



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I502012 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：099137546

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 01 日

(51)Int. Cl. : C08L33/08 (2006.01)

C08L33/26 (2006.01)

C08L27/12 (2006.01)

(30)優先權：2009/11/09 美國

12/614,488

2009/11/09 美國

12/614,482

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國(72)發明人：布朗 傑洛德 歐朗 BROWN, GERALD ORONDE (CA)；希林斯基 維多利亞
安 HELINSKI, VICTORIA ANN (US)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐

(56)參考文獻：

TW 544444

審查人員：張展瑋

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 48 頁

(54)名稱

含氟聚合物乳化物

FLUOROPOLYMER EMULSIONS

(57)摘要

一種聚合物組合物，包含

A)一第一聚合物，包含

(a)疏水奈米粒子；

(b)(甲基)丙烯酸 C₁ 至 C₁₈，直鏈、支鏈或環狀烷酯；

(c)N-羥甲(甲基)丙烯醯胺或式(I)之單體

$$R-(OCH_2CH_2)_a-O-C(O)-C(R^1)=CH_2 \quad (I)$$
其中 R 係氫、C₁-C₄ 烷基或 -C(O)-C(R¹)=CH₂，且 R¹ 係 H 或 -CH₃；

該第一聚合物接觸於

B)一第二聚合物，包含

(d)一種式(II)氟化單體

$$R_f^1-L-X-C(O)-C(R)=CH_2 \quad (II)$$

其中 R_f¹ 係一種單價、部份或全面氟化、直鏈或支鏈、具有 2 至約 100 個碳原子的烷基；視需要以 1 至約 50 個氧原子阻斷；其中碳原子對氧原子之比例係至少 2:1，且無彼此鍵結之氧原子；L 係一鍵結或具有 1 至約 20 個碳原子的直鏈或支鏈的二價連接基團，該連接基團視需要由選自由以下組成之群組：-O-、-NR⁶-、-S-、-SO-、-SO₂-及-N(R⁶)C(O)-的 1 至約 4 個雜基阻斷，其中 R⁶ 係

H 或 C₁ 至 C₆ 烷基，且該連接基團視需要以 CH₂ Cl 取代；X 係 -O-、-N(R)- 或 -S-，其中 R 係 H 或 CH₃；

(e) 一如以上(b)中所描述之單體；以及

(f) 一如以上(c)中所描述之單體；

其限制條件為該第一聚合物包含約 50 至約 70 重量百分比的聚合物組合物，且其用於對基材提供撥油性、撥水性及機動撥水性。

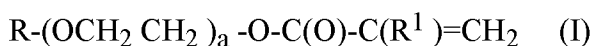
A polymer composition comprising

A) a first polymer comprising

(a) hydrophobized nanoparticle;

(b) C₁ to C₁₈, straight, branched, or cyclic alkyl (meth)acrylate;

(c) N-methylol (meth)acrylamide or a monomer of formula (I)

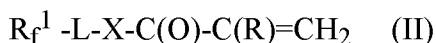


wherein R is hydrogen, C₁-C₄ alkyl, or -C(O)-C(R¹)=CH₂, and R¹ is H or -CH₃;

said first polymer in contact with

B) a second polymer comprising

(d) a fluorinated monomer of formula (II)



wherein R_f¹ is a monovalent, partially or fully fluorinated, linear or branched, alkyl radical having 2 to about 100 carbon atoms; optionally interrupted by 1 to about 50 oxygen atoms; wherein the ratio of carbon atoms to oxygen atoms is at least 2:1 and no oxygen atoms are bonded to each other; L is a bond or a linear or branched divalent linking group having 1 to about 20 carbon atoms, said linking group optionally interrupted by 1 to about 4 hetero-radicals selected from the group consisting of -O-, -NR⁶-, -S-, -SO-, -SO₂-, and -N(R⁶)C(O)-wherein R⁶ is H or C₁ to C₆ alkyl, and said linking group optionally substituted with CH₂ Cl; X is -O-, -N(R)-, or -S-, wherein R is H or CH₃;

(e) a monomer as described in (b) above; and

(f) a monomer as described in (c) above;

provided that the first polymer comprises from about 50% to about 70% by weight of the polymer composition, and its use to provide oil repellency, water repellency, and dynamic water repellency to substrates.

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99137546

※申請日：99.11.1

※IPC 分類：C08L ³³/₆₈ (2006.01)

³³/₆ (2006.01)

²⁷/₁₂ (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

含氟聚合物乳化物

FLUOROPOLYMER EMULSIONS

二、中文發明摘要：

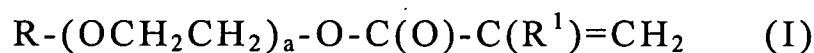
一種聚合物組合物，包含

A)一第一聚合物，包含

(a)疏水奈米粒子；

(b)(甲基)丙烯酸C₁至C₁₈，直鏈、支鏈或環狀烷酯；

(c)N-羥甲(甲基)丙烯醯胺或式(I)之單體

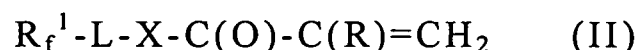


其中R係氫、C₁-C₄烷基或-C(O)-C(R¹)=CH₂，且R¹係H或-CH₃；

該第一聚合物接觸於

B)一第二聚合物，包含

(d)一種式(II)氟化單體



其中R_f¹係一種單價、部份或全面氟化、直鏈或支鏈、具有2至約100個碳原子的烷基；視需要以1至約50個氧原子阻斷；其中碳原子對氧原子之比例係至少2:1，且無彼此鍵結之氧原子；

L係一鍵結或具有1至約20個碳原子的直鏈或支鏈的二價連接基團，該連接基團視需要由選自由以下組成之群組： $-O-$ 、 $-NR^6-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 及 $-N(R^6)C(O)-$ 的1至約4個雜基阻斷，其中 R^6 係H或 C_1 至 C_6 烷基，且該連接基團視需要以 CH_2Cl 取代；

X係 $-O-$ 、 $-N(R)-$ 或 $-S-$ ，其中R係H或 CH_3 ；

(e)一如以上(b)中所描述之單體；以及

(f)一如以上(c)中所描述之單體；

其限制條件為該第一聚合物包含約50至約70重量百分比的聚合物組合物，且其用於對基材提供撥油性、撥水性及機動撥水性。

三、英文發明摘要：

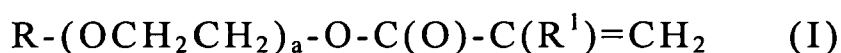
A polymer composition comprising

A) a first polymer comprising

(a) hydrophobized nanoparticle;

(b) C_1 to C_{18} , straight, branched, or cyclic alkyl (meth)acrylate;

(c) N-methylol (meth)acrylamide or a monomer of formula (I)

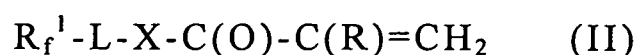


wherein R is hydrogen, C_1 - C_4 alkyl, or $-C(O)-C(R^1)=CH_2$, and R^1 is H or $-CH_3$;

said first polymer in contact with

B) a second polymer comprising

(d) a fluorinated monomer of formula (II)



wherein R_f^1 is a monovalent, partially or fully fluorinated, linear or branched, alkyl radical having 2 to about 100 carbon atoms; optionally interrupted by 1 to about 50 oxygen atoms; wherein the ratio of carbon atoms to oxygen atoms is at least 2:1 and no oxygen atoms are bonded to each other;

L is a bond or a linear or branched divalent linking group having 1 to about 20 carbon atoms, said linking group optionally interrupted by 1 to about 4 hetero-radicals selected from the group consisting of -O-, -NR⁶-, -S-, -SO-, -SO₂-, and -N(R⁶)C(O)- wherein R⁶ is H or C₁ to C₆ alkyl, and said linking group optionally substituted with CH₂Cl;

X is -O-, -N(R)-, or -S-, wherein R is H or CH₃;

(e) a monomer as described in (b) above; and

(f) a monomer as described in (c) above;

provided that the first polymer comprises from about 50% to about 70% by weight of the polymer composition, and its use to provide oil repellency, water repellency, and dynamic water repellency to substrates.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於由一種二階段乳化聚合作用製備之聚合物，其包含疏水無機氧化物粒子、氟化單體及非氟化丙烯酸聚合物單體。生成之組合物係有用於對基材提供加強的疏水性及疏液性，特別是對纖維狀基材。

【先前技術】

已知各種組合物用於作為處理劑以提供基材表面效應。表面效應包括對於濕氣、土壤及污斑的排斥性，以及其他效應，其係特別用於纖維狀基材，例如：纖維、編織物、紡織品、地毯、紙張、皮革及其他該種基材。許多該種處理劑係氟化聚合物或共聚物。

具有作為纖維狀基材處理劑效用的氟化聚合物組合物一般含有懸墜全氟烷基基團，其通常藉由各種連接基團附著至不含有氟的可聚合基團。然後生成之單體一般與其他單體共聚，該其他單體賦予基材額外的有利性質。可合併各種特殊的單體以賦予改良的交聯、乳膠穩定性及親和力。因為各成分除所期望之性質外，亦會賦予一些潛在不想要的性質，該特定的組合指涉所期望的用途。

美國專利申請案第2005/0095933號揭露用於處理紡織品的組合物由結合一種排斥劑組分、一種抗污斑組分、一種污斑釋放組分及粒子。各種商業上可購得之氟化聚合物係用作為排斥劑組分，而粒子係無機氧化物或鹼金屬鹽類。該氟化聚合物及粒子係分別加入一溶液，且因而呈現一種

該聚合物及粒子之混合物，將其施予至欲處理之基材。

二氯亞乙烯一般來說用於商業上可購得之氟化聚合物中，用以處理基材以得到表面效應。含有VDC之聚合物的主要副產物係熟知為鹽酸。釋放出來的鹽酸不只造成聚合物的降解，亦可能造成處理紡織品的褪色與泛黃。此外，NIOSH(National Institute for Occupational Safety and Health)已建立對二氯亞乙烯建議曝露限度之最低可行濃度(0.4 ppm，量化分析之限制)。NIOSH亦視二氯亞乙烯為一可能的人類致癌物。因此，應限制用在處理基材中的二氯亞乙烯。

