值越高表明则拒水性越大。

[0112] 测试方法 4- 拒油性测试

[0113] 使用 AATCC 标准测试方法 No. 118 的变型，如下实施基底（纺织织物、皮革、地毯等）拒油性的测试。使基底在 23℃ +20％相对湿度以及 65℃ +10％相对湿度下，保持最少 2 小时。然后将下表 2 中指定的一系列有机液体滴加到所述基底上。从编号最小的测试液体（拒斥等级数 1）开始，将一滴（约 5mm 直径或 0.05mL 体积）液体放置在间距至少 5mm 的三个位置的每一个上。观测液滴 30 秒。如果这段时间结束时，三滴液体中的两滴仍呈液滴周围没有芯吸的球形，则将三滴下一最高编号的液体置于邻近位置，同样观察 30 秒。将所述过程持续进行，直至一种测试液体出现三滴液体中的两滴无法保持球形至半球形或发生润湿或芯吸的情况。

[0114] 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。值越高表明拒油性越大。

[0115] 表 2- 拒油性测试液体

[0116]

| 拒油性等级 | 测试溶液 |
|---|---|
| 1 | NUJOL 纯矿物油 |
| 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 |

[0117] 注释：NUJOL 是 Plough，Inc. 的矿物油商标，所述矿物油在 38℃下具有 360/390 的赛氏粘度，并且在 15℃下具有 0.880/0.900 的比重。

[0118] 测试方法 5- 加速地毯染污测试

[0119] 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。如 AATCC 测试方法 123-2000 第 8 章节中所述制备合成污垢。如下所述制备涂覆污垢的小珠。将 3g 合成污垢和 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 Company(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。

[0120] 如下制备塞入到转筒内的地毯样本。所用的地毯材料是染成浅黄色并且得自 Invista Laboratories(Dalton，GA) 的 28oz/yd$^2$(0.95kg/m$^2$) 的商用栽绒圈绒。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筒式研磨机中，使绒头面朝转筒中心。用刚性线材将地毯固定在筒式研磨机中。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。将筒式研磨机盖关闭并且用管道胶带密封。使转筒以 105rpm 的速率在辊上运行 21/2 分钟。使辊停下来，并且将筒式研磨机的方向反转。使转筒以 105rpm 速率在辊上再运行 2 1/2 分钟。取出地毯样本并且均匀地施加真空以移除多余的污垢。弃去污垢包覆的小珠。测定测试物和对照物与原来未染污地毯相比的染污地毯 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。每个测试件的对照地毯具有与所述测试件相同的颜色和构造。对照地毯没有用任何含氟化合物处理。地毯上的表面效果，包括防污性和 / 或去垢性，均以阻隔污垢百分比来测定。由下列计算，计算辊筒染污后的阻隔污垢百分比，以“与未处理染污地毯相比的洁净度％”表示。

[0121]

$$\text{与未处理染污地毯相比的洁净度\%} =$$

[0122]

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

[0123] 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优异。

[0124] 测试方法 6- 纺织物的洗涤耐久性

[0125] 根据纺织物测试国际标准洗涤程序，将纺织织物洗涤。

[0126] 将织物样本加载到具有压载物的水平式转筒前加载型（类型 A，WASICATOR Fom71MP-Lab）自动洗衣机中，以提供共 4lb 的干载物。加入商业洗涤剂（AATCC 1993 标准参照洗涤剂 WOB），并且洗衣机程序化设置为：高水位，使用温水（105℉，41℃），正常洗涤循环 15 分钟，之后漂洗两次，每次 13 分钟，接着甩干 2 分钟。将样本和压载物洗涤指定次数（5HW 洗涤 5 次，20HW 洗涤 20 次等）。洗涤后，将样本放置到 Kenmore 牌烘干机中，在高温设置下烘干 45 分钟。在指定次数的洗涤循环后，如前所述重复拒斥性或去污性测试。

[0127] 测试方法 7- 水的渗透性（喷雾冲击测试）

[0128] 采用非织造织物 80.3-92 水渗透性的 INDA 标准测试方法（喷雾冲击测试），测定非织造织物的水渗透性。此方法测定非织造织物对由冲击引起的水渗透作用的抗性，并且可用于预测非织造织物大概的雨水抗渗透性。将所述非织造织物用作防护屏障，覆盖在一片预称量过的吸收型吸墨纸（符合美国联邦规范 NNN-P-035，得自 AATCC，Research Triangle Park，NC 27709）上。将指定体积的去离子水（500mL，27+/-1℃）通过喷雾嘴重力施加在呈 45 度倾斜的样本上，所述样本中心位于喷雾嘴下方 24 英寸（60.7cm）处。喷雾处理前后的非织造织物重量差是通过非织造织物屏障的水量量度。差值越大，透过的水越多；即织物排斥的水越少。因此，值越小表明对水喷雾的屏障作用越好，并且拒水性越好。

[0129] 测试方法 8- 瓷砖上防污性的测定

[0130] 将下列污渍放置在瓷砖表面上以形成直径约 1 英寸（2.5cm）的污渍，并且污渍相距至少 1 英寸（2.5cm）：1）培根油，2）色拉味调料，3）番茄酱，4）柠檬汁，5）芥花籽油，和 6）马达油。24 小时后，将污渍从瓷砖表面上吸去或轻轻地擦去。用水和 1％的肥皂液冲洗瓷砖表面，并且使用刚性毛刷将瓷砖来回擦刷 10 个循环。然后用水冲洗瓷砖，并且在评级之前将其干燥 24 小时。根据如下所示的 0 至 4 的标度，视觉评定清洁后残留在瓷砖表面上的污渍：0 ＝无污渍；1 ＝非常轻微的污渍；2 ＝轻微的污渍；3 ＝中度污渍；以及 4 ＝大量污渍。污渍等级越低表明防污性越好，零表明防护性最佳，即不存在污渍。

[0131] 测试方法 9- 纸材的拒油性

[0132] 根据 TAPPI 557 方法，使用试剂盒测试中具有不同蓖麻油、甲苯和正庚烷浓度的 16 种溶液来测定纸材的拒油性。所述溶液按各种拒油处理等级区分，因此可用于赋予相应的试剂盒测试值，所述值基本上是表面张力的函数，从溶液 1 的 34.5 达因 / 厘米变化至溶液 12 的 22 达因 / 厘米，变化至溶液 16 的 20.3 达因 / 厘米。动物或植物脂肪具有不低于 24 达因 / 厘米的表面张力，这对应于约 7 的试剂盒测试值。通过下列方法，向纸材赋予试剂盒测试值。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 22mm(8.4 英寸）的高度落到其上。使液滴与纸材接触 15 秒，然后用干净的吸墨纸除去，并且检查液滴下的纸材表面。如果液滴下的纸材表面不显示暗色，例如没有观察到晕圈，则使用具有更小表面张力（即更高的试剂盒测试值）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。

[0133] 测试方法 10- 纺织织物上的拒喷雾性

[0134] 通过采用喷雾测试方法，可进一步测定拒水性。根据如下实施的 AATCC 标准测试方法 No. 22-1996，测定处理过的织物样本的拒水性。将使用如前所述的聚合物含水分散体处理过的织物样本在 23℃ +20％湿度以及 65℃ +10％相对湿度下调节至少 2 小时。将织物样本牢固地固定在塑料 / 金属绷圈上，使得织物无褶皱。将绷圈放置在测试台上，使得织物面向上。然后将 80+-2 ℉ (27+-1℃ ) 的 250mL 水倒入到测试漏斗中，使水喷雾到织物表面上。水流过漏斗时，将绷圈倚靠固体物体边缘敲击，同时织物面向上，旋转 180 度，并且再次敲击。将有斑点或润湿的表面与可见于 AATCC 技术手册中的 AATCC 标准比对。表面润湿度越大，数值越低，并且排斥性越差。100 代表不润湿，90 代表轻微润湿 ( 三个小点 )，80 代表由喷雾点处若干个 (10 个 ) 点示出的润湿，70 代表织物上表面部分润湿，50 代表织物整个上表面润湿，0 代表织物下表面和上表面完全润湿。数值越高，表明拒水性越大。

[0135] 测试方法 11- 接触角测量

[0136] 将 1 重量％聚合物的四氢呋喃溶液浸涂到 MYLAR 聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜 (DuPont Teijin Films，Hopewell，VA 23860) 上。然后使所述薄膜风干或真空干燥 24h，然后测定接触角。使用角度计实施接触角 (CA) 测定，以确定水和十六烷在表面上的接触角。使用采用 DROPimage 标准软件并且配备具有 250 微升注射器的自动分配体系的 Ramé-Hart 200 型标准自动角度计，所述角度计具有带照明的标本台组合件。角度计相机通过接口与计算机相连，并且这使得液滴能够在计算机屏幕上被看到。使用软件，在计算机屏幕上独立调节水平轴线和正交线。在进行接触角测量之前，将样本放置在样本台上，并且调节垂直的游标尺以使接目镜的水平线 ( 轴 ) 与样本水平面重合对齐，并且相对于接目镜定位样本台的水平位置，以在样本界面上看到测试流体液滴界面区域的一侧。为测定测试流体在样本上的接触角，使用 30 微升的吸移管尖头和自动分配体系转移校准量的测试流体，将大约一滴测试流体分配到样本上。对于水的测量，采用去离子水，而对于油的测量，适宜采用十六烷。在 200 型情况下，在经由样本台调节使样本水平后，经由软件调节水平线和正交线，并且计算机根据模拟液滴外观来计算接触角。初始接触角是将测试流体分配到样本表面上之后立即测得的角度。高于 30 度的初始接触角是有效拒水性和拒油性的标志。接触角可在液滴已滴加到表面上之后测定 ( 前进接触角，“Adv CA”)，或在液滴已从表面上部分吸取后测定 ( 后退接触角，“Rec CA”)。

