

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl⁶

C08G 18/62

C08G 18/28 C08G 18/61

D06M 15/576

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 97194670.1

[43]公开日 1999年6月2日

[11]公开号 CN 1218483A

[22]申请日 97.5.12 [21]申请号 97194670.1

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

[30]优先权

代理人 白益华

[32]96.5.17 [33]EP [31]96107909.2

[86]国际申请 PCT/US97/08140 97.5.12

[87]国际公布 WO97/44375 英 97.11.27

[85]进入国家阶段日期 98.11.16

[71]申请人 美国3M公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 F·A·奥登奈尔特

K·E·M·L·A·阿莱瓦尔特

G·霍夫特曼 永激精

H·R·伦斯

权利要求书3页 说明书27页 附图页数0页

[54]发明名称 具有良好的洗涤风干性能的含氟化学品聚氨酯

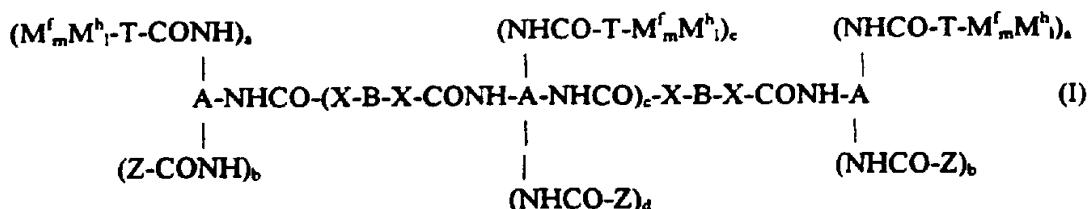
[57]摘要

本发明涉及如权利要求1所述的式(I)含氟化学品聚氨酯化合物,其制备方法和含该含氟化学品聚氨酯化合物的组合物。该化合物和包含该化合物的组合物适用于使基材如纤维、织造或非织造织物、地毯、皮革和纸张具有耐久的防油和防水性以及良好的洗涤风干性能。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种式(I)的含氟化学品聚氨酯化合物:



5 其中:

- M^f_mM^h_1 是含氟化学品低聚物, 它包含 m 个衍生自含氟化学品单体的单元和 1 个衍生自不含氟单体的单元, 其中含氟化学品单体和不含氟单体可以相同或不同;

- m 是 2 至 40 的数;

10 - I 是 0 至 20 的数;

- T 是从链转移剂上除去氢原子获得的有机连接基, 残基 T 可以相同或不同;

- Z 是从有机掩蔽基或封端基上除去氢原子获得的残基, 残基 Z 可以相同或不同;

15 - A 是从相应的异氰酸酯上除去 2、3 或 4 个-NCO 基获得的二、三或四价残基, 残基 A 可以相同或不同;

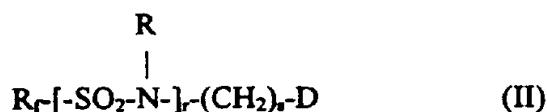
- B 是从二官能团活性氢化合物 HX-B-XH 上除去两个 X-H 基获得的二价有机残基, 其中 X 是 O、NH 或 S, 残基 B 可以相同或不同;

- a 是 1 至 3 的数, b 是 0 至 2 的数, 条件是 $a+b$ 的值为 1 至 3;

- c 是 0 至 30 的数;

20 - d 和 e 是 0 至 2 的数, 条件是 $d+e$ 不大于 2.

2. 如权利要求 1 所述的含氟化学品聚氨酯化合物, 其中含氟化学品低聚物来自式(II)表示的含氟化学品单体:



其中 R_f 为 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, n 为 3 至 18;

25 r 为 0 或 1;

s 为 1 至 8;



D 为包含可自由基聚合的不饱和残基的基团; 和

R 为甲基或乙基.

3. 如权利要求 1 或 2 所述的含氟化学品聚氨酯化合物, 其中并不是所有的残基 A 都是二官能团的.

5 4. 如权利要求 3 所述的含氟化学品聚氨酯化合物, 其中 90 % 以上的残基 A 是三官能团的.

5. 如权利要求 1 至 4 中任一项权利要求所述的含氟化学品聚氨酯化合物, 其中残基 B 包含硅氧烷基团.

10 6. 一种制备式(I)含氟化学品聚氨酯化合物的方法, 它包括将式(III)的含氟化学品低聚物与(A)至少一种式(IV)的异氰酸酯, (B)至少一种式(V)的二官能团活性氢化合物和(C)至少一种式(VI)的化合物反应,



其中

15 - $M_m^f M_1^h$ 是含氟化学品低聚物, 它包含 m 个衍生自含氟化学品单体的单元和 1 一个衍生自不含氟单体的单元, 其中含氟化学品单体和不含氟单体可以相同或不同;

-m 是 2 至 40 的数;

-1 是 0 至 20 的数;

-T 是从链转移剂上除去氢原子获得的有机连接基, 残基 T 可以相同或不同;



其中 A 是从相应的异氰酸酯上除去 2 、 3 或 4 个-NCO 基获得的二、三或四价残基, 残基 A 可以相同或不同, x 为 2 至 4 ;



25 其中 B 是从二官能团活性氢化合物 HX-B-XH 上除去两个 X-H 基获得的二价有机残基, 其中 X 是 O 、 NH 或 S , 残基 B 可以相同或不同;



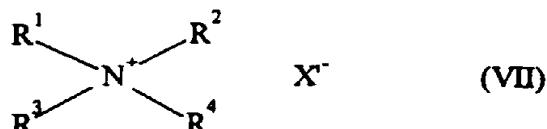
其中 Z 是从有机掩蔽基或封端基上除去氢原子获得的残基, 残基 Z 可以相同或不同.

7. 一种组合物, 它包含如权利要求 1 至 5 中任一项权利要求所述的含氟化学

品聚氨酯化合物，它适用于使用之处理过的基材具有耐久的防油和防水性以及良好的洗涤风干性能。

8. 如权利要求 7 所述的组合物，它还包含表面活性剂。

9. 如权利要求 8 所述的组合物，其中表面活性剂是式(VII)的铵表面活性剂：



5

其中：

-R¹ 和 R² 分别独立地为含至少 8 个碳原子的长链烷基；

-R³ 和 R⁴ 分别独立地选自含 1 至 8 个碳原子的短链烷基或氢；和

-X⁻ 为阴离子。

10 10. 如权利要求 1 至 5 中任一项权利要求所述的化合物或如权利要求 7 至 9 中任一项权利要求所述的组合物的用途，它使用之处理过的基材具有耐久的防油和防水性以及良好的洗涤风干性能。

11. 如权利要求 10 所述的用途，其中基材选自纤维、织造或非织造织物、地毯、皮革和纸张。

15

说 明 书

具有良好的洗涤风干性能的含氟化学品聚氨酯

5 本发明涉及防油和防水的含氟