氟化聚合物之消耗規定在處理基材時使用較低量以提供表面效應。然而，藉由使用含有短鏈六碳或更少之全氟烷基基團的聚合物以減少氟的用量未獲得商業上之成功。因此，仍需要用於處理基材之組合物，該組合物不含有二氯亞乙烯並給予包含持久撥水性及撥油性的表面效應，其使用較少的昂貴氟化組分同時維持性能之水準。本發明提供該等組合物。

【發明內容】

本發明包含一種聚合物組成物，包含

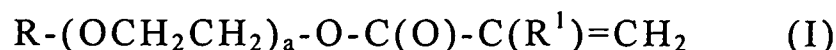
A)一第一聚合物，包含於無水基準

(a)約0.1至約1.0重量百分比的疏水奈米粒子；

(b)約89至約99.8重量百分比的一或多個(甲基)丙烯酸之 C_1 至 C_{18} 的單體，直鏈、支鏈或環狀烷酯；

(c)約0.1至約10.0重量百分比的選自由N-羥甲基(甲基)

丙烯醯胺及式(I)單體組成之群組之一或多個單體：

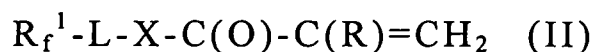


其中 R 係氫、C₁-C₄ 烷基或 -C(O)-C(R¹)=CH₂，及 R¹ 係 H 或 -CH₃；

該第一聚合物接觸於

B) 一第二聚合物，包含於無水基準

(d) 從約 70% 至約 90% 重量百分比的式(II)氟化單體



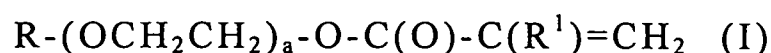
其中 R_f¹ 係單價、部份或全面氟化、直鏈或支鏈、具有 2 至約 100 個碳原子的烷基；視需要以 1 至約 50 個氧原子阻斷；其中碳原子對氧原子之比例係至少 2:1，且無彼此鍵結之氧原子；

L 係一鍵結或具有 1 至約 20 個碳原子的直鏈或支鏈的二價連接基團，該連接基團視需要由選自 -O-、-NR⁶-、-S-、-SO-、-SO₂- 及 -N(R⁶)C(O)-，其中 R⁶ 係 H 或 C₁ 至 C₆ 烷基組成之群組的 1 至約 4 個雜基阻斷，且該連接基團視需要以 CH₂Cl 取代；

X 係 -O-、-N(R)- 或 -S-，其中 R 係 H 或 CH₃；

(e) 約 10 至 30 重量百分比的一或多個(甲基)丙烯酸 C₁ 至 C₁₈ 單體，直鏈、支鏈或環狀烷酯；以及

(f) 約 0.1 至約 10.0 重量百分比的選自由 N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺及式(I)單體組成之群組之一或多個單體



其中 R 係氫、C₁-C₄ 烷基或 -C(O)-C(R¹)=CH₂，及 R¹ 係 H

或 $-\text{CH}_3$ ；

其限制條件為該第一聚合物包含約 50 至約 70 重量百分比的該聚合物組合物。

本發明進一步包含一種對基材提供撥油性、撥水性及動態撥水性的方法，包含將該基材與一種如上述之聚合物組合物接觸。

本發明進一步包含一種經由根據上述之方法處理的基材。

【實施方式】

在下文之註冊商標係由以上事例指派。

術語「(甲基)丙烯酸酯」，除非另有特別指明，包含甲基丙烯酸及丙烯酸之酯類。例如，(甲基)丙烯酸己酯包含丙烯酸己酯及(甲基)丙烯酸己酯兩者。

本文中術語「氟化丙烯酸酯」、「氟化硫丙烯酸酯」及「氟化丙烯醯胺」，除非另有特別指明，如以下所述指涉式 (IIa)、(IIb)、(IIc)、(IId) 及 (IIe) 化合物，其中 R 係選自由 H、Cl、F 及 CH_3 組成的群組。

本發明關於一種組合物，包含一種用於對纖維狀基材，例如紡織品，賦予撥油性及撥水性的氟化聚合物。該聚合物係從一種氟化(甲基)丙烯酸酯、非氟化(甲基)丙烯酸酯及奈米粒子之二階段乳化聚合作用獲得。

本發明提供用於給予基材表面效應的組合物，其中利用二階段聚合法製備的乳化聚合物具有在第一階段聚合反應過程中分散的非氟化疏水粒子，用以形成聚合物。生成之

組合物相較於傳統商業上可獲得不含粒子之處理劑，提供受處理基材可媲美的或強化的表面效應之性能及耐久性。已發現在聚合物結構中併入少至0.1重量百分比的小量粒子，可有效加強性能。併入聚合物中的粒子組分較佳為約0.1至約1重量百分比，更加為約0.1至約0.8重量百分比，且最佳為約0.2至約0.6重量百分比。另外，約0.2至約1，較佳為約0.3至約1，且較佳為約0.3至約8重量百分比的該粒子組分存在於該聚合物中。本發明允許使用較低量之處理劑，或使用含有少於8個碳原子之短全氟烷基基鏈(且因此含有較少氟)，同時提供可媲美的或較優的效能。

用於本發明中的較佳聚合物，包含該些併入一種氟化組分的聚合物，其中 R_f^1 係具有2至約7個碳原子的單價、部分或全面氟化、直鏈或支鏈烷基；視需要由1至約6個懸鏈氧原子阻斷；其中碳原子對氧原子的比例係至少為2:1。該聚合物與一般商業上之表面處理劑相較含有較少氟，然而提供以其處理的基材實質上相等或較優的表面性質。此外，本發明之較佳聚合物不含二氯亞乙烯，故對環境較有利。

本發明之聚合物組合物係由彼此物理接觸的第一及第二聚合物組成。該第一聚合物係在一初始聚合作用中形成，接著在第二聚合作用中形成該第二聚合物。該第二聚合物可形成一完全圍繞該第一聚合物的芯殼結構，其中該第一聚合物係芯，而該第二聚合物係殼。另外，該第二聚合物可部分圍繞該第一聚合物。本文中所用之術語「芯殼」包

括此兩種替代方案。較佳為形成一種芯殼結構，因為該第二聚合物被氟化，且預期在該結構外側具有此聚合物。該第二聚合物與一被處理基材的最大化接觸，可助於給予該基材最大的表面效應。

該本發明之聚合物係由二階段聚合作用製備。在第一聚合作用中，將上述之組分(a)、(b)及(c)反應以產生一種第一聚合物。其後，在第二聚合作用中將該生成之第一聚合物與上述之組分(d)、(e)及(f)反應，以產生該第二聚合物，其為本發明之聚合物。選擇各聚合作用組分之重量百分比以加成至100%。第一階段聚合物係最終產物聚合物之約50至約70重量百分比。較佳為該第一階段聚合物係最終產物聚合物之約55%至約70%。更佳為該第一階段聚合物係最終產物聚合物之約55%至約65%。

該第一階段聚合物係從一第一聚合作用製備，包含組分(a)疏水奈米粒子，(b)一或多個(甲基)丙烯酸烷酯之單體，及(c)選自由N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺及上述式(I)單體組成之群組的一或多個單體。

在該第一聚合作用中使用的該疏水奈米粒子組分可為任何無機氧化物粒子，具有如羥基、胺基或其混合物的基團。在一實施例中，該疏水奈米粒子組分包含Si、Ti、Zn、Mn、Al及Zr之無機氧化物。較佳為該無機氧化物具有約10至500 nm的平均粒子尺寸；50至500 nm；80至400 nm及100至約300 nm。在另一實施例中，顆粒組分係一種氣體粒子。在一更進一步實施例中，該顆粒組分係一種膠

體粒子，其係由烷氧基矽烷、氯矽烷、烷氧化金屬或鹵化金屬之水解所組成。

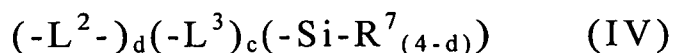
在一實施例中，該無機氧化物至少部份以疏水基表面修飾；較佳為衍生自無機氧化物與疏水性表面處理劑之反應的疏水基，該疏水性表面處理劑係選自由下列組成之群組，烷基鹵矽烷類包含 C_1 至 C_{18} 烷基三氯矽烷、 C_1 至 C_{18} 二烷基二氯矽烷、 C_1 至 C_{18} 三烷基氯矽烷；烷基烷氧矽烷類包含 C_1 至 C_{18} 烷基三甲氧矽烷、 C_1 至 C_{18} 二烷基二甲氧矽烷、 C_1 至 C_{18} 三烷基甲氧矽烷、烷基二矽胺烷包含六甲基二矽胺烷；聚二烷基矽氧烷包含聚二甲基矽氧烷；及其混合物。

用於形成本發明之組合物的商業上可購得之表面修飾無機氧化物包括可由Evonik Industries, Essen, Germany購得名為AEROSIL、AEROXIDE及R系列之氣體二氧化矽商品；具體為使用AEROXIDE LE1、LE2及LE3。其他商業的表面修飾無機氧化物包括購自Cabot Corporation, Tuscola, IL之名為CABOSIL的商品；及購自Wacker Chemie, Munich, Germany之HDK粒子系列。

本發明之組合物中使用的膠體粒子包括膠體鋁氧，例如：購自Vista Chemical Company, West Creek, NJ的CATAPAL及DISPAL鋁氧；膠體二氧化矽懸浮物，例如：購自Nalco Chemical Company, Naperville, IL的NALCO矽石。

本發明中使用的至少部分表面經以疏水基修飾的特殊無

機氧化物，可合成製得。本發明之一實施例係一組合物，其中無機氧化物係表面經修飾的無機氧化物粒子包含獨立選自由Si、Ti、Zn、Zr、Mn、Al及其組合組成之群組之M原子之氧化物；具有與至少一式(IV)所表示之基團共價鍵結的表面的至少一粒子



其中：

L^2 表示共價鍵結至M的氧；且各 L^3 係獨立選自由H、 C_1 - C_2 烷基及OH所組成的群組；d及c係整數，而使得：d大於或等於1，c大於或等於0，且d加c之總和小於或等於3；

R^7 係一含有1至18個碳原子的直鏈、支鏈或環狀烷基。

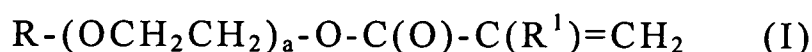
該粒子係由無機氧化物與各種烷基矽氧烷、矽氮烷、多烷基矽氧烷反應製備。該些反應係通常在例如戊烷、庚烷或異辛烷的烴類溶劑中，於例如氮之惰性氛圍下，例並加熱至溫度約50°C至約100°C而進行。數小時後，藉由常規方法分離產物，例如：離心，並洗滌。生成之粒子具有至少一個共價鍵結至該粒子的氧及疏水性聚矽氧以及至少一個氮。