[0137] 材料

[0138] 1) 纺织织物 ( 棉、聚酯、尼龙 ) 购自 Textile Innovators Corporation(100 Forest Street，Windsor，NC 27983)。

[0139] 2)SONTARA 聚酯 - 纤维质非织造织物 (74g/$m^2$) 购自 DuPont(Nashville，TN)。

[0140] 3)12 英寸平方 (30.5$cm^2$) 的无釉 Saltillo( 即晒干的墨西哥粘土 ) 瓷砖购自 Tile Market(Delaware，Wilmington，DE)。

[0141] 4) 商用地毯为染成浅黄色的 28oz./$yd^2$(0.95kg/$m^2$) 栽绒圈绒地毯，由绞合的 SUPERBA 热固化 1410 Invista 纤维制得，得自 Invista Laboratories(Dalton，GA)。

[0142] 5) 鞣制牛皮革购自 Seidel Tanning Corporation(Milwaukee，WI)。

[0143] 6) 吸液纸 (30 磅 /3000 平方英尺，或 15 千克 /288 平方米 ) 由 WesternMichigan University 纸材实验室 (Kalamazoo，MI) 制得。

[0144] 化学品

[0145]

| 描述符 | 类名/结构 | 来源 |
|---|---|---|
| AMPS | 2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸， | Sigma-Aldrich（Milwaukee，WI） |
| GMA | 甲基丙烯酸缩水甘油酯 | Sigma-Aldrich（Milwaukee，WI） |
| HEMA | 甲基丙烯酸-2-羟乙酯（98%） | Sigma-Aldrich（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） |
| VDC | 偏二氯乙烯 | Sigma-Aldrich（Milwaukee，WI） |
| | | |
| DPG | 双丙二醇 | Sigma-Aldrich（Milwaukee，WI） |
| 2EHMA | 甲基丙烯酸2-乙基己酯 | Sigma-Aldrich（Milwaukee，WI） |
| STY | 苯乙烯 | Sigma-Aldrich（Milwaukee，WI） |
| EGDMA | 二（甲基丙烯酸）乙二醇酯 | Sigma-Aldrich（Milwaukee，WI） |
| StMA | 甲基丙烯酸硬脂基酯 | Sigma-Aldrich（Milwaukee，WI） |
| BLEMMER 350 | 聚（乙二醇）-350一甲基丙烯酸酯 | NOF-America（White Plains，NY） |
| HG | 己二醇 | Sigma-Aldrich（Milwaukee，WI） |
| DDM | 十二硫醇 | Sigma-Aldrich（Milwaukee，WI） |
| MAM | N-羟甲基丙烯酰胺（48重量%的水溶液） | Sigma-Aldrich（Milwaukee，WI） |
| ETHOQUAD 18-25 | 十八烷基甲基[聚氧乙烯(15)]氯化铵 | Akzo-Nobel（Chicago，IL） |
| BuOAc | 乙酸丁酯 | Sigma-Aldrich（Milwaukee，WI） |
| ETHAL TDA5 | 十三烷醇-5EO乙氧基化物 | Ethox Chemicals（Greenville，SC） |
| ALKANOL 6112 | 约7重量%的聚氧乙烯脱水山梨糖醇单油酸酯，50重量%的1-癸醇，43重量%的水 | E. I. du Pont de Nemours and Company（Wilmington，DE） |

[0146] 中间体和单体的制备

[0147] 下列化合物和单体用于实施例中。

[0148] 化合物1-1,1,2,2,5,5,6,6-八氢全氟-1-碘辛烷，和

[0149] 化合物2-1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-十二氢全氟-1-碘十二烷

[0150] 向400mL振荡管中加入全氟乙基碘乙烷(PFEEI)(45g)、VAZO 64(1g)。冷排空后，加入乙烯(6g)和四氟乙烯(25g)。将所得混合物在80℃下加热20小时。通过室温下真空蒸馏，回收未反应的碘化物PFEEI。用$CH_3CN$(3×100mL)提取余下的固体。将$CH_3CN$提取液浓缩并且减压蒸馏，获得纯碘化物1,1,2,2,5,5,6,6-八氢全氟-1-碘辛烷。用热的四氢呋

喃提取 $CH_3CN$ 提取后余下的固体。将四氢呋喃提取液浓缩并且干燥，获得纯的 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10- 十二氢全氟 -1- 碘十二烷。四氢呋喃提取后余下的固体主要为碘化物 $C_2F_5(CH_2CH_2CF_2CF_2)_nCH_2CH_2I$（在多数情况下，n = 3，以及更高的低聚物），其在常见溶剂中具有非常低的溶解度。产物 1,1,2,2,5,5,6,6- 八氢全氟 -1- 碘辛烷和 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10- 十二氢全氟 -1- 碘十二烷由 H NMR 和 F NMR 表征。

[0151] 产物 1- 乙烯 - 四氟乙烯碘化物的混合物

[0152] 向一加仑反应器中加入全氟乙基乙基碘 (PFEEI)(850g)。在冷却排空后，以 27 ： 73 的比率加入乙烯和四氟乙烯，直至压力达到 60psig(413.7×10Pa$^3$)。然后将反应加热至 70℃。以 27 ： 73 的比率加入更多的乙烯和四氟乙烯，直至压力达到 160psig(1103×10$^3$Pa)。在 1 小时内，以 1mL/min 的速率加入过氧化月桂酰溶液 (4g 过氧化月桂酰的 150g PFEEI 溶液）。将气体进料比率调节至 1 ： 1 的乙烯和四氟乙烯，并且使压力保持在 160psig(1103×10$^3$Pa)。在加入约 67g 乙烯后，停止乙烯和四氟乙烯进料。将反应在 70℃下再加热 8 小时。通过在室温下真空蒸馏除去挥发物。获得固体产物 (773g)，其包含比率为约 2 ： 1 的 1,1,2,2,5,5,6,6- 八氢全氟 -1- 碘辛烷（化合物 1）和 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10- 十二氢全氟 -1- 碘十二烷（化合物 2）作为主要组分。

[0153] 化合物 3-1,1,2,2,5,5,6,6- 八氢全氟 -1- 碘癸烷，和

[0154] 化合物 4-1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10- 十二氢全氟 -1- 碘十四烷

[0155] 向 400mL 的振荡管中，加入全氟丁基碘乙烷 (PFBEI)(75g) 和 VAZO 64(1.5g)。冷排空后，加入乙烯 (6g) 和四氟乙烯 (25g)。将所得混合物在 80℃下加热 20 小时。将得自 10 次相同反应的反应混合物合并，并且通过在室温下真空蒸馏，回收未反应的碘化物 PFBEI。用 $CH_3CN$(10×300mL) 提取余下的固体 (648g)。将合并的 $CH_3CN$ 提取液浓缩并且减压蒸馏，获得碘化物 1,1,2,2,5,5,6,6- 八氢全氟 -1- 碘癸烷。$CH_3CN$ 提取后余下的固体主要为 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10- 十二氢全氟 -1- 碘十四烷以及更高级的低聚物。产物 1,1,2,2,5,5,6,6- 八氢全氟 -1- 碘癸烷由 H NMR 和 F NMR 表征。

[0156] 化合物 5-1,2,2,5,5,6,6- 八氢全氟 -1- 辛醇

[0157] 将 1,1,2,2,5,5,6,6- 八氢全氟 -1- 碘辛烷（化合物 1)(136.91g,248.88mmol) 和 N- 甲基甲酰胺 (NMF)(273mL) 的混合物在 150℃下加热 19 小时。用水 (4×500mL) 洗涤反应混合物，获得残余物。将此残余物、乙醇 (200mL) 和浓盐酸 (1mL) 的混合物温和回流 (85℃浴温）2.5 小时。用水 (200mL×2) 洗涤反应混合物，用二氯甲烷 (200mL) 稀释，在硫酸钠上干燥过夜。将所述溶液浓缩并且减压蒸馏，获得 50.8g 的 1,1,2,2,5,5,6,6- 八氢全氟 -1- 辛醇。产物 1,1,2,2,5,5,6,6- 八氢全氟 -1- 辛醇由 H NMR 和 F NMR 表征。

[0158] 化合物 6-1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10- 十二氢全氟 -1- 十二烷醇

[0159] 将 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10- 十二氢全氟 -1- 碘十二烷（化合物 2,65.62g) 和 N- 甲基甲酰胺 (135mL) 的混合物在 150℃下加热 4 小时。用水（约 1L) 洗涤反应混合物，获得固体产物。将此固体产物加入到乙醇 (150mL) 和浓盐酸 (1mL) 中，并且加热回流（约 85℃）19 小时。将反应混合物倒入到水 (500mL) 中，并且用水 (3×300mL) 洗涤所得固体，真空干燥，获得 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10- 十二氢全氟 -1- 十二烷醇 (50.8g)，收率 98％，mp 112-5℃。产物 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10- 十二氢全氟 -1- 十二烷醇由 H NMR 和 F NMR 表征。