在本發明之第一階段乳化聚合作用中的組分(b)係選自由(甲基)丙烯酸烷酯組成之群組的一或多個單體，其中烷基係 C_1 至 C_{18} 、直鏈或支鏈或環狀。較佳為組分(b)的比例係佔第一聚合物的約89至約99.8重量百分比，更佳為約90至約98重量百分比，且更佳為約91至約97重量百分比。

具體可用在組分(b)中的(甲基)丙烯酸烷酯單體包括：

(甲基)丙烯酸十八烷醯酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸十三酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及其他。較佳單體係(甲基)丙烯酸十八烷醯酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸十三酯或其混合物。該些單體係可自商業上購得。

在第一階段乳化聚合作用中的組分(c)係選自由N-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺，及下述化學式單體組成之群組的一或多個單體：

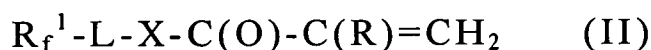


其中 a 係 1 至約 10，R 係氫、 C_1 - C_4 烷基或 $-C(O)-C(R^1)=CH_2$ ，且 R^1 係 H 或 $-CH_3$ 。在第一階段聚合物中存在有約 0.1 至約 10 重量百分比的組分(c)，較佳為約 0.5 至約 10 重量百分比，更佳為約 0.5 至約 0.8 重量百分比。較佳單體為(甲基)丙烯酸烯丙酯、N-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺，及乙氧基化單體。在乙氧基化單體中，較佳的是下標符號 a 係約 4 至約 10。

該第一乳化聚合作用產生一第一聚合物，在本文中亦指稱為第一階段聚合物或乳化液 1。在第二聚合作用開始之前，進行該第一乳化聚合作用至高轉化率。通常製備組分之前乳化液混合物以進行第二階段聚合作用，並加入第一階段聚合作用中生成的聚合物。因此第二聚合作用係在存在有第一聚合物時進行。

第二聚合作用進一步包含(d)一或多個式(II) $R_f^1-L-X-C(O)-C(R)=CH_2$ 之氟化(甲基)丙烯酸酯單體，(e)一或多個(甲基)丙烯酸烷酯之單體，及(f)選自由N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺及上述式(I)單體組成之群組的一或多個單體。該第一階段聚合物中的產物聚合物包含該聚合物之約20至約75重量百分比。該聚合作用係在一溶劑中進行，視需要存在有界面活性劑。

第二階段聚合作用中的組分(d)係一式(II)之氟化單體



其中 R_f^1 係一種單價、部份或全面氟化、直鏈或支鏈、具有2至約100個碳原子的烷基；視需要以1至約50個氧原子阻斷；其中碳原子對氧原子之比例係至少為2:1，且無彼此鍵結之氧原子；L係一具有1至約20個碳原子的鍵結或直鏈或支鏈的二價連接基團，該連接基團視需要由選自-O-、-NR⁶-、-S-、-SO-、-SO₂-及-N(R⁶)C(O)-，其中R⁶係H或C₁至C₆烷基，組成之群組的1至約4個雜基阻斷，且該連接基團視需要以CH₂Cl取代；X係選自由-O-、-N(R)-及-S-組成的群組；其中R係H、Cl、F或CH₃。

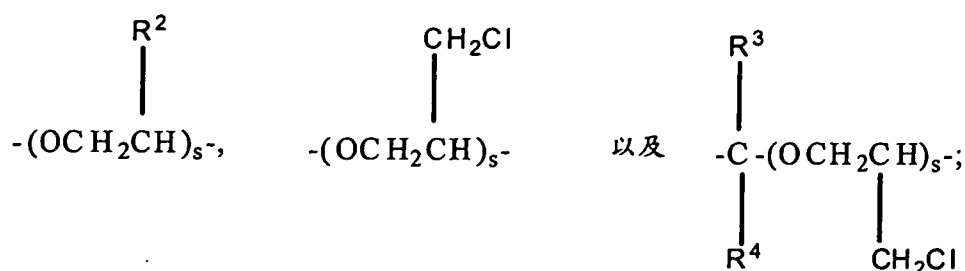
較佳為 R_f^1 基團包括

$F(CF_2)_n$ 、 $F(CF_2)_nO(CF_2)_n$ 、 $F(CF_2)_nOCFHCF_2$ ，或
 $F(CF_2)_n[OCF_2CF(CF_3)]_p[OCF_2CF_2]_q$ ，其中n係1至約6；x係1至約6；且p、q及m各係獨立為1至約3。

較佳為L係一鍵結、R⁵、R⁶-A、A或環氧乙烷，其中

A係C₁-C₆烷基且R⁵係一選自由下列所組成之群組的二價

基： $-\text{S}(\text{CH}_2)_u-$ 、

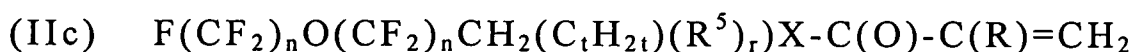
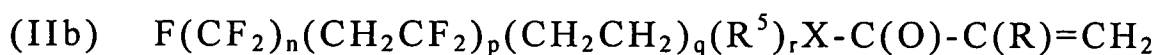
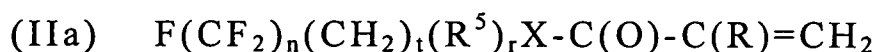


u 係一約2至約4的整數；

s 係一1至約50的整數；及

R^2 、 R^3 及 R^4 各係獨立為氫或含有1至約6個碳原子的烷基。

較佳為該單體(II)係選自由式(IIa)、(IIb)、(IIc)及(IId)組成之群組：



其中

X 係 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ ；或 $-\text{S}-$ ；

n 係一1至約6的整數；

t 係一1至約10的整數；

x 係一1至約6的整數；

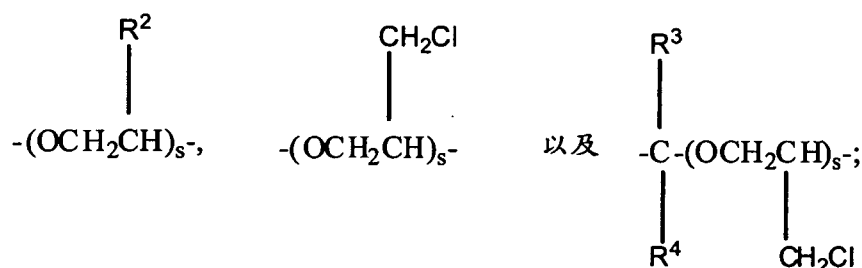
p 、 q 及 m 係各獨立為1至約3的整數；

r 係0或1；

v 係一1至約4的整數；

R^5 係選自由 $-\text{S}(\text{CH}_2)_u-$ 組成之群組的二價基

u係一約2至約4的整數；



s係一1至約50的整數；及

R^2 、 R^3 及 R^4 各係獨立為氫或含有1至約6個碳原子的烷基。

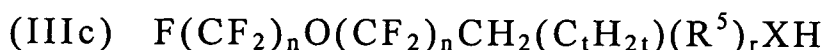
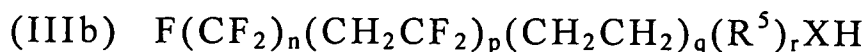
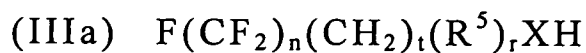
氟化組分(d)係約70至約90重量百分比的第二聚合物存在於第二聚合作用中，較佳為約75至約90重量百分比，更佳為約75至約80重量百分比。

可用於形成本發明之組合物的式(IIa)、(IIb)、(IIc)及(IIId)之氟化丙烯酸酯類及氟化硫丙烯酸酯類，其中X係O或S，係藉由以相對應的氟化醇類及氟化硫醇類與丙烯酸聚合物酸、甲基丙烯酸、2-氯丙烯酸或2-氟丙烯酸如US Patent 3,282,905及European Patent Application 1632542 A1所述步驟進行酯化作用而製備。另外，式(IIa)、(IIb)、(IIc)及(IIId)之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯類可根據U.S. Patent 3,890,376中所揭示的步驟以相對應的硝酸鹽酯製得。

可用於形成本發明之組合物的式(IIa)、(IIb)、(IIc)及(IIId)之氟化丙烯酸鹽胺類，其中X係-N(R)-，係藉由以相對應的氟化胺與氟化丙烯酸、氟化甲基丙烯酸、氟化2-氯丙烯酸或氟化2-氟丙烯酸於存在例如：三乙胺(TEA)之鹼進

行縮合作用而製備。通常該縮合作用中使用非羥系烴類溶劑，例如：甲苯或二甲苯，或鹵碳，例如：二氯甲烷。

可用於形成適於在本發明中使用之氟化丙烯酸酯類的氟化醇類或硫醇類包括該些式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)及(IIId)：



其中

n 、 p 、 q 、 t 、 R^1 、 X 及 v 係揭示如上。

在式(IIIa)中，該全氟烷基基團較佳為直鏈，雖然含有支鏈的全氟烷基基團係適當的。可用於製備本發明式(IIa)，其中 X 係 O ，的氟化醇類係購自 E. I. DuPont de Nemours and Company Inc., Wilmington, DE 19898 USA。氟化醇類混合物可用於形成式(IIa)之全氟化醇類。例如，可使用式 $F(CF_2)_n(CH_2)_tOH$ 之全氟烷基乙醇混合物，其中 n 範圍係1至6且 t 係2，或可使用經純化分餾物。全氟烷基乙醇，其中 t 係2，且 n 係4或6，可由分餾商業上可購得的全氟烷基乙醇之短鏈聚合物混合物得到。商業上可購得的具體式(IIIa)之氟化醇類包括 *1H,1H,2H,2H*-全氟-1-己醇、*1H,1H*,-全氟-1-己醇、及 *1H,1H,2H,2H*-全氟-1-辛醇。

可用於本發明中的式(IIIb)之氟化短鏈聚合物醇類，其中 R^1 係一具有1至6個碳原子且 X 係 O 的直鏈或支鏈全氟烷基基團，可由合成得到。氟化亞乙烯(VDF)與直鏈或支鏈

碘化全氟烷基的短鏈聚合作用係熟知，且產生結構 $R_f^1(CH_2CF_2)_pI$ 之化合物，其中 p 係 1 或更多且 R_f^1 係 $F(CF_2)_n$ ，其中 n 係 1 至 6，較佳為 n 係 4 或 6。例如：參見 Balague, et al, 「Synthesis of fluorinated telomers, Part 1, Telomerization of vinylidene fluoride with perfluoroalkyl iodides」, J. Fluor Chem. (1995), 70(2), 215-23。具體的碘化短鏈聚合物係由分餾單離。碘化短鏈聚合物可由美國專利第 3,979,469 號中所述之步驟以乙烯處理，以形成碘化乙烯短鏈聚合物 $R_f^1(CH_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_qI$ ，其中 q 係 1 至 3 或更多。碘化乙烯短鏈聚合物可根據在 WO 95/11877 中所揭示的步驟以發煙硫酸處理並水解，以提供相對應的醇類短鏈聚合物 (IIIb)。另外，該碘化乙烯短鏈聚合物可依序以 N-甲基甲醯胺處理及接著以乙醇/酸水解。

衍生自氟化亞乙烯及乙烯的短鏈聚合作用之具體的氟化醇類短鏈聚合物 (IIIa) 及 (IIIb)，並可用於形成用於本發明中之氟化丙烯酸酯包括，但不限於 $C_4F_9CH_2CH_2OH$ 、 $C_4F_9(CH_2CH_2)_2OH$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ 、 $C_6F_{13}(CH_2CH_2)_2OH$ 、 $C_6F_{13}(CH_2CH_2)_3OH$ 、 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$ 、 $C_4F_9(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$ 、 $C_4F_9(CH_2CF_2)_3CH_2CH_2OH$ 、 $C_4F_9CH_2CF_2(CH_2CH_2)_2OH$ 、 $C_4F_9(CH_2CF_2)_2(CH_2CH_2)_2OH$ 、 $C_6F_{13}CH_2CF_2CH_2CH_2OH$ 、 $C_6F_{13}(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$ 、 $C_6F_{13}(CH_2CF_2)_3CH_2CH_2OH$ 、 $C_6F_{13}CH_2CF_2(CH_2CH_2)_2OH$ 、 $C_6F_{13}(CH_2CF_2)_2(CH_2CH_2)_2OH$ 。群組 C_3F_7 、 C_4F_9 及 C_6F_{13} 在具體醇類列表及本文的實例中，除非另有指明，否則指涉

直鏈全氟烷基基團。

式(IIIc)之氟化醇類，其中 p 係 1 且 R_f^1 係一具有 1 至 6 個碳原子且 X 係 O 的直鏈或支鏈全氟烷基基團，可由合成得到。碘化全氟烷基乙醚，例如： $F(CF_2)_nOCF_2CF_2I$ ，可由美國專利第 5,481,028 號實例 8 中所描述的步驟製造，其係利用全氟烷基乙烯基醚作為起始點。在第二反應中，碘化全氟烷基乙醚與過量乙烯在上升的溫度及壓力中反應以形成乙基碘短鏈聚合物， $F(CF_2)_nOCF_2CF_2(CH_2CH_2)_qI$ 。雖然乙烯的添加可由熱進行，較佳為使用適當的催化劑。較佳為該催化劑係過氧化物催化劑，例如：過氧化苯甲醯、過氧化異丁醯、過氧化丙醯或過氧化乙醯。更佳為該過氧化物催化劑係過氧化苯甲醯。該反應之溫度並無限制，但較佳溫度範圍係 110°C 至 130°C 。反應時間隨催化劑及反應條件而變動，但我們發現 24 小時即足夠。產物可藉由將未反應起始物與最終產物分離的任何方法純化，但較佳為蒸餾。每莫耳碘化全氟烷基乙醚使用約 2.7 莫耳乙烯，溫度為 110°C 且在自然壓力下反應 24 小時，並以蒸餾純化產物可獲得高達理論的 80% 的良好產率。碘化乙基全氟烷基乙醚可根據 WO 95/11877 中所揭露的步驟以發煙硫酸處理並水解以得到相對應的醇類，例如： $F(CF_2)_nOCF_2CF_2(CH_2CH_2)_qOH$ 。另外，該乙基碘全氟烷基醚可以 N-甲基甲醯胺處理，接著以乙醇/酸水解。

(IIIc) 之高級同系物，其中 p 係 2 或 3，可由四氟乙烯與碘化全氟烷基乙醚(XI)之短鏈聚合作用得到，其中 p 係 1，接

著以蒸餾分離單離短鏈聚合物，然後以乙烯進行短鏈聚合作用。該碘化乙烯短鏈聚合物之高級同系物(q係2或3)可以過量乙烯在高壓得到。

具體的可用於本發明中的式(IIIc)之氟化醇類包括，但不限於， $C_2F_5OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$ 、 $C_2F_5O(CF_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$ 、 $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$ 、 $C_3F_7O(CF_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$ 、 $C_4F_9OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$ 、 $C_4F_9O(CF_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$ 、 $C_6F_{13}OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$ 、 $C_6F_{13}O(CF_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$ 。

可用於本發明中的式(IIId)之氟化醇類，其中v係1至約4且 R_f^1 係一具有1至6個碳原子的直鏈或支鏈全氟烷基基團，且X係O，係由合成得到。式(IIIe)化合物係藉由全氟烷基乙烯基醚與二元醇於存在有鹼金屬化合物時反應製備。較佳乙醚包括該些式 $F(CF_2)_nOCF=CF_2$ ，其中n係一至六個碳。較佳二元醇包括二伸乙二醇。該二元醇用量對每莫耳醚約1至約15莫耳，較佳對每莫耳醚約1至約5莫耳。適當的鹼金屬化合物包括鹼金屬、鹼土族金屬、鹼氫氧化物、鹼氫化物或鹼金屬氫化物。較佳係鹼金屬，例如：Na、K或Cs或鹼氫化物，例如：NaH或KH。該反應係在約環境溫度至約120°C之溫度進行，較佳為約40°C至約120°C。該反應可在一視需要溶劑中進行，例如：醚或腈。

式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)及(IIId)之醇類相對應的硫醇，其中X係S，可從氟化碘化物化合物由在J. Fluorine Chemistry, 104, 2 173-183 (2000)中描述的步驟以各種試劑

處理得到。一實例係碘化乙烯短鏈聚合物與硫乙酸酯鈉之反應，接著水解。

一較佳實施例係本發明之一組合物，如以上所述，其中式(II)係式(IIa)；更進一步其中 $F(CF_2)_n$ 係 C_4 至 C_6 全氟烷基基團，且更進一步其中X係O。

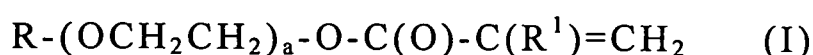
另一較佳實施例係本發明之一組合物，如以上所述，其中式(II)係式(IIb)；較佳為其中 $F(CF_2)_n$ 係 C_4 至 C_6 全氟烷基基團；更較佳為其中p及q係1；且更較佳為其中X係O。

另一較佳實施例係本發明之一組合物，如以上所述，其中式(II)係式(IIc)；且更進一步其中下標符號n係2至6全氟烷基醚基團；且較佳為其中X係O。

另一較佳實施例係本發明之一組合物，如以上所述，其中式(II)係式(IId)；且更進一步其中 $F(CF_2)_n$ 係 C_4 至 C_6 全氟烷基醚基團；且較佳為其中X係O。

在第二階段聚合作用中使用的第二組分(e)係(甲基)丙烯酸 C_1 至 C_{18} 、直鏈、支鏈或環狀烷基酯之一或多個單體的約10至30重量百分比。較佳為組分(e)之比例係約15至約25重量百分比，更較佳為約18至約23重量百分比。可用於組分(e)中之具體的(甲基)丙烯酸烷基酯係如同該些以上為組分(b)所羅列。

在第二階段聚合作用中使用的第三組分(f)係選自由N-羥甲(甲基)丙烯酸醯胺及式(I)單體組成之群組之一或多個單體之約0.1至約10.0重量百分比。



其中R係氫、C₁-C₄烷基或-C(O)-C(R¹)=CH₂，且R¹係H或CH₃。較佳為組分(f)之比例係約0.5至約7重量百分比，更佳為約1至約5重量百分比。組分(f)的具體較佳單體係如同該些以上為組分(c)所羅列。

本發明之聚合物具有約0.1%至約10%的氟含量。較佳為氟含量係約0.5%至約7%，更佳為約0.5%至約5%，且更佳為約1%至約5%，各以25%固體之產物為基礎。

用於製備本發明之聚合物的聚合作用反應係通常為在存在有界面活性劑時進行。可用於本發明中之陽離子性、陰離子性及非離子界面活性劑係該些一般來說用來製備水性乳液的任何界面活性劑。適當的陽離子性試劑包括，例如：十二烷基三甲基醋酸銨、三甲基十四氯化銨、十六烷基三甲基溴化銨、三甲基十八烷基氯化銨，乙氧基化烷胺鹽及其他。一適當的陽離子界面活性劑之較佳實例係乙氧基化烷胺鹽之氯甲烷鹽類，例如：具有15莫耳之環氧乙烷的18-碳烷基胺，例如：購自Akzo Nobel, Chicago, Ill的ETHOQUAD 18/25。適用於本文中的非離子界面活性劑包括環氧乙烷與C₁₂至C₁₈脂肪醇、C₁₂至C₁₈脂肪酸、在烷基中具有8至18個碳原子的烷基苯酚、C₁₂至C₁₈烷硫醇及C₁₂至C₁₈烷胺之縮合產物。適當非離子界面活性劑之較佳實例，如與陽離子界面活性劑合併使用，係乙氧基化十三醇界面活性劑，例如：可購於Stepan Company, Northfield, Ill的MERPOL SE。可用於本文中的適當陰離子界面活性劑包括烷羧酸及其鹽類、烷酸式硫酸鹽及其鹽類、烷磺酸

及其鹽類、烷乙氧硫酸鹽及其鹽類、 α 烯烴磺酸鹽、烷醯胺伸烷基磺酸鹽等等。廣泛來說，較佳為該些其中烷基具有8至18個碳原子的陰離子者。具體而言，較佳為烷硫酸鈉鹽，其中烷基平均為約12個碳，例如：SUPRALATE WAQE界面活性劑，可自Witco Corporation, Greenwich, CN購得。