[0160] 产物 2- 乙烯 - 四氟乙烯醇的混合物

[0161] 将碘化物（产物 1，46.5g）和 N- 甲基甲酰胺 (NMF)(273mL) 的混合物在 150℃下加热 19 小时。用水 (4×500mL) 洗涤反应混合物，获得残余物。将此残余物、乙醇 (200mL) 和浓盐酸 (1mL) 的混合物温和回流 (85℃浴温）24 小时。将反应混合物倒入到水 (300mL) 中。用水 (2×75mL) 洗涤固体并且真空 (2 托）干燥，获得 26.5g 固体，其包含化合物 5(1，2，2，5，5，6，6- 八氢全氟 -1- 辛醇）和化合物 6(1，1，2，2，5，5，6，6，9，9，10，10- 十二氢全氟 -1- 十二烷醇）作为主要组分。

[0162] 化合物 7- 丙烯酸 1，1，2，2，5，5，6，6- 八氢全氟辛酯

[0163] 向 100mL 烧瓶中加入 1，1，2，2，5，5，6，6- 八氢全氟辛醇（化合物 5，24.1g）、三乙胺 (10.8g)、和四氢呋喃 (10mL)。在约 10℃下滴加丙烯酰氯 (9.7g) 的四氢呋喃 (10mL) 溶液。再加入 30mL 四氢呋喃，并且将所得混合物在室温下搅拌 22 小时。将反应混合物倒入到水 (150mL) 中，并且用二氯甲烷 (300mL) 萃取。用水 (4×100mL) 洗涤二氯甲烷提取物并且中和，在无水硫酸钠上干燥，并且加入抑制剂 (6.06g 的 1505 微克每克的 4- 甲氧基苯酚的二氯甲烷溶液）。将溶液浓缩并且减压蒸馏，获得 24.1g 丙烯酸 1，1，2，2，5，5，6，6- 八氢全氟辛酯，15 托下 bp 31-50℃，收率 84％。产物丙烯酸 1，1，2，2，5，5，6，6- 八氢全氟辛酯由 C NMR、H NMR 和 F NMR 表征。

[0164] 化合物 8- 丙烯酸 1，1，2，2，5，5，6，6，9，9，10，10- 十二氢全氟十二烷酯

[0165] 向 500mL 烧瓶中加入 1，1，2，2，5，5，6，6，9，9，10，10- 十二氢全氟十二烷醇（化合物 6，33.9g)、三乙胺 (10.7g)、和四氢呋喃 (200mL)。在约 14℃下滴加丙烯酰氯 (9.5g) 的四氢呋喃 (10mL) 溶液。将所得混合物在室温下搅拌 15 小时。将反应混合物真空蒸馏以移除溶剂。用醚 (3×300mL) 提取所得残留物。用水 (2×150mL) 洗涤合并的醚提取物，在 $Na_2SO_4$ 上干燥、浓缩并且真空干燥，获得 8.95g 产物。使醚提取的残留物与丙酮 (400mL) 混合，并且通过硅胶柱（约 300g 硅胶）。用丙酮 (2×500mL) 冲洗所述柱。将合并的丙酮溶液浓缩，并且真空干燥，获得 22g 产物。合并的产量为 8.95g+22g ＝ 31.95g，84％，mp78-79℃。产物丙烯酸 1，1，2，2，5，5，6，6，9，9，10，10- 十二氢全氟十二烷酯由 H NMR 和 F NMR 表征。

[0166] 产物 3- 乙烯 - 四氟乙烯丙烯酸酯混合物

[0167] 向 500mL 烧瓶中加入醇（产物 2，24.5g)、三乙胺 (9.8g) 和四氢呋喃 (100mL) 的混合物。在约 10℃下滴加丙烯酰氯 (8.8g) 的四氢呋喃 (10mL) 溶液。再加入 40mL 四氢呋喃，并且将所得混合物在室温下搅拌 15 小时，在 30℃下搅拌 2 小时。通过过滤除去固体，并且用四氢呋喃 (50mL) 洗涤。将合并的滤液和洗液浓缩，获得残余物。将残余物与醚 (600mL) 混合，并且通过过滤除去醚不溶解的固体。然后用 $NaHCO_3$ 将醚溶液洗涤至几乎为中性，然后用水 (3×50mL)、NaCl（饱和）洗涤，在无水 $Na_2SO_4$ 上干燥，浓缩并且真空干燥，获得 19.8g 固体产物，其包含化合物 7（丙烯酸 1，1，2，2，5，5，6，6- 八氢全氟辛酯）和化合物 8（丙烯酸 1，1，2，2，5，5，6，6，9，9，10，10- 十二氢全氟十二烷酯）作为主要组分。

[0168] 化合物 9- 甲基丙烯酸 1，1，2，2，5，5，6，6- 八氢全氟辛酯

[0169] 向 100mL 烧瓶中加入 1，1，2，2，5，5，6，6- 八氢全氟辛醇（化合物 3，2.5g)、三乙胺 (1.2g)、和四氢呋喃 (10mL)。在约 10℃下滴加甲基丙烯酰氯 (1.2g) 的四氢呋喃 (6mL) 溶液。再加入 30mL 四氢呋喃，并且将所得混合物在室温下搅拌 18 小时。将反应混合物倒入到水 (50mL) 中，并且用二氯甲烷 (3×50mL) 萃取。用水洗涤二氯甲烷提取物直至中性，在

无水硫酸钠上干燥，并且加入抑制剂(0.154g的1505ppm 4-甲氧基苯酚的二氯甲烷溶液)。将所述溶液浓缩并且真空干燥，获得2.86g蜡状产物，收率93％。产物甲基丙烯酸1,1,2,2,5,5,6,6-八氢全氟辛酯由H NMR和F NMR表征。

[0170] 化合物10-甲基丙烯酸1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-十二氢全氟十二烷酯

[0171] 向500mL烧瓶中加入1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-十二氢全氟-1-十二烷醇(化合物4,25.5g)、三乙胺(8.0g)和四氢呋喃(170mL)。将所述混合物加热至50℃以溶解所有固体，然后冷却至约35℃。在35℃和搅拌(250rpm)下，在2小时内滴加甲基丙烯酰氯(8.3g)的四氢呋喃(30mL)溶液。然后将反应混合物在25-30℃下搅拌4小时，然后在35℃下搅拌1小时。通过室温下真空蒸馏移除挥发性物质，获得残留物。用水(2×400mL)洗涤残留物，真空干燥，获得27.1g固体产物甲基丙烯酸1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-十二氢全氟十二烷酯，收率91％，mp 79-81℃。产物由H NMR和F NMR表征。

[0172] 化合物11-1,1,2,2,5,5,6,6-八氢全氟-1-癸醇(发烟硫酸方法)

[0173] 将1,1,2,2,5,5,6,6-八氢全氟-1-碘癸烷(化合物3,12g)与发烟硫酸(15％ $SO_3$,125mL)的混合物在60℃下加热2h。在60℃浴温下，将$Na_2SO_3$溶液(4g，在100mL水中)缓慢加入到反应混合物中，内温介于65至90℃之间。将所得混合物在90℃下加热30分钟。冷却至室温后，固体沉淀出来。将液体滗析出来，并且将固体溶解于醚(150mL)中，并且用$Na_2SO_3$(1M,20mL)、水(2×20mL)、NaCl(饱和,20mL)洗涤，在无水$Na_2SO_4$上干燥，浓缩并且真空干燥，获得残留物，将所述残留物通过蒸馏进一步纯化，获得6.2g灰白色固体1,1,2,2,5,5,6,6-八氢全氟-1-癸醇，2托下bp为65-79℃，为1,1,2,2,5,5,6,6-八氢全氟-1-癸醇。产物由MS、H NMR和F NMR表征。

[0174] 化合物11-1,1,2,2,5,5,6,6-八氢全氟-1-癸醇(NMF方法)

[0175] 向1L烧瓶中加入1,1,2,2,5,5,6,6-八氢全氟-1-碘癸烷(化合物3,135.3g)和N-甲基甲酰胺(250mL)。将所述混合物在150℃下加热15小时。在反应混合物冷却至室温后，加入水(600mL)并且搅拌若干分钟。分离出底层，并且用水(3×800mL)洗涤。然后加入乙醇(290mL)和浓盐酸(约1mL)。将所述混合物加热回流22小时。通过蒸馏移除乙醇。然后用水(3×100mL)洗涤残留物。加入二氯甲烷(250mL)，并且用水(2×100mL)再次洗涤所得溶液，然后用碳酸钠水溶液中和至pH为约7。用无水硫酸钠干燥二氯甲烷溶液，浓缩并且通过减压蒸馏进一步纯化，获得60.2g白色固体1,1,2,2,5,5,6,6-八氢全氟-1-癸醇。

[0176] 化合物12-甲基丙烯酸1,1,2,2,5,5,6,6-八氢全氟癸酯

[0177] 向100mL烧瓶中加入1,1,2,2,5,5,6,6-八氢全氟癸醇(化合物11,5.4g)、三乙胺(1.8g)、和四氢呋喃(20mL)。在室温下滴加甲基丙烯酰氯(1.7g)的四氢呋喃(2mL)溶液。将所得混合物在室温下搅拌15小时。通过过滤移除所得固体，并且用醚(2×50mL)洗涤。用水(2×10mL)、HCl(0.05N,10mL)、水(10mL)、NaCl(饱和,10mL)洗涤合并的滤液和洗涤液，浓缩并且真空干燥，获得5.75g油，收率91％。产物甲基丙烯酸1,1,2,2,5,5,6,6-八氢全氟癸酯由H NMR和F NMR表征。MS(m/e)460(M+,15％)，445(0.3％)，375(0.1％)，335(5.7％)，277(2.4％)，95(100％)。