除了上述成分及水，最終乳化聚合物視需要含有副溶劑，例如：三伸丙二酯、二伸丙二醇、1,2-丙二醇、己二醇、丙二醇、乙二醇、丙酮及其他該些可存在有高達濕乳化液之約10重量百分比，較佳為介於約5至約10重量百分比之間。

利用乳化聚合作用製備本發明之聚合物。製程係在兩個聚合作用階段中執行。第一聚合作用形成一第一聚合物(乳化液1)。該製程係在一適用於攪拌器的反應器皿中執行，並以外部分法加熱或冷卻進料。欲聚合之單體係在含有適當界面活性劑，及視需要一有機溶劑，之水溶液中乳化，以提供濃度為約5至約50重量百分比的乳化液。通常將溫度上升到約40°C至約70°C以在經添加之催化劑的存在下有效於聚合作用。適當的催化劑係任何一般來說已知用於起始乙烯性不飽和化合物之聚合作用的試劑。一般來說使用的引發劑包括2,2'-偶氮二異丁基脒二鹽酸鹽；2,2'-偶氮二異丁腈；2,2'-偶氮雙(2-甲基丙基脒)二鹽酸鹽及2,2'偶氮雙(2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈)。加入引發劑的濃度以欲聚合之單體的重量為基準通常為0.1至約2重量百分比。為

了調控生成之聚合物的分子量，聚合作用過程中視需要存在有小量鏈鎖轉移劑，例如：4至約18個碳原子的烷硫醇。在聚合作用的第二個階段中，形成一第二聚合物乳化液。將該第二聚合物之組分加入含有第一聚合物乳化液之相同反應器。第二聚合作用中的欲聚合單體在含有適當界面活性劑，及視需要有機溶劑的水溶液中乳化，以形成濃度為約5至約50重量百分比的前聚合物乳化液(在本文實例中的乳化液2)。將此乳化液加入該第一聚合物中並引發聚合作用，通常為在溫度約40°C至約70°C，存在有加入的催化劑，如第一聚合作用所描述。

完成該第二階段聚合作用之後，將一陰離子性或陽離子界面活性劑加入該乳化液。聚合作用過程中如使用一陰離子性界面活性劑，則在聚合作用之後加入一陽離子界面活性劑。聚合作用過程中如使用一陽離子界面活性劑，則在聚合作用之後加入一陰離子界面活性劑。本發明之乳化液中同時存在有陰離子及陽離子界面活性劑，以達到特定應用所需之 ζ 電位，並在使用該乳化液過程中於高鹼度、高陰離子濃度或或高切力的條件下具有所想要的化學及機械穩定性。

本發明之聚合物可進一步包含選擇性組分。視需要組分之實例包括(甲基)丙烯酸2-羥乙基酯(2-丙烯酸，2-甲基-，2-羥乙酯)，可用於加強乳化安定性、提高交聯作用及提高貼附至基材上因而有助於耐久性之目的。視需要組分之其他實例包括一用於作為鏈鎖轉移劑之烷烴硫醇，或二醇類

共溶劑，例如：丙二醇或二伸丙二醇，其有助於最終乳液中的穩定性。視需要組分係存在為第一聚合物，或第二聚合物，或兩者的0至約2重量百分比。

在另一實施例中，本發明之組合物可進一步包括一般來說與該聚合物處理劑一起使用的其他添加劑，例如：pH調整劑、交聯劑、潤濕劑、封端異氰酸酯、蠟增效劑及其他相關領域中具通常知識者已知的其他添加劑。該加工或試劑之實例包括助劑、發泡劑、潤滑劑、抗污劑等等。特定對纖維狀基材而言，當處理合成或棉織品，可利用一潤濕劑，例如：自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 取得之 ALKANOL 6112。當處理棉或混棉織品，可利用抗皺樹脂，例如：自 Omnova Solutions, Chester, SC 取得的 PERMAFRESH EPC。

當用於處理纖維狀基材，本發明之聚合物可與其他表面處理劑混合，以同時施予該基材，或可和其他表面處理劑以一前一後的方式施予。該其他處理劑之實例係該些提供表面效應之處理劑，例如：不需熨燙(no iron)、易於熨燙(easy to iron)、收縮率控制(shrinkage control)、防皺(wrinkle free)、免燙(permanent press)、濕度控制(moisture control)、柔軟(softness)、強韌(strength)、防滑(anti-slip)、抗靜電(anti-static)、防鉤傷(anti-snap)、防起毛毯(anti-pill)、防污(stain repellency)、易去污(stain release)、撥污性(soil repellency)、免污(soil release)、撥水性(water repellency)、撥油性(oil repellency)、氣味控制

(odor control)、抗 菌 (antimicrobial)、太 陽 防 護 (sun protection)、除 塵 力 (cleanability) 及 相 似 的 效 果。

本發明進一步包含一種處理纖維狀基材的方法以賦予撥油性、撥水性及動態撥水性，包含：如以上所述，將基材之表面與本發明之聚合物接觸。呈水性乳液狀的該本發明之聚合物係與欲賦予撥油性及撥水性的基材直接接觸。本發明之乳液係單獨或與稀釋非氟化聚合物、其他紡織品處理劑或加工劑摻和施用。該組合物可在製造工廠、零售處或安裝及使用前，或在顧客端施用。

適於施以本發明之方法的纖維狀基材包括如下列所述。本發明之乳化聚合物一般係以噴灑、浸泡、填料或其他熟知的方法施予纖維狀基材。本發明之乳液一般係以水稀釋至約 5 g/L 至約 100 g/L 濃度，較佳為約 10 g/L 至約 50 g/L，以全配方之乳液的重量而定。在移除過量液體之後，例如：利用壓輥，乾燥經處理的編織物然後以加熱硬化，例如：加熱到 110°C 至 190°C 至少 30 秒，通常為 60 至 180 秒。該硬化處理加強了排斥性及耐久性。該些係典型的硬化處理條件，一些商品儀器可因其之特殊設計特徵，而在這些範圍外操作。

本發明進一步包含一纖維狀基材，其具有以上述方法施予本發明之聚合物的表面。較佳為該經處理基材具有約 0.05 至約 0.5 重量百分比的氟含量，更佳為約 0.1 至約 0.4 重量百分比。

適當的基材包括纖維狀基材。該纖維狀基材包括：編織

纖維或不織布、紗線、編織物、編織物摻合物、紡織品、非編織物、紙張、皮革、毛皮地毯及地毯。其等係由天然或合成纖維構成，包含：棉、纖維素、羊毛、絲綢、聚醯胺、聚酯、聚烯烴、聚丙烯腈、聚丙烯、人造絲、耐綸、醯胺及乙酸酯。「編織物摻合物」意指由兩種或多種形式之纖維所構成的編織物。通常，該些摻合物係至少一種天然纖維及至少一種合成纖維的組合，但亦可包括兩種或多種天然纖維之混合或兩種或多種合成纖維之混合。地毯基材可染色、著色、印刷或褪染。地毯基材中的纖維及紗線可染色、著色、印刷或褪染。地毯基材可水洗或不可水洗。特別利於施予本發明之聚合物以賦予排斥性質之基材包括：聚醯胺(例如：耐綸)、聚酯、棉及聚酯及棉之摻合物。非編織物基材包括，例如：紡黏不織布，例如：可自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 購得的 SONTARA，及紡黏-熔噴-紡黏(SPS)不織布。

本發明之乳液可用於賦予基材表面對油及水的排斥性。該排斥性可耐多次洗滌。粒子之存在有助於放大多次(多達約20次)洗滌的耐久性。當含有具有約2至約7個碳原子的短鏈全氟烷基基團時，本發明之聚合物乳化液亦具有提供該排斥性的優勢。因此，本發明之聚合物提供相當於含有長鏈全氟烷基基之常規處理劑的氟功效。本發明之乳化液的優勢為，因為其穩定性故可在多種應用條件下使用。本發明之經處理基材，可用於多種應用及產物，例如：衣物、防護衣、地毯、鋪墊、陳設品及其他用途。上述預設

的傑出表面性質有助於維持表面乾淨且因此延長使用期限。

測試方法及材料

於實例中使用下列測試步驟。

測試方法1-織品處理

在本發明中用來進行處理的織品係100重量百分比的 White Cotton Twill，可購自 SDL Atlas Textile Testing Solutions, Rock Hill, South Carolina 29732。該織品係利用常規墊染浴(浸泡)製程以2-階段乳化聚合物之水性分散液處理。以去離子水稀釋製備好的本發明之聚合物乳化液的濃縮分散液，以達到一份在染液中最終具有3至10重量百分比之乳化液的墊染浴，以達成如實例中所指示的氟重量百分數。在本文實例中，墊染浴中的含氟聚合物濃度為5重量百分比。染液中亦分別依0.5、3.0及0.9重量百分比包含潤濕劑，INVADINE PBN，交聯劑，KNITTEX FEL及紡織最後加工劑，KNITTEX Catalyst MO.(皆可購自 Huntsman, High Point, NC, USA)。將織品填裝至染液中，並以壓輥移除多餘的液體。在棉質基材上的浸吸量係近似80至90%。「浸吸量」施予織品乳化聚合物及添加劑之染液溶體的重量，其係以織品之乾重為基準。該織品在約160°C硬化2分鐘，並在處理後使其「休息」及硬化約15至約18小時。

測試方法2-撥水性

經處理基材的撥水性係根據DuPont Technical Laboratory

Method在TEFLON Global Specifications及Quality Control Tests資訊封包中所描繪的方法測量。該測試藉由水性液體測定經處理基材對潤濕的抵抗性。將多種表面張力的水-酒精混合物的滴劑置於編織物之上且以視覺測定表面潤濕的程度。該測試提供水性污斑抵抗性的粗略指數。撥水性評比越高，最終基材對水性物質造成的汙斑具有越好的抵抗性。標準測試液體的成分係顯示在下列表2A中。評比上升0.5係由減去表1中數字的一半測定，用以界定測試液體的經過。

表 2A標準測試液體

撥水性 評比	體積百分比異丙醇	體積百分比 蒸餾水
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

測試方法3-撥水性 - 噴灑評比

進一步利用噴灑測試法測試撥水性，該方法係測量動態撥水性。經處理之織品樣品的撥水性係藉由AATCC標準測試法No. 22-1996測定，如下列步驟實施：一織品樣品，如

上述經一聚合物之水性分散液處理，在測試前於23℃與65%相對濕度下最少調整4小時。將該織品樣品牢牢地繫緊在塑膠/金屬刺繡環上，如此一來該織品係無皺折的。將該環置於測試座上，以將該織品面朝上。然後在測試漏斗中注入250 mL在 $80\pm 2^{\circ}\text{F}$ ($27\pm 1^{\circ}\text{C}$)的水，好讓水可噴灑到織品表面上。一旦水穿過該漏斗，將該環以織品面朝下的方向敲擊一固體物的邊緣，旋轉180度且再次敲擊。將弄汙或弄濕了的表面與在AATCC Technical Manual中所附的AATCC標準做比較。表面越潮濕，數值越低且排斥性越差。100代表乾燥，90代表輕微潮濕(三個小點)，80代表潮濕、意味著在噴灑處有數個(10)汙點，70代表織品上表面有部分潮濕，50代表整個上表面潮濕，而0代表織品的上、下表面皆潮濕。評比15、25、35、45、55、60、65、75或85，指出介於上述等級之間的表現。總體來說，較高數值代表較佳的排斥性。

測試方法4-撥油性

藉由一改良自AATCC標準測試法No. 118的方法測試經處理織品樣品的撥油性，實施步驟如下：一織品樣品，如上述經一聚合物之水性分散液處理，在測試前於23℃與65%相對濕度下最少調整4小時。然後將一系列如以下表2所標示的有機液體逐滴施予該織品樣品。自數值最低的測試液體(排斥性評比No. 1)開始，在三個至少相距5 mm的地方各放置一滴(約略為直徑係5 mm或體積係0.05 mL)測試液體。觀察該滴液體30秒。若在這段時間結束時，三滴

液體中有兩滴仍維持球狀且周圍無毛細現象，在鄰近位置放置三滴次高數值的測試液並觀察30秒。持續該步驟到某一測試液造成三滴中的兩滴液體未能維持球狀或半圓狀，或發生潮濕或毛細現象。

該織品的撥油性評比係三滴中的兩滴可在30秒內維持球狀至半圓狀、且無毛細現象的最高數值測試液體。一般而言，認為具有6或大於6之評比的經處理織品係良好至傑出；具有5或大於5之評比的織品係可接受；具有1或大於1之評比的織品可用於某些應用。評比上升0.5係由減去表2B中數字的一半測定，用於下一液體的合格界限。

表 2B-撥油性測試液體

撥油性 評比	試液
1	NUJOL純化礦物油
2	65/35容積之Nujol/正十六烷於21°C
3	正十六烷
4	正十四烷
5	正十二烷
6	n-癸烷
7	n-辛烷
8	正庚烷

註記：NUJOL係Plough, Inc.之商標，用於一在38°C具有360/390 s賽波特黏度及在15°C具有一特定比重0.880/0.900 g/cm³的礦物油。

測試方法5-洗滌耐久性

該織品樣本係根據用於紡織品測試的國際標準特定家事

洗滌程序而洗滌。將織品樣本裝載至一水平滾輪中，具有一壓艙物的前裝載型式(類型A，WASCATOR FOM 71MP-Lab)自動洗滌機器以提供乾燥載荷為4 lb。加入商業性清潔劑(AATCC 1993 standard Reference Detergent WOB)且洗滌程序為使用溫水之(105°F，41°C)高水位，15分鐘正常洗滌循環，接著是2次13分鐘洗清及2分鐘脫水。將樣本及壓艙物如指派的次數洗滌(5 HW洗滌5次、20 HW洗滌20次等等)。完成洗滌後，將潮濕織品樣本風乾，然後以平板熱壓機在表面溫度135至160°C時每面熨燙30秒。

材料

在實例中使用下列材料。

VP R825(矽烷、三甲氧基辛基、與矽石的水解產物)商業上可自 Degussa, Düsseldorf, Germany, now Evonik Industries, Essen, Germany購得。

ARMEEN DM 18D(N,N-二甲基十八烷胺)及ETHOQUAD 18/25(聚(氧-1,2-乙二基),a,a'-[(甲基十八烷亞氨基)二-2,1-乙二基]雙[氯化物])商業上可購自 Akzo Nobel, Chicago, Ill。

ETHAL TDA-5(聚氧乙烯十三烷基醚)商業上可購自 Ethox Chemicals, LLC., Greenville, SC。

VAZO 56(丙醯亞胺醯胺，2,2'-(1,2-二氮亞烯基)雙[2-甲基-，二鹽酸鹽]商業上可購自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE。

下列各係商業上可購自 Aldrich Chemical Co. Milwaukee,

WI，且在實例中可能以縮寫或指定的名稱指派：

WAQE係十二基硫酸鈉，

2-EHMA係2-甲基-2-丙烯酸、2-乙基己酯或(甲基)丙烯酸2-乙基己基酯，

SMA係2-丙烯酸，2-甲基-，十八烷酯或(甲基)丙烯酸十八烷酯，

7-EO MA係聚(氧-1,2-乙二基)， α -(2-甲基-1-側氧基-2-丙烯基)- ω -羥基-)，或7EO-(甲基)丙烯酸酯，

MAM係2-丙烯醯胺、N-(羥甲基)-、或N-羥甲(甲基)丙烯醯胺，

HEMA係2-丙烯酸、2-甲基-、2-羥乙酯、或(甲基)丙烯酸2-羥乙基酯，

DDM係1-十二硫醇，

DPG係二伸丙二醇，且

PPG係丙二醇。

實例

實例 1

第一階段聚合物乳化液組合物係藉由以超聲波震盪將疏水無機氧化物粒子(0.40 g，VP R825)分散在裝於塑膠燒杯內的2-甲基-2-丙烯酸，2-乙基己酯(12.20 g)中而製備。然後在塑膠燒杯中加入水(14 g)；ARMEEN DM 18 D(0.4 g)；聚(氧-1,2-乙二基)， α -(2-甲基-1-側氧基-2-丙烯基)- ω -羥基-)(1.75 g)；2-丙烯醯胺，N-(羥甲基)-(0.24 g)；1-十二硫醇(0.05 g)；丙二醇(3.5 g)；氯化鈉(0.07 g，以重量計

2%在水中)；及醋酸(0.2 g)，並以超聲波波震盪形成階段1乳化液原。將燒杯內容物移轉至具有氮氣沖洗、頂上的機械攪拌器、加熱罩、及溫度探針的圓底燒瓶中。用水(5 g)潤洗燒杯並加潤洗液加至圓底燒瓶。攪拌並以氮氣沖洗乳化液原30分鐘，接著加入自由基引發劑VAZO-56(0.09 g在4.75 g水中)。將溫度上升至65°C (149°F)並維持在氮氛圍下1小時。該處理生成階段1乳化液。

之後，藉由超聲波震盪下列成分之混合物而製得分離乳化液原：去離子水(12.3 g)；ETHAL TDA-5(0.59 g)；ETHOQUAD 18/25(2.1 g，20%溶液)； $F(CF_2)_6CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ (8.85 g，得自E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE)；聚(氧-1,2-乙二基)， α -(2-甲基-1-側氧基-2-丙烯基)- ω -羥基-)(0.17 g)；2-丙烯酸，2-甲基-，十八烷酯(2.1 g)；2-丙烯醯胺，N-(羥甲基)-(0.2 g)；2-丙烯酸，2-甲基-，2-羥乙酯(0.09 g)；1-十二硫醇(0.05 g)；及二伸丙二醇(2.5 g)。

然後將該分離乳化液原加入含有該階段1乳化液的圓底燒瓶。然後以氮氣沖洗該混合物30分鐘，接著加入一自由基引發劑(0.05 g VAZO-56在4.5 g水中)。將該燒瓶維持在65°C額外的4小時後，將其冷卻至室溫。然後加入在水(15.0 g)中的十二基硫酸鈉(0.05 g)界面活性劑。最後，利用濾乳器重力過濾生成的溶液/混合物，並將其稀釋至固體比例為25%。產物含有4.86%氟。該產物由測試方法1應用於織品上，以達到在每克織品上有1900微克的氟，且由

測試方法2至5測試排斥性及耐久性。結果在表3中。

比較實例A

重複實例1之過程，除了製備第一階段乳化液時不包括該粒子。該產物由測試方法1應用於織品上，以達到在每克織品上有1900微克的氟，且由測試方法2至5測試排斥性及耐久性。結果在表3中。

實例2

在填充 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{I}$ (714 g)及d-(+)-萆烯(3.2 g)的高壓反應器中加入乙烯(56 g)，並將反應器在 240°C 加熱12小時。真空蒸餾分離產物以得到 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 。 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ (10 g, 0.02 mol)及N-甲基甲醯胺(8.9 mL, 0.15 mol)之混合物加熱至 150°C 、26小時。冷卻該混合物至 100°C ，接著加入水以分離粗酯。加入乙醇(3 mL)及對甲苯磺酸(0.09 g)，且在 70°C 攪拌該混合物0.25小時。以蒸餾移除甲酸乙酯及乙醇以得到粗產物。將粗產物溶解在醚中，依次以10重量百分比的亞硫酸鈉水溶液、水及鹽水洗滌，並在硫酸鎂中乾燥。蒸餾得到醇產物， $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (6.5 g, 83%產率)：bp $94-95^\circ\text{C}$ 在2 mm Hg(266帕)下。

將先前製備的醇(400 g)及環己烷(308.6 g)加入配備有攪拌棒、Dean-Stark分離器及額外漏斗的圓底燒瓶中。對甲苯磺酸單水合物(9.2 g)及4-甲氧基苯酚(1.4 g)分別在加熱時加進燒瓶中。當溫度到達 70°C ，逐滴加入甲基丙烯酸(130.4 g)。加入所有甲基丙烯酸後，將燒瓶隔熱並升溫至

85°C。反應利用GC監控 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (PPVE-甲基丙烯酸酯)的形成。所有的醇皆反應完時，將燒瓶冷卻至室溫。然後將混合物轉移至一分離漏斗。以二乙基醚潤洗燒瓶，然後將該二乙基醚洗液加至在分離漏斗中的混合物內。以碳酸氫鈉(150 mL, 10% w/w 溶液)及冰洗滌該反應混合物三次，且逐次移除水相層。然後以去離子水(150 mL)洗滌該反應混合物，並移除該水相層。取該反應混合物之一等分試樣並利用GC分析，以確定所有未反應的甲基丙烯酸在洗滌過程中皆已移除。轉移該反應混合物至一圓底燒瓶中且加入硫酸鎂以乾燥該反應混合物。然後過濾該反應混合物並以二乙基醚洗滌濾過之固體。在 MgSO_4 上乾燥該反應混合物、過濾、並在一旋轉蒸發器上於高真空在真空中濃縮以得到一液體(10.1 g)。利用GC及NMR分析得知該反應混合物係 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 。