[0178] 产物4-乙烯-四氟乙烯胺的混合物[$F(CF_2CF_2CH_2CH_2)_nNH_2$]

[0179] 将碘化物的混合物(产物1,10g)加入到叠氮化钠(2.03g)的乙腈(90mL)-水

(34mL) 溶液中。使混合物在90℃下加热直至通过气相色谱法确定反应完全。经历36h，观察到碘化物完全转化成叠氮化物。将混合物冷却至室温，并且真空蒸发大量乙腈。用二氯甲烷(3×60mL) 提取所得浆液。用水 (2×80mL)、盐水 (1×80mL) 洗涤有机层，并且在无水 $MgSO_4$ 上干燥。蒸发溶剂并且真空干燥，获得低聚物叠氮化物 $F(CF_2CF_2CH_2CH_2)_nN_3$，为白色固体。将低聚物叠氮化物 $F(CF_2CF_2CH_2CH_2)N_3$ ( 其中 n = 2,3 为主要组分，比率为约 2 ： 1)(2.25g) 和雷尼镍 (0.032g) 加入到乙醇 (5mL) 和水 (5mL) 的溶液中。向搅拌的混合物中，缓慢加入水合肼 (0.328g)。在加入完成后，将混合物逐渐加热至 60℃，并且在 60℃下搅拌 12h。将反应混合物冷却至室温，并且加入二氯甲烷 (30mL)，并且搅拌 10 分钟。将所得混合物过滤并且用水 (2×20mL) 和盐水 (1×20mL) 洗涤。蒸发溶剂后，从二氯甲烷 / 己烷中重结晶，获得产物 4[$F(CF_2CF_2CH_2CH_2)_nNH_2$]，为浅褐色固体 (1.9g)。GC :2 个主要峰，对应于 n = 2 和 n = 3 的胺 ( 约 2 ： 1 比率 )。

[0180] 产物 5- 硫醇衍生物低聚物醇的混合物 [$F(CF_2CF_2CH_2CH_2)_nSCH_2CH_2OH$]

[0181] 向加热至 80℃的 2- 巯基乙醇 (1.41g) 和氢氧化钠 (0.720g) 的叔丁醇 (10mL) 溶液中，缓慢加入碘化物混合物 ( 产物 1,5g)。使所述混合物在 80℃下加热 12h，并且通过气相色谱法确定反应完全。将所述混合物冷却至室温，并且将沉淀出的产物过滤，并且用冷水反复洗涤，然后用 1 ： 1 的二氯甲烷与己烷的混合物反复洗涤。将浅黄白色固体真空干燥，获得醇，为低聚物混合物 [$F(CF_2CF_2CH_2CH_2)_nSCH_2CH_2OH$] ( 产物 5)(3.4g)。GC-MS :2 个主要峰，对应于 n = 2[(m/e)352] 和 n = 3 醇 [(m/e)480]，比率为约 2 ： 1。

[0182] 产物 6- 硫醇衍生物低聚物胺的混合物 [$F(CF_2CF_2CH_2CH_2)_n\ SCH_2CH_2NH_2$]

[0183] 向加热至 80℃的 2- 氨基乙硫醇 (1.39g) 和氢氧化钠 (0.720g) 的叔丁醇 (10mL) 溶液中，缓慢加入碘化物的混合物 ( 产物 1,5g)。使所述混合物在 80℃下加热 12h，并且通过气相色谱法确定反应完全。将所述混合物冷却至室温，并且将沉淀出的产物过滤，并且用冷水反复洗涤，然后用 1 ： 1 的二氯甲烷与己烷的混合物反复洗涤。将白色固体真空干燥，获得胺 [$F(CF_2CF_2CH_2CH_2)_nSCH_2CH_2NH_2$] ( 产物 6)，为低聚物混合物 (3.9g)。GC-MS :2 个主要峰，对应于 n = 2[(m/e)351] 和 n = 3 胺 [(m/e)479]，比率为约 2 ： 1。

[0184] 产物 7

[0185] 低聚物丙烯酰胺的混合物 [$F(CF_2CF_2CH_2CH_2)_nNHC(O)C(Me) = CH_2$]

[0186] 向保持在 0℃的低聚物胺混合物 ( 产物 4)[$F(CF_2CF_2CH_2CH_2)_nNH_2$] ( 其中 n = 2，3 为主要组分，比率为约 2 ： 1)(1.0g) 和三乙胺 (0.220g) 的二氯甲烷 (20mL) 溶液中，滴加甲基丙烯酰氯 (0.228g) 的二氯甲烷 (10mL) 溶液。使反应混合物在室温下搅拌 8h。将水 (20mL) 加入到反应混合物中，并且分离出有机层，并且用 1N HCl(2×20mL)、饱和 $NaHCO_3$(2×20mL) 和盐水 (1×20mL) 洗涤。分离出有机层，并且在无水 $MgSO_4$ 上干燥。减压移除溶剂，然后用冷的二氯甲烷与己烷 (1 ： 4) 的混合物反复洗涤固体产物，获得低聚物丙烯酰胺 [$F(CF_2CF_2CH_2CH_2)_nNHC(O)C(Me) = CH_2$] ( 产物 7)，为白色固体 (0.7g)。

[0187] 化合物 13

[0188] 聚氨酯丙烯酸酯 [$F(CF_2CF_2CH_2CH_2)_2OC(O)NHCH_2CH_2OC(O)C(Me) = CH_2$]

[0189] 向保持在 0℃的 1,1,2,2,5,5,6,6- 八氢全氟 -1- 辛醇 ( 化合物 5)(1.5g) 的二氯甲烷 (20mL) 溶液中，加入甲基丙烯酸 2- 异氰基乙酯 (0.724g) 和催化量的二月桂酸二丁基锡 (0.01g)。将混合物在室温下搅拌 12h。将溶剂真空移除，并且将所得胶粘固体用冷

的己烷 - 二氯甲烷混合物 (4 ： 1) 反复洗涤。然后将产物真空干燥，获得聚氨酯丙烯酸酯 [$F(CF_2CF_2CH_2CH_2)_2OC(O)NHCH_2CH_2OC(O)C(Me)=CH_2$]( 化合物 13)，为白色固体 (2.1g)。

[0190] 产物 8- 低聚物聚氨酯丙烯酸酯的混合物 [$F(CF_2CF_2CH_2CH_2)_nNHC(O)NHCH_2CH_2OC(O)C(Me)=CH_2$]

[0191] 向保持在 0℃的低聚物胺 ( 产物 4) 混合物 [$F(CF_2CF_2CH_2CH_2)_nNH_2$]( 其中 n = 2，3 为主要组分，比率为约 2 ： 1)(0.5g) 的二氯甲烷 (15mL) 溶液中，加入甲基丙烯酸 2- 异氰基乙酯 (0.163g)，并且将混合物在室温下搅拌 12h。将沉淀出的固体滤去，用冷的己烷 - 二氯甲烷混合物 (3 ： 1) 反复洗涤。然后将产物真空干燥，获得低聚物聚氨酯丙烯酸酯 [$F(CF_2CF_2CH_2CH_2)_2OC(O)NHCH_2CH_2OC(O)C(Me)=CH_2$]

[0192] ( 产物 8)，为白色固体 (0.48g)。

[0193] 产物 9- 乙烯 - 四氟乙烯甲基丙烯酸酯混合物

[0194] 向 500mL 烧瓶中加入醇 ( 产物 2，24.5g)、三乙胺 (9.8g) 和四氢呋喃 (100mL) 的混合物。在约 10℃下滴加甲基丙烯酰氯 (10.2g) 的四氢呋喃 (10mL) 溶液。再加入 40mL 四氢呋喃，并且将所得混合物在室温下搅拌约 15 小时，接着在 30℃下搅拌 2 小时。通过过滤除去固体，并且用四氢呋喃 (50mL) 洗涤。将合并的滤液和洗液浓缩，获得残余物。将残余物与醚 (600mL) 混合，并且通过过滤除去醚不溶解的固体。然后用 $NaHCO_3$ 将醚溶液洗涤至几乎为中性，然后用水 (3×50mL)、NaCl( 饱和 ) 洗涤，在无水 $Na_2SO_4$ 上干燥，浓缩并且真空干燥，获得约 20g 固体产物，其包含化合物 9( 甲基丙烯酸 1,1,2,2,5,5,6,6- 八氢全氟辛酯 ) 和化合物 10( 甲基丙烯酸 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10- 十二氢全氟十二烷酯 ) 作为主要组分。

[0195] 产物 10- 硫醇衍生物低聚物丙烯酸酯的混合物 [$F(CF_2CF_2CH_2CH_2)_nSCH_2CH_2OC(O)C(Me)=CH_2$]