第一階段聚合物乳化液組合物係藉由以超聲波震盪將疏水無機氧化物粒子(0.20 g, VP R825)分散在裝於塑膠燒杯內的2-甲基-2-丙烯酸，2-乙基己酯(12.20 g)中而製備。然後在塑膠燒杯中加入水(14 g)；ARMEEN DM 18 D(0.4 g)；聚(氧-1,2-乙二基)， α -(2-甲基-1-側氧基-2-丙烯基)- ω -羥基-)(1.75 g)；2-丙烯醯胺，N-(羥甲基)-(0.24 g)；1-十二硫醇(0.05 g)；然後將丙二醇(3.5 g)、氯化鈉(0.07 g, 2% w/w在水中)、醋酸(0.2 g)加入塑膠燒杯並以音波震動已形成該階段1乳化液原。將燒杯內容物移轉至具有氮氣

沖洗、頂上的機械攪拌器、加熱罩及溫度探針的圓底燒瓶中。用水(5 g)潤洗燒杯並加潤洗液加至圓底燒瓶。攪拌並以氮氣沖洗乳化液原30分鐘，接著加入自由基引發劑VAZO-56(0.09 g在4.75 g水中)。將溫度上升至65°C (149°F)並維持在氮氛圍下1小時。該處理生成階段1乳化液。

之後，藉由超聲波震盪下列成分之混合物而製得一分離乳化液原：去離子水(12.3 g)；ETHAL TDA-5(0.59 g)；ETHOQUAD 18/25(2.1 g，20%溶液)； $F(CF_2)_4(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2OC(O)-C(CH_3)=CH_2$ (6.59 g，可得自E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE)；聚(氧-1,2-乙二基)， α -(2-甲基-1-側氧基-2-丙烯基)- ω -羥基-)(0.17 g)；2-丙烯酸，2-甲基-，十八烷酯(2.1 g)；2-丙烯酸醯胺，N-(羥甲基)-(0.2 g)；2-丙烯酸，2-甲基-，2-羥乙酯(0.09 g)；1-十二硫醇(0.05 g)；及二伸丙二醇(2.5 g)。然後將該分離乳化液原加入含有該階段1乳化液的圓底燒瓶。然後以氮氣沖洗該混合物30分鐘，接著加入一自由基引發劑VAZO-56(0.05 g在4.5 g水中)。將該燒瓶維持在65°C額外的4小時後，將其冷卻至室溫。然後加入在水(15.0 g)中的十二基硫酸鈉(0.05 g)界面活性劑。最後，利用濾乳器重力過濾生成的溶液/混合物，並將其稀釋至固體比例為25%。產物含有4.8%氟。該產物由測試方法1應用於織品上，以達到在每克織品上有1900微克的氟，且由測試方法2至5測試排斥性及耐久性。結果在表3中。

比較實例B

重複實例2之過程，除了製備第一階段乳化液時不包括該粒子。該產物由測試方法1應用於織品上，以達到在每克織品上有1900微克的氟，且由測試方法2至5測試排斥性及耐久性。結果在表3中。

實例3

製備全氟丙基乙烯基醚 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CHFCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 醇以用於實例3中如下。在一乾箱中，以二伸乙甘二醇(175 mL, 99%, 商業上可購自 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)及80 mL的無水四氫呋喃填充容量為500 mL的Pyrex瓶。一邊進行磁力攪拌一邊緩慢地加入氫化鈉(3.90 g)直到氫釋放完成。將加蓋的瓶子自乾箱中移出，並將溶液轉移至一置於氮氣填充之手套箱中的400 mL金屬震盪器試管內。冷卻該搖動器試管至內部溫度為 -18°C ，開始震盪，並從一金屬量筒加入全氟丙基乙烯基醚(41 g)。將該混合物回溫至室溫並震盪20小時。將該反應混合物與在另一400 mL搖動器試管中進行的成對反應混合。將混合後的反應混合物加入600 mL的水中，並在一分液漏斗中以3份200 mL二乙基醚萃取此混合物。在 MgSO_4 中乾燥該醚萃取物、過濾並利用旋轉蒸發器在真空中濃縮以得到一液體(119.0 g)，在 CD_3OD 中的 ^1H NMR及以氣相層析術分析皆顯示出小量二伸乙甘醇。將該物質溶解在150 mL二乙基醚中並以水(3份150 mL)在分液漏斗中萃取。在 MgSO_4 中乾燥乙醚層、過濾並利用旋轉蒸發器以高真空在真空中濃縮以得到 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CHFCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (99.1 g)。

將全氟丙基乙烯醚醇、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCHFCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、(400 g)及環己烷(308.6 g)加入配備有攪拌棒、Dean-Stark分離器及額外漏斗的圓底燒瓶中。對甲苯磺酸單水合物(9.2 g)及4-甲氧苯酚(1.4 g)分別在加熱時加進燒瓶中。當溫度到達 70°C ，逐滴加入甲基丙烯酸(130.4 g)。加入所有甲基丙烯酸後，將燒瓶隔熱並升溫至 85°C 。反應利用GC監控全氟丙基乙烯醚甲基丙烯酸酯的形成。所有的全氟丙基乙烯醚醇皆反應完時，將燒瓶冷卻至室溫。然後將混合物轉移至一分離漏斗。以二乙基醚潤洗燒瓶，然後將該二乙基醚洗液加至在分離漏斗中的混合物內。以碳酸鈉氫鈉(150 mL, 10% w/w溶液)及冰洗滌該反應混合物三次，且逐次移除水相層。然後以去離子水(150 mL)洗滌該反應混合物，並移除該水相層。取該反應混合物之一等分試樣並利用GC分析，以確定所有未反應的甲基丙烯酸在洗滌過程中皆已移除。轉移該反應混合物至一圓底燒瓶中且加入硫酸鎂以乾燥該反應混合物。然後過濾該反應混合物並以二乙基醚洗滌濾過之固體。在 MgSO_4 上乾燥該反應混合物、過濾、並在一旋轉蒸發器上於高真空在真空中濃縮以得到一液體(10.1 g)。利用GC分析得知該反應混合物係 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCHFCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 。

第一階段聚合物乳化液組合物係藉由以超聲波震盪將疏水無機氧化物粒子(0.20 g, VP R825)分散在裝於塑膠燒杯內的2-甲基-2-丙烯酸，2-乙基己酯(12.20 g)中而製備。然後在塑膠燒杯中加入水(14 g)；ARMEEN DM 18 D(0.4

g)；聚(氧-1,2-乙二基)， α -(2-甲基-1-側氧基-2-丙烯基)- ω -羥基-)(1.75 g)；2-丙烯醯胺，N-(羥甲基)-(0.24 g)；1-十二硫醇(0.05 g)；丙二醇(3.5 g)；氯化鈉(0.07 g，以重量計2%在水中)；及醋酸(0.2 g)，並以超聲波震盪形成階段1乳化液原。將燒杯內容物移轉至具有氮氣沖洗、頂上的機械攪拌器、加熱罩及溫度探針的圓底燒瓶中。用水(5 g)潤洗燒杯並加潤洗液加至圓底燒瓶。攪拌並以氮氣沖洗乳化液原30分鐘，接著加入自由基引發劑VAZO-56(0.09 g在4.75 g水中)。將溫度上升至65°C (149°F)並維持在氮氛圍下1小時。該處理生成階段1乳化液。

之後，藉由音波震盪下列成分之混合物而製得一分離乳化液原：去離子水(12.3 g)；ETHAL TDA-5(0.59 g)；ETHOQUAD 18/25(2.1 g，20%溶液)； $F(CF_2)_3OCF_2CF_2CH_2CH_2OC(O)-C(CH_3)=CH_2$ (6.59 g)；聚(氧-1,2-乙二基)， α -(2-甲基-1-側氧基-2-丙烯基)- ω -羥基-)(0.17 g)；2-丙烯酸，2-甲基-，十八烷酯(2.1 g)；2-丙烯醯胺，N-(羥甲基)-(0.2 g)；2-丙烯酸，2-甲基-，2-羥乙酯(0.09 g)；1-十二硫醇(0.05 g)；及二伸丙二醇(2.5 g)。然後將該分離乳化液原加入含有該階段1乳化液的圓底燒瓶。然後以氮氣沖洗該混合物30分鐘，接著加入一自由基引發劑(0.05 g VAZO-56在4.5 g水中)。將該燒瓶維持在65°C額外的4小時冷卻至室溫。然後加入在水(15.0 g)中的十二基硫酸鈉(0.05 g)界面活性劑。最後，利用濾乳器重力過濾生成的溶液/混合物，並將其稀釋至固體比例為25%。該產物含有4.6%氟。該產物由測試

方法1應用於織品上，以達到在每克織品上有1900微克的氟，且由測試方法2至5測試排斥性及耐久性。結果在表3中。

比較實例C

重複實例3之過程，除了製備第一階段乳化液時不包括該粒子。該產物由測試方法1應用於織品上，以達到在每克織品上有1900微克的氟，且由測試方法2至5測試排斥性及耐久性。結果在表3中。

實例4

實例1之產物利用測試方法1應用於織品，但係在墊染浴中以重量計3%位準以在該織品上提供每克氟1140微克，且該織品係以測試方法2至5測試排斥性及耐久性。其結果在表3中。

比較實例D

比較實例D係一商業上可購得之氟化(甲基)丙烯酸酯基共聚物，含有一具有6至14個碳的全氟化烷基團同系物之混合物。典型的混合物包含下列成分：6碳，27%至37%；8碳，28%至32%；10碳，14%至20%；12碳，8%至13%；14碳，3%至6%。該產物含有10%氟。比較實例E利用測試方法1應用於織品，但係在墊染浴中以重量計3%位準以在該織品上提供每克氟2375微克，且該織品係以測試方法2至5測試排斥性及耐久性。其結果在表3中。