[0196] 向保持在 0℃的低聚物醇混合物 ( 产物 5)[$F(CF_2CF_2CH_2CH_2)_nSCH_2CH_2OH$]( 其中 n = 2,3 为主要组分，比率为约 2 ： 1)(0.700g) 和三乙胺 (0.166g) 的二氯甲烷 (20mL) 溶液中，滴加甲基丙烯酰氯 (0.172g) 的二氯甲烷 (10mL) 溶液。使反应混合物在室温下搅拌 12h。将水 (20mL) 加入到反应混合物中，并且分离出有机层，并且用 1N HCl(2×20mL)、饱和 $NaHCO_3$(2×20mL) 和盐水 (1×20mL) 洗涤。分离出有机层，并且在无水 $MgSO_4$ 上干燥。减压移除溶剂，然后用冷的二氯甲烷与己烷 (1 ： 4) 的混合物反复洗涤固体产物，获得硫醇衍生物低聚物丙烯酸酯 [$F(CF_2CF_2\text{-}CH_2CH_2)_nSCH_2CH_2OC(O)C(Me)=CH_2$]( 产物 10)，为白色固体 (0.42g)。

[0197] 产物 11- 硫醇衍生物低聚物丙烯酰胺的混合物 [$F(CF_2CF_2CH_2CH_2)_nSCH_2CH_2NHC(O)C(Me)=CH_2$]

[0198] 向保持在 0℃的硫醇衍生物低聚物胺 ( 产物 6)[$F(CF_2CF_2CH_2CH_2)_nSCH_2CH_2NH_2$]( 其中 n = 2,3 为主要组分，比率为约 2 ： 1)(0.700g) 和三乙胺 (0.166g) 的二氯甲烷 (20mL) 溶液中，滴加甲基丙烯酰氯 (0.228g) 的二氯甲烷 (10mL) 溶液。使反应混合物在室温下搅拌 8h。将水 (20mL) 加入到反应混合物中，并且分离出有机层，并且用 1N HCl(2×20mL)、饱和 $NaHCO_3$(2×20mL) 和盐水 (1×20mL) 洗涤。分离出有机层，并且在无水 $MgSO_4$ 上干燥。减压移除溶剂，然后用冷的二氯甲烷与己烷 (1 ： 4) 的混合物反复洗涤固体产物，获得硫醇衍生物低聚物丙烯酰胺 [$F(CF_2CF_2\text{-}CH_2CH_2)_nSCH_2CH_2NHC(O)C(Me)=CH_2$]( 产物 11)，为白色固体

(0.530g)。

## 实施例

[0199] 实施例 1

[0200] 将甲基丙烯酸1,1,2,2,5,5,6,6-八氢全氟辛酯(化合物9,2.85g)、甲基丙烯酸硬脂基酯(2.87g)、和4-甲基-2-戊酮(60mL)的混合物加热至76℃。然后将2,2′-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(35mg)加入到反应混合物中。将所得混合物在76℃下加热22小时。获得聚合物溶液,经计算,其包含2.41重量/重量%的F。采用如前所述的纺织织物(B)施用方法,将所述聚合物施用到棉和尼龙织物上。采用测试方法3测定所述织物的拒水性,并且采用测试方法4测定所述织物的拒油性。结果示于表1中。

[0201] 实施例 2

[0202] 将丙烯酸酯(产物3,16.1g)、甲基丙烯酸硬脂基酯(4.2g)、N-羟甲基丙烯酰胺(48重量%的水溶液)(0.623g)、甲基丙烯酸2-羟基乙酯(98%)(0.25g)、1-十二硫醇(56mg)、水(37mL)、具有平均7个乙二醇单元的7-EOMA聚甲基丙烯酸乙二醇酯(0.34g)、得自Union Carbide(Dow Chemical Company(Houston,TX)的子公司)的TERGITOL 15-S-20(2.14g)、双丙二醇(2.93g)、和ETHOQUAD 18/25(十八烷基甲基[聚氧乙烯(15)氯化铵)(0.74g)的混合物超声波降解以获得乳液。将VAZO-56WSP(0.15g)的水(3.5mL)溶液加入到所述乳液中。将所得乳液在油浴(浴温55℃)上加热21小时。测定反应混合物包含35.9重量/重量%的固体产物共聚物。

[0203] 采用如前所述的纺织织物(B)施用方法,将所述聚合物施用到棉和尼龙织物上。采用测试方法3测定所述织物的拒水性,并且采用测试方法4测定所述织物的拒油性。结果示于表1中。

[0204] 实施例 3

[0205] 将丙烯酸1,1,2,2,5,5,6,6-八氢全氟辛酯(化合物7,2g)、甲基丙烯酸硬脂基酯(0.5g)、2,2′-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(0.1g)、和4-甲基-2-戊酮(10mL)的混合物在76℃下加热17小时。将聚合物溶液倒入到甲醇(40mL)中。用甲醇洗涤沉淀出的聚合物并且干燥,获得聚合物(1.1g),其包含约22%的甲基丙烯酸硬脂基酯单体。采用如前所述的纺织织物(B)施用方法,将所述聚合物施用到棉和尼龙织物上。采用测试方法3测定所述织物的拒水性,并且采用测试方法4测定所述织物的拒油性。结果示于表1中。

[0206] 实施例 4

[0207] 将丙烯酸1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-十二氢全氟十二烷酯(化合物8,1g)、甲基丙烯酸硬脂基酯(0.7g)、2,2′-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(40mg)和4-甲基-2-戊酮(9mL)的混合物在40℃下加热1小时,并且在76℃下加热35小时。获得聚合物溶液,经计算,其包含5.2重量/重量%的F。采用如前所述的纺织织物(B)施用方法,将所述聚合物施用到棉和尼龙织物上。采用测试方法3测定所述织物的拒水性,并且采用测试方法4测定所述织物的拒油性。结果示于表1中。

[0208] 实施例 5

[0209] 将甲基丙烯酸1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-十二氢全氟十二烷基酯(化合物10,1.0g)、甲基丙烯酸硬脂基酯(0.69g)、VAZO 64(25mg)、和甲基异丁基酮(2.47g)的混合物

在65℃下加热15小时。冷却至室温后，获得稍粘稠的溶液。此溶液包含约12.1重量/重量%的F。采用如前所述的纺织织物(B)施用方法，将所述产物聚合物施用到棉和尼龙织物上。采用测试方法3测定所述织物的拒水性，并且采用测试方法4测定所述织物的拒油性。结果示于表1中。

[0210] 实施例6

[0211] 将低聚物丙烯酰胺($[F(CF_2CF_2CH_2CH_2)_nNHC(O)C(Me)=CH_2]$)(产物7)(其中n＝2,3为主要组分，比率为约2∶1)(0.5g)、甲基丙烯酸硬脂基酯(0.317g)和脱气甲基乙基酮(10mL)的混合物加热至60℃。然后将2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(18mg)加入到反应混合物中。将所得混合物在70℃下加热20小时。将反应混合物冷却并且倒入到冷的甲醇(15mL)中。将溶剂滗析掉。通过将聚合物溶解于甲基乙基酮(5mL)中，并且通过加入甲醇(10mL)进行沉淀来纯化所述聚合物，获得0.302g(共)聚合物。采用如前所述的纺织织物(B)施用方法，将所述聚合物施用到棉和尼龙织物上。采用测试方法3测定所述织物的拒水性，并且采用测试方法4测定所述织物的拒油性。结果示于表1中。采用非织造材料施用方法，将所述聚合物施用到MYLAR聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上，并且根据测试方法11测定接触角。结果示于表2中。

[0212] 实施例7

[0213] 将1,1,2,2,5,5,6,6-八氢全氟辛基聚氨酯甲基丙烯酸酯$[F(CF_2CF_2CH_2CH_2)_2OC(O)NH\ CH_2CH_2OC(O)C(Me)=CH_2]$(化合物13)(1.0g)、甲基丙烯酸硬脂基酯(0.687g)、和甲基乙基酮(10mL)加热至60℃。然后将2,2′-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(38mg)加入到反应混合物中。将所得混合物在70℃下加热20小时。将反应混合物冷却并且倒入到冷的甲醇(15mL)中。将溶剂滗析掉。通过将聚合物再次溶解于甲基乙基酮(8mL)中，并且通过加入甲醇(10mL)进行再沉淀来纯化所述聚合物，获得0.800g(共)聚合物。采用如前所述的纺织织物(B)施用方法，将所述聚合物施用到棉和尼龙织物上。采用测试方法3测定所述织物的拒水性，并且采用测试方法4测定所述织物的拒油性。结果示于表1中。采用非织造材料施用方法，将所述聚合物施用到MYLAR聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上，并且根据测试方法11测定接触角。结果示于表2中。

[0214] 实施例8

[0215] 将低聚的脲甲基丙烯酸酯$[F(CF_2CF_2CH_2CH_2)_2NHC(O)NHCH_2CH_2OC(O)C(Me)=CH_2]$(产物8)(0.300g)、甲基丙烯酸硬脂基酯(0.146g)、和甲基乙基酮(6mL)加热至60℃。然后将2,2′-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(10mg)加入到反应混合物中。将所得混合物在70℃下加热20小时。将反应混合物冷却并且倒入到冷的甲醇(10mL)中。将溶剂滗析掉。通过将聚合物再次溶解于甲基乙基酮(6mL)中，并且通过加入甲醇(10mL)进行再沉淀来纯化所述聚合物，获得0.179g(共)聚合物。采用如前所述的纺织织物(B)施用方法，将所述聚合物施用到棉和尼龙织物上。采用测试方法3测定所述织物的拒水性，并且采用测试方法4测定所述织物的拒油性。结果示于表1中。采用非织造材料施用方法，将所述聚合物施用到MYLAR聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上，并且根据测试方法11测定接触角。结果示于表2中。

[0216] 实施例9

[0217] 将低聚的丙烯酸酯($[F(CF_2CF_2CH_2CH_2)_nSCH_2CH_2OC(O)C(Me)=CH_2]$)(产物10)(n＝

2,3 为主要组分，比率为约 2 ： 1)(0.120g)、甲基丙烯酸硬脂基酯 (0.070g)、和脱气甲基乙基酮 (4mL) 加热至 60℃。然后将 2,2'- 偶氮双 (2- 甲基丁腈 )(5mg) 加入到反应混合物中。将所得混合物在 70℃下加热 20 小时。将反应混合物冷却并且倒入到冷的甲醇 (6mL) 中。将溶剂滗析掉。通过将聚合物溶解于甲基乙基酮 (3mL) 中，并且通过加入甲醇 (6mL) 进行沉淀来纯化所述聚合物，获得 0.114g( 共 ) 聚合物。采用如前所述的纺织织物 (B) 施用方法，将所述聚合物施用到棉和尼龙织物上。采用测试方法 3 测定所述织物的拒水性，并且采用测试方法 4 测定所述织物的拒油性。结果示于表 1 中。采用非织造材料施用方法，将所述聚合物施用到 MYLAR 聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上，并且根据测试方法 11 测定接触角。结果示于表 2 中。

[0218] 实施例 10

[0219] 将低聚的脲甲基丙烯酸酯 ( 去除八氢全氟辛基聚氨酯甲基丙烯酸酯 ) [$F(CF_2CF_2CH_2CH_2)_nSCH_2CH_2NHC(O)C(Me)=CH_2$]( 产物 11)(0.200g)、甲基丙烯酸硬脂基酯 (0.117g)、和甲基乙基酮 (6mL) 加热至 60℃。然后将 2,2′ - 偶氮双 (2,4- 二甲基戊腈 ) (7mg) 加入到反应混合物中。将所得混合物在 70℃下加热 20 小时。将反应混合物冷却并且倒入到冷的甲醇 (10mL) 中。将溶剂滗析掉。通过将聚合物再次溶解于甲基乙基酮 (6mL) 中，并且通过加入甲醇 (10mL) 进行再沉淀来纯化所述聚合物，获得 0.210g( 共 ) 聚合物。采用如前所述的纺织织物 (B) 施用方法，将所述聚合物施用到棉和尼龙织物上。采用测试方法 3 测定所述织物的拒水性，并且采用测试方法 4 测定所述织物的拒油性。结果示于表 1 中。采用非织造材料施用方法，将所述聚合物施用到 MYLAR 聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上，并且根据测试方法 11 测定接触角。结果示于表 2 中。

[0220] 比较实施例 A

[0221] 在氮气氛下，向 20mL 小瓶中加入得自 SynQuest Fluorochemicals(Alachua, FL) 的丙烯酸 1H,1H,2H,2H- 全氟辛酯 (2.0g)、甲基丙烯酸硬脂基酯 (1.2g)、四氢呋喃 (8mL)、和 2,2′ - 偶氮双 (2,4- 二甲基戊腈 )(23mg)。将反应在 60℃下加热 21 小时。冷却至室温后，将反应混合物倒入到甲醇 (100mL) 中。用甲醇 (20mL) 洗涤沉淀出的聚合物，并且真空干燥，获得聚合物 (2.56g)。采用如前所述的纺织织物 (B) 施用方法，将所述聚合物施用到棉和尼龙织物上。采用测试方法 3 测定所述织物的拒水性，并且采用测试方法 4 测定所述织物的拒油性。结果示于表 1 中。采用非织造材料施用方法，将所述聚合物施用到 MYLAR 聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上，并且根据测试方法 11 测定接触角。结果示于表 2 中。

[0222] 表 1- 拒水性和拒油性

| | 聚合物 | 溶剂* | 棉油 | 棉水 | 尼龙油 | 尼龙水 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 实施例 1 | MIBK | 0 | 0 | 0 | 4 |
| | 实施例 2 | 水（悬浮液） | 0 | 3 | 3 | 5 |
| | 实施例 3 | MIBK | 0 | 4 | 2 | 5 |
| | 实施例 4 | MIBK | 0 | 6 | 2 | 9 |
| [0223] | 实施例 5 | MIBK | 1 | 6 | - | - |
| | 实施例 6 | THF | 1 | 5 | | |
| | 实施例 7 | THF | 2 | 7 | 2 | 7 |
| | 实施例 8 | THF | 1 | 4 | | |
| | 实施例 9 | THF | 2 | 5 | | |
| | 实施例 10 | THF | 1 | 4 | | |
| | 比较实施例 A | THF | 0 | 0 | 0 | 4 |

[0224] *MIBK 为甲基异丁基酮，THF 为四氢呋喃

[0225] 表 1 中的数据表明，实施例 1-10 一般赋予与比较实施例 A 相当或更好的拒水性和拒油性。

[0226] 表 2- 接触角

[0227]

| 聚合物 | 接触角 a | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 水 | | 十六烷 | |
| | Adv CA | Rec CA | Adv CA | Rec CA |
| 实施例 6 | 117 ± 2 | 80 ± 1 | 65 ± 2 | 19 ± 2 |
| 实施例 7 | 108 ± 1 | 43 ± 4 | 74 ± 1 | 24 ± 1 |
| 实施例 8 | 130 ± 1 | 56 ± 2 | 53 ± 2 | 21 ± 1 |
| 实施例 9 | 140 ± 1 | 64 ± 2 | 63 ± 2 | 36 ± 1 |
| 实施例 10 | 114 ± 4 | 57 ± 1 | 46 ± 1 | 20 ± 1 |
| 未处理过的 MYLAR 聚乙烯薄膜 | 85 ± 1 | 32 ± 3 | 25 ± 1 | 10 |

[0228] a 在每个样本不同位置上进行的 3 次测定的平均值。“Adv CA”是指前进接触角；“Rec CA”是指后退接触角。

[0229] 表 2 中的数据表明，与未处理过的聚乙烯薄膜相比，本发明实施例的接触角增加，这表示将存在的对水和油的排斥性增强。

[0230] 实施例 11

[0231] 将丙烯酸 1,1,2,2,5,5,6,6- 八氢全氟辛酯（化合物 7,5.0g）、丙烯酰胺基甲基丙磺酸 (AMPS)(2.15g)、甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA)(0.10g)、十二硫醇 (0.02g)、氯化钠 (0.0125g)、VAZO 67(0.32g)、和 100mL 2- 丙醇混合于配备冷凝器、氮气进口 - 出口、机械搅拌器和温度探针的多颈烧瓶中。在室温搅拌并且氮气吹扫 / 曝气 30 分钟后，所有有机成分均溶解。将温度升至 80℃，并且在氮气氛下，在 80℃ +/-5℃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。通过减压蒸馏，移除约 75mL 2- 丙醇。在使反应混合物冷却至室温后，加入 50mL 去离子水和 0.25g 碳酸氢钠。用碳酸氢钠水溶液将 pH 调节至约 8.5。通过减压蒸发，移除剩余的 2- 丙醇溶剂。加入额外的水，获得共约 100mL 的

阴离子氟化聚合物水溶液。采用前述地毯施用方法，将所述聚合物施用到商用地毯上。采用测试方法 5 测定地毯的防污性。结果示于表 3 中。采用纺织织物 (A) 施用方法，将所述聚合物施用到棉织物上。采用测试方法 1、2 和 6，测定织物的芯吸性和去污性及其持久性。结果示于表 4 中。

[0232] 表 3- 地毯上的防垢性

[0233]

| | 实施例 11 | 未处理的 |
|---|---|---|
| 测得的氟含量，μg/g | 360 | 无 |
| 染污后的 ΔE | 32.2 | 39.3 |
| 与未处理的相比的洁净度% | 18% | 0% |

[0234] 这些结果表明，本发明氟化甲基丙烯酸酯共聚物向地毯提供有效的防干污垢性。

[0235] 表 4- 棉上的去污性

初始（0 HW）*

| 去污性 | 实施例 11 | 未处理的 |
|---|---|---|
| 去污性 - 矿物油 | 4.5 | 2 |
| 去污性 - 玉米油 | 4 | 3 |
| 芯吸时间 | 0 秒 | 9 秒 |

[0236]

5HW*后

| 去污性 | 实施例 11 | 未处理的 |
|---|---|---|
| 去污性 - 矿物油 | 3.5 | 1 |
| 去污性 - 玉米油 | 4 | 2 |
| 芯吸时间 | 0 秒 | 9 秒 |