表 4-撥油性、撥水性及噴灑排斥性測試結果。

實例	μg/g F在 織品上	撥油性					撥水性					動態水(噴灑) 排斥性				
		初始	5HW	10HW	20HW	初始	5HW	10HW	20HW	初始	5HW	10HW	20HW	初始	5HW	20HW
1	1900	6	6	6	5	12	12	11	10	85	80	75	70			
比較A	1900	3	2	2	2	8	8	7	6	70	70	70	50			
2	1900	5	5	5	4	11	10	9	8	70	60	60	50			
比較B	1900	4	4	3	1	5	5	5	5	70	60	60	50			
3	1900	6	6	6	6	12	11	11	11	70	60	60	50			
比較C	1900	6	6	6	6	12	11	11	11	60	60	60	50			
4	1140	6	6		6	12	12		11	100	85		60			
比較D	2375	6	6		3	10	9		7	100	85		70			

含有2階段聚合物的組合物包含本發明之疏水粒子，當與未包含該疏水粒子之組合物相較時，如表4中所示，顯示出相當的或較好的撥油性、撥水性、及/或噴灑排斥性。實例1在0(初始)、5、10及20 HW(家庭洗滌)，當與不包含粒子、有相同氟含量的比較實例A相較時，具有較好的撥油性、撥水性及噴灑排斥性。實例2在0(初始)及5 HW具有較好的撥油性、撥水性及當量動態撥水性，且在10及20 HW當與不包含粒子、有相同氟含量的比較實例B相較時，具有更大的改良。實例3在5、10及20 HW(家庭洗滌)，當與不包含粒子、有相同氟含量的比較實例C相較時，具有相當的撥油性、撥水性及噴灑排斥性。

比較實例D係一商業上可購得之(甲基)丙烯酸酯基產物，其不含粒子且具有6至14碳的不同碳鏈長度之全氟烷基基團混合物。比較實例D之總氟含量係10%，本發明之實例之總氟含量係4.8%。實例4係以每克氟1140微克之位準施予織品，而比較實例D係以每克氟2375微克之位準施予織品。除了實例4之氟含量少於比較實例D一半，實例4提供較佳的撥水性及撥油性，及可與之比較的動態撥水性。以上說明了本發明之聚合物以較少氟提供了一樣或較佳的表面效應，因而提供了可與常規處理劑相比擬的氟有效性。

七、申請專利範圍：

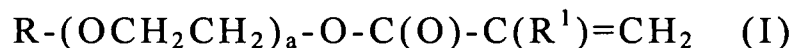
1. 一種聚合物組合物，包含：

A)一第一聚合物，包含：於無水基準，

(a)約0.1至約1.0重量百分比的疏水奈米粒子，該疏水奈米粒子係一無機氧化物粒子，且該無機氧化物至少部份以疏水基表面修飾；

(b)約89至約99.8重量百分比的一或多個(甲基)丙烯酸C₁至C₁₈單體，直鏈、支鏈或環狀烷酯；

(c)約0.1至約10.0重量百分比的一或多個選自由N-羥甲(甲基)丙烯酸醯胺及式(I)單體組成之群組的一或多個單體：

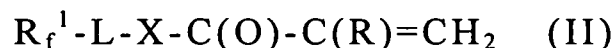


其中R係氫、C₁-C₄烷基或-C(O)-C(R¹)=CH₂，及R¹係H或-CH₃；

該第一聚合物接觸於

B)一第二聚合物，包含：以無水基材為主，

(d)約70至約90重量百分比的式(II)氟化單體



其中R_f¹係一單價、部分或全面氟化、直鏈或支鏈、具有2至約7個碳原子的烷自由基；視需要由1至約6個懸鏈氧原子阻斷；其中碳原子對氧原子之比例係至少2:1，且無彼此鍵結之氧原子；

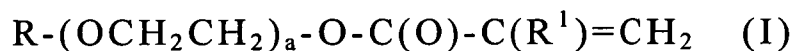
L係一具有1至約20個碳原子的鍵結或直鏈或支鏈的

二價連接基團，該連接基團視需要由選自 $-O-$ 、 $-NR^6-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 及 $-N(R^6)C(O)-$ ，其中 R^6 係 H 或 C_1 至 C_6 烷基，組成之群組的 1 至約 4 個雜基阻斷，且該連接基團視需要以 CH_2Cl 取代；

X 係 $-O-$ 、 $-N(R)-$ 或 $-S-$ ，其中 R 係 H 或 CH_3 ；

(e) 約 10 至 30 重量百分比的一或多個 (甲基) 丙烯酸 C_1 至 C_{18} 單體，直鏈、支鏈或環狀烷酯；以及

(f) 約 0.1 至約 10 重量百分比的選自由 N-羥甲 (甲基) 丙烯酸醯胺及式 (I) 單體組成之群組的一或多個單體



其中 R 係氫、 C_1 - C_4 烷基或 $-C(O)-C(R^1)=CH_2$ ，且 R^1 係 H 或 $-CH_3$ ；

其限制條件為該第一聚合物包含約 20 至約 75 重量百分比的該聚合物組合物，且該第二聚合物係完全圍繞或部分圍繞該第一聚合物。

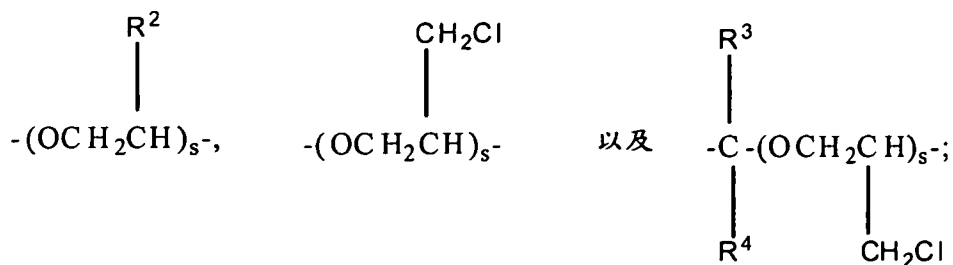
2. 如請求項第 1 項所述之聚合物組合物，其中 R_f^1 係 $F(CF_2)_n$ 、 $F(CF_2)_n(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q]_m$ 、



x 係 1 至約 6；且 p 、 q 及 m 各係獨立為 1 至約 3。

3. 如請求項第 1 項所述之聚合物組合物，其中 L 係一鍵結、 R^5 、 R^6-A 、A 或環氧乙烷，其中

A 係 C_1 - C_6 烷基且 R^5 係一選自由下列所組成之群組的二價基： $-S(CH_2)_u-$ 、



u 係一約 2 至約 4 的整數；

s 係一 1 至約 50 的整數；及

R^2 、 R^3 及 R^4 各係獨立為氫或一含有 1 至約 6 個碳原子的烷基。

4. 如請求項第 1 項所述之聚合物組合物，其中式 (II) 係選自由下列所組成的群組 $\text{F}(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_t\text{X}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R})=\text{CH}_2$ 、
 $\text{F}(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2\text{CF}_2)_p(\text{CH}_2\text{CH}_2)_q(\text{R}^5)_r\text{X}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R})=\text{CH}_2$ 、
 $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_x[(\text{CF}_2\text{CF}_2)_p(\text{CH}_2\text{CH}_2)_q]_m(\text{R}^5)_r\text{X}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R})=\text{CH}_2$ 、
 $\text{F}(\text{CF}_2)_n(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2(\text{C}_t\text{H}_{2t})\text{X}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R})=\text{CH}_2$ 、
 $\text{F}(\text{CF}_2)_n-\text{OCFHCF}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_v\text{X}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R})=\text{CH}_2$

其中

t 係一 1 至 10 的整數；

n 係一約 1 至 6 的整數；

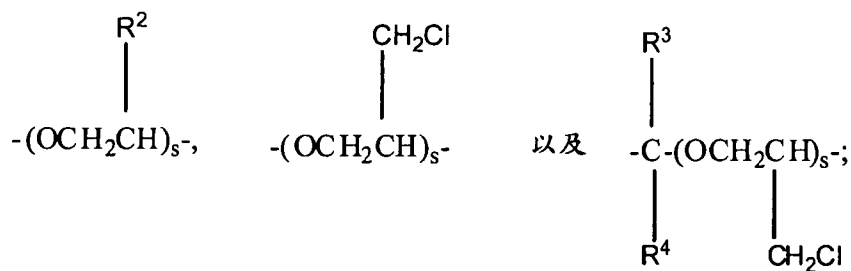
p、q 及 m 各係獨立為一 1 至 3 的整數；

x 係 1 至 6 的整數

r 係 0 或 1；

X 係 -O-、-NH- 或 -S-；

R^5 係一選自由下列所組成之群組的二價基： $-\text{S}(\text{CH}_2)_u-$ 、



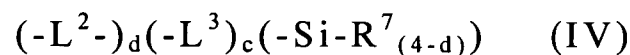
u係一2至4的整數；

s係一1至50的整數；

v係一2至4的整數；

R^2 、 R^3 及 R^4 各係獨立為氫或一含有1至6個碳原子的烷基。

5. 如請求項第1項所述之聚合物組合物，其中該疏水奈米粒子包含獨立選自由Si、Ti、Zn、Zr、Mn、Al及其組合所組成之群組之一M原子之氧化物；至少一個粒子具有一與至少一個式(IV)所表示之基團共價鍵結的表面



其中：

L^2 表示一個共價鍵結至M的氧；且各 L^3 係獨立選自由H、一個 C_1 - C_2 烷基及OH所組成的群組；d及c係整數，例如：d大於或等於1，c大於或等於0，且d加c之總和小於或等於3；及

R^7 係一含有1至18個碳原子的直鏈、支鏈或環狀烷基。

6. 如請求項第1項所述之聚合物組合物，其中該疏水奈米粒子具有約10至約500 nm的平均粒度。
7. 如請求項第1項所述之聚合物組合物，其中該第二聚合物

進一步包含至少一界面活性劑。

8. 如請求項第1項所述之聚合物組合物，其中物理形式為作為芯之該第一聚合物為完全或部分被作為殼之該第二聚合物圍繞。
9. 一種對基材提供撥油性、撥水性及機動撥水性的方法，包含將基材與請求項第1項所述之聚合物組合物接觸。
10. 如請求項第9項所述之方法，其中該基材與該聚合物接觸後，具有約0.05至約0.5重量百分比的氟含量。
11. 一種基材，包含經過如請求項第9項所述之方法處理的纖維狀基材。