[0237] * 根据测试方法 6，在 0 次和 5 次洗涤后。

[0238] 这些结果表明，本发明的氟化甲基丙烯酸酯共聚物向棉纺织织物提供有效的芯吸性（亲水性）和去油污性。

[0239] 实施例 12

[0240] 将丙烯酸 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10- 十二氢全氟十二烷酯（化合物 8）(2.41g)、甲基丙烯酸硬脂基酯 (0.631g)、ETHAL TDA-5(0.280g)、己二醇 (6.312g)、乙基丙烯酸羟基乙酯 (0.36g)、具有平均 7 个乙二醇单元的聚甲基丙烯酸乙二醇酯 (0.70g)、45 重量 % 的 N- 羟甲基丙烯酰胺 (0.70g)、十二硫醇 (0.017g)、ETHOQUAD 18-25(20 % 溶液，3.147g)、65.7g 去离子水和 10g 乙酸丁酯混合并且加热至 55℃，并且在超声波破碎仪中乳化两次，每次两分钟，直至获得均匀的乳状白色乳液。将所述乳液加入到配备氮气吹扫、冷凝器、顶置式搅拌器和温度探针并且以 170rpm 速率搅拌的烧瓶中，并且搅拌 30 分钟。当温度下降至约 30℃以下时，将烧瓶切换至氮气氛，并且加入偏二氯乙烯 (0.617g)。将溶液搅拌 15 分钟，然后加入 VAZO-56WSP 引发剂 (0.035g) 的去离子水 (25.0g) 溶液。将混合物在 50℃下加热 30 分钟以上，并且在 50℃下搅拌 8 小时。反应混合物的气相色谱分析表明，剩余小于 5% 的单体。将乳液冷却至环境室温，并且通过滤乳器以获得含有 3.8% 固体的乙烯 - 四氟乙烯丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸硬脂基酯 / 偏二氯乙烯乳液共聚物。采用纺织织物 (A) 施用方法，将所述聚合物施用到聚酯和尼龙织物上，并且采用前述施用方法，施用到非织造织物上。采用测试方法 3、4 和 10，测定聚酯和尼龙织物的拒油性、拒水性和拒喷雾性。

结果示于表 5 中。采用测试方法 3 和 7，测定非织造织物的拒斥性。结果示于表 6 中。

[0241] 表 5

| 聚酯织物 | 实施例 12 | 未处理的 |
|---|---|---|
| 目标氟含量，μg/g | 2000 | 无 |
| 拒油性 | 5 | 0 |
| 拒水性 | 8 | 0 |
| 拒喷雾性评分 | 100 | 0 |

[0242]

| 尼龙织物 | 实施例 12 | 未处理的 |
|---|---|---|
| 目标氟含量，μg/g | 2000 | 无 |
| 拒油性 | 6 | 0 |
| 拒水性 | 9 | 0 |
| 拒喷雾性评分 | 100 | 0 |

[0243] 这些结果表明，本发明的氟化甲基丙烯酸酯共聚物向尼龙和聚酯纺织织物提供优异的拒油性、拒水性和拒喷雾性。

[0244] 表 6

[0245] SONTARA 非织造织物

[0246] 聚酯 / 纤维素 实施例 12 未处理的

[0247]

| | | |
|---|---|---|
| [0248] 目标氟含量，μg/g | 2000 | 无 |
| [0249] 拒水性 | 4 | 0 |
| [0250] 喷雾冲击 | 9.4g | 17.8g |

[0251] 这些结果表明，本发明的氟化甲基丙烯酸酯共聚物向 SONTARA 非织造织物提供有效的拒水性和抗喷雾冲击性。

[0252] 实施例 13

[0253] 将甲基丙烯酸酯（产物 9，2.41g）、甲基丙烯酸硬脂基酯 (0.99g)、ETHAL TDA-5(0.28g)、己二醇 (6.312g)、甲基丙烯酸羟乙酯 (0.036g)、聚甲基丙烯酸乙二醇酯 (BLEMMER PE-350，0.070g)、45 重量％ N- 羟甲基丙烯酰胺 (0.070g)、十二硫醇 (0.017g)、ETHOQUAD 18-25(20％的溶液，3.14g)、和约 66g 去离子水混合并且加热至 55℃，并且在超声波破石碎仪中乳化两次，每次两分钟，直至获得均匀的乳状白色乳液。将所述乳液加入到配备氮气吹扫、冷凝器、顶置式搅拌器和温度探针的烧瓶中，并且以 170rpm 的速率搅拌 30 分钟。当温度下降至约 30℃以下时，将烧瓶切换至氮气氛，并且加入偏二氯乙烯 (2.56g)。将溶液搅拌 15 分钟，然后加入 VAZO-56WSP 引发剂 (0.035g) 的约 25g 去离子水溶液。将混合物在 50℃下加热 30 分钟以上，并且在 50℃下搅拌 8 小时。反应混合物的气相色谱分析表明，剩余小于 5％的单体。将乳液冷却至环境室温，并且通过滤乳器以获得含有 4.1 重量％固体的乙烯 - 四氟乙烯甲基丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸硬脂基酯 / 偏二氯乙烯乳液共聚物。采用纺织织物 (A) 施用方法，将所述聚合物施用到聚酯和尼龙织物上。采用测试方法 3、4 和 10，测定聚酯和尼龙织物的拒油性、拒水性和拒喷雾性。结果示于表 7 中。采用前述施用方

法，将所述聚合物施用到 SONTARA 非织造材料上。采用测试方法 3 和 7，测定非织造材料的拒水性和拒喷雾性。结果示于表 8 中。

[0254] 实施例 14

[0255] 采用实施例 13 中的方法，使用甲基丙烯酸酯（产物 9，2.92g）、甲基丙烯酸硬脂基酯 (0.73g)、和偏二氯乙烯 (0g) 的混合物制备乙烯 - 四氟乙烯甲基丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸硬脂基酯 / 偏二氯乙烯乳液共聚物，获得含有 3.9 重量％固体的乳液共聚物。采用纺织织物 (A) 施用方法，将所述聚合物施用到聚酯和尼龙织物上。采用测试方法 3、4 和 10，测定聚酯和尼龙织物的拒油性、拒水性和拒喷雾性。结果示于表 7 中。采用前述施用方法，将所述聚合物施用到 SONTARA 非织造材料上。采用测试方法 3 和 7，测定非织造材料的拒水性和拒喷雾性。结果示于表 8 中。

[0256] 实施例 15

[0257] 采用实施例 13 中的方法，使用甲基丙烯酸酯（产物 9，2.41g）、甲基丙烯酸硬脂基酯 (0.99g)、和偏二氯乙烯 (0.26g) 的混合物制备乙烯 - 四氟乙烯甲基丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸硬脂基酯 / 偏二氯乙烯乳液共聚物，获得含有 3.9 重量％固体的乳液共聚物。采用纺织织物 (A) 施用方法，将所述聚合物施用到聚酯和尼龙织物上。采用测试方法 3、4 和 10，测定聚酯和尼龙织物的拒油性、拒水性和拒喷雾性。结果示于表 7 中。采用前述施用方法，将所述聚合物施用到 SONTARA 非织造材料上。采用测试方法 3 和 7，测定非织造材料的拒水性和拒喷雾性。结果示于表 8 中。

[0258] 表 7

[0259]

| 聚酯织物 | 实施例 13 | 实施例 14 | 实施例 15 | 未处理的 |
|---|---|---|---|---|
| 目标氟含量，μg/g | 2000 | 2000 | 2000 | 无 |
| 拒油性 | 3 | 2 | 2 | 0 |
| 拒水性 | 8 | 8 | 5 | 0 |
| 拒喷雾性评分 | 80 | 80 | 70 | 0 |

| 尼龙织物 | 实施例 13 | 实施例 14 | 实施例 15 | 未处理的 |
|---|---|---|---|---|
| 目标氟含量，μg/g | 2000 | 2000 | 2000 | 无 |
| 拒水性 | 5 | 4 | 4 | 0 |
| 拒喷雾性评分 | 50 | 50 | 50 | 0 |

[0260] 这些结果表明，本发明的氟化甲基丙烯酸酯共聚物向尼龙纺织织物提供优异的拒水性和拒喷雾性，并且向聚酯纺织织物提供优异的拒油性、拒水性和拒喷雾性。

[0261] 表 8

[0262] SONTARA 非织造织物

[0263]

| 聚酯/纤维素 | 实施例 13 | 实施例 14 | 实施例 15 | 未处理的 |
|---|---|---|---|---|
| 目标氟含量，μg/g | 2000 | 2000 | 2000 | 无 |
| 拒水性 | 5 | 6 | 4 | 0 |
| 喷雾冲击性（g） | 3.4 | 4.6 | 8.8 | 17.7 |

[0264] 这些结果表明，本发明的氟化甲基丙烯酸酯共聚物向 SONTARA 非织造织物提供有效的拒水性和抗喷雾冲击性。

[0265] 实施例 16

[0266] 采用实施例 13 中的方法，使用甲基丙烯酸酯（产物 9，2.92g）、丙烯酸硬脂基酯（0.73g）、和偏二氯乙烯（0g）的混合物制备乙烯－四氟乙烯甲基丙烯酸酯／丙烯酸硬脂基酯／偏二氯乙烯乳液共聚物，获得含有 4.3 重量％固体的乳液共聚物。采用纺织织物（A）施用方法，将所述聚合物施用到聚酯和尼龙织物上。采用测试方法 3、4 和 10，测定聚酯和尼龙织物的拒油性、拒水性和拒喷雾性。结果示于表 9 中。

[0267] 实施例 17

[0268] 采用实施例 13 中的方法，使用甲基丙烯酸酯（产物 9，2.92g）、丙烯酸硬脂基酯（0.37g）、和偏二氯乙烯（0.37g）的混合物制备乙烯－四氟乙烯甲基丙烯酸酯／丙烯酸硬脂基酯／偏二氯乙烯乳液共聚物，获得含有 4.1 重量％固体的乳液共聚物。采用纺织织物（A）施用方法，将所述聚合物施用到聚酯和尼龙织物上。采用测试方法 3、4 和 10，测定聚酯和尼龙织物的拒油性、拒水性和拒喷雾性。结果示于表 9 中。

[0269] 表 9

[0270]

| 聚酯织物 | 实施例 16 | 实施例 17 | 未处理的 |
|---|---|---|---|
| 目标氟含量，μg/g | 4000 | 4000 | 无 |
| 拒油性 | 2 | 2 | 0 |
| 拒水性 | 8 | 8 | 0 |
| 拒喷雾性评分 | 80 | 70 | 0 |

| 尼龙织物 | 实施例 16 | 实施例 17 | 未处理的 |
|---|---|---|---|
| 目标氟含量，μg/g | 4000 | 4000 | 无 |
| 拒水性 | 5 | 3 | 0 |
| 拒喷雾性评分 | 100 | 50 | 0 |

[0271] 这些结果表明，本发明的氟化甲基丙烯酸酯共聚物向聚酯纺织织物提供优异的拒油性、拒水性和拒喷雾性，并且向尼龙纺织织物提供良好的拒水性和拒喷雾性。

[0272] 实施例 18

[0273] 采用实施例 13 中的方法，使用甲基丙烯酸酯（产物 9，2.92g）、甲基丙烯酸硬脂基酯（0.37g）、和偏二氯乙烯（0.37g）的混合物制备乙烯－四氟乙烯甲基丙烯酸酯／甲基丙烯酸硬脂基酯／偏二氯乙烯乳液共聚物，获得含有 3.9 重量％固体的乳液共聚物。采用纺织织物（A）施用方法，将所述聚合物施用到聚酯织物上。采用测试方法 3 和 10，测定聚酯织物的拒水性和拒喷雾性。结果示于表 10 中。

[0274] 实施例 19

[0275] 采用实施例 13 中的方法，使用甲基丙烯酸酯（产物 9，2.92g）、甲基丙烯酸 2- 乙基己酯 (0.73g)、和偏二氯乙烯 (0g) 的混合物制备乙烯 - 四氟乙烯甲基丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸 2- 乙基己酯 / 偏二氯乙烯乳液共聚物，获得含有 3.9 重量％固体的乳液共聚物。采用纺织织物 (A) 施用方法，将所述聚合物施用到聚酯织物上。采用测试方法 3 和 10，测定聚酯织物的拒水性和拒喷雾性。结果示于表 10 中。

[0276] 实施例 20

[0277] 采用实施例 13 中的方法，使用甲基丙烯酸酯（产物 9，2.92g）、甲基丙烯酸 2- 乙基己酯 (0.37g)、和偏二氯乙烯 (0.37g) 的混合物制备乙烯 - 四氟乙烯甲基丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸 2- 乙基己酯 / 偏二氯乙烯乳液共聚物，获得含有 3.2 重量％固体的乳液共聚物。采用纺织织物 (A) 施用方法，将所述聚合物施用到聚酯织物上。采用测试方法 3 和 10，测定聚酯织物的拒水性和拒喷雾性。结果示于表 10 中。

[0278] 表 10

[0279]

| 聚酯织物 | 实施例 18 | 实施例 19 | 实施例 20 | 未处理的 |
|---|---|---|---|---|
| 目标氟含量，μg/g | 4000 | 4000 | 4000 | 无 |
| 拒水性 | 3 | 3 | 3 | 0 |
| 拒喷雾性评分 | 50 | 50 | 50 | 0 |

[0280] 这些结果表明，本发明的氟化甲基丙烯酸酯共聚物向聚酯纺织织物提供拒水性和拒喷雾性。

[0281] 实施例 21

[0282] 采用实施例 13 中的方法，使用产物 9(2.92g)、甲基丙烯酸硬脂基酯 (0g)、和偏二氯乙烯 (0.73g) 制备乙烯 - 四氟乙烯甲基丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸硬脂基酯 / 偏二氯乙烯乳液共聚物，获得含有 3.3 重量％固体的乳液共聚物。采用纺织织物 (A) 施用方法，将所述聚合物施用到聚酯和尼龙织物上。采用测试方法 3 测定聚酯和尼龙织物的拒水性．结果示于表 11 中。

[0283] 实施例 22

[0284] 采用实施例 13 中的方法，使用产物 9(2.92g)、苯乙烯 (0.37g)、和偏二氯乙烯 (0.37g) 制备乙烯 - 四氟乙烯甲基丙烯酸酯 / 苯乙烯 / 偏二氯乙烯乳液共聚物，获得含有 2.9 重量％固体的乳液共聚物。采用纺织织物 (A) 施用方法，将所述聚合物施用到聚酯和尼龙织物上。采用测试方法 3 测定聚酯和尼龙织物的拒水性．结果示于表 11 中。

[0285] 实施例 23

[0286] 采用实施例 13 中的方法，使用产物 9(2.92g)、甲基丙烯酸硬脂基酯 (0.37g)、偏二氯乙烯 (0.37g)、和二（甲基丙烯酸）乙二醇酯 (0.050g) 制备乙烯 - 四氟乙烯甲基丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸硬脂基酯 / 偏二氯乙烯乳液共聚物，获得含有 3.9 重量％固体的乳液共聚物。采用纺织织物 (A) 施用方法，将所述聚合物施用到聚酯和尼龙织物上。采用测试方法 3 测定聚酯和尼龙织物的拒水性．结果示于表 11 中。

[0287] 表 11

[0288]

| 聚酯织物 | 实施例 21 | 实施例 22 | 实施例 23 | 未处理的 |
|---|---|---|---|---|
| 目标氟含量，μg/g | 2000 | 4000 | 4000 | 无 |
| 拒水性 | 3 | 4 | 5 | 0 |

| 尼龙织物 | 实施例 21 | 实施例 22 | 实施例 23 | 未处理的 |
|---|---|---|---|---|
| 目标氟含量，μg/g | 2000 | 4000 | 4000 | 无 |
| 拒水性 | 2 | 3 | 3 | 0 |

[0289] 这些结果表明，本发明的氟化甲基丙烯酸酯共聚物向尼龙和聚酯纺织织物提供拒水性。

[0290] 实施例 24

[0291] 在配备氮气吹扫、冷凝器、顶置式搅拌器和温度探针的烧瓶中，将丙烯酸 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10- 十二氢全氟十二烷酯（化合物 8,2.40g）、甲基丙烯酸硬脂基酯 (1.09g)、甲基丙烯酸羟乙酯 (0.87g) 和 88g 乙酸丁酯混合并且加热至 40℃，并且以 170rpm 速率搅拌 30 分钟。将烧瓶切换至氮气氛，并且加热至 100℃。每 15 分钟加入 1mL VAZO 64(0.06g) 的乙酸丁酯 (20mL) 溶液，持续 5 小时，然后在 100℃下再加热 4 小时。反应混合物的气相色谱分析表明，剩余小于 5％的单体。采用前述施用方法，将所得的乙烯 - 四氟乙烯丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸硬脂基酯 / 甲基丙烯酸羟乙酯共聚物施用到皮革和 Saltillo 瓷砖上。采用测试方法 2 和 3 测定皮革的拒油性和拒水性。采用测试方法 8 测定瓷砖的防污性。结果示于表 12 和 13 中。

[0292] 表 12

[0293]

| 牛皮革 | 实施例 24 | 未处理的 |
|---|---|---|
| 目标氟含量，μg/g | 400 | 无 |
| 拒油性 | 1 | 0 |
| 拒水性 | 6 | 4 |

[0294] 这些结果表明，本发明的氟化甲基丙烯酸酯共聚物向牛皮革提供有效的拒水性和至少中等的拒油性。

[0295] 表 13

[0296] Saltillo 实施例 24 未处理的

[0297]

| | | |
|---|---|---|
| [0298] 低芥酸菜子油 | 1 | 4 |
| [0299] 培根油 | 3 | 4 |
| [0300] 马达油 | 3 | 4 |
| [0301] 柠檬汁 | 2 | 3 |
| [0302] 番茄酱 | 0 | 2 |
| [0303] 色拉味调料 | 2 | 4 |

[0304] 这些结果表明，本发明的氟化甲基丙烯酸酯共聚物向 Saltillo 瓷砖提供有效的

防污性。

[0305] 实施例 25

[0306] 在配备氮气吹扫、冷凝器和顶置式搅拌器的烧瓶中，将丙烯酸 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10- 十二氢全氟十二烷酯（化合物 8,2.70g）、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯 (0.505g)、甲基丙烯酸缩水甘油酯 (0.080g)、十二硫醇 (0.006g)、VAZO 64(0.050g)、氯化钠 (0.091g)、和 50g 异丙醇混合直至溶解，并且用氮气吹扫所述体系，然后在 55℃下加热 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。通过旋转蒸发器移除大部分异丙醇（约 40g）。加入水 (14g) 和冰醋酸 (0.017g)，并且通过旋转蒸发器移除剩余的异丙醇，获得包含约 2.5 重量％聚合物固体的水溶液。采用前述施用方法将所述聚合物施用到纸材上，并且采用测试方法 9 测定拒油性。结果示于表 14 中。

[0307] 表 14

[0308]

| 纸材 | 实施例 25 | 未处理的 |
|---|---|---|
| 目标氟含量，μg/g | 3000 | 0 |
| 试剂盒测试评分 | 1 | 0 |

[0309] 这些结果表明，本发明的氟化甲基丙烯酸酯共聚物提供中等的拒油性量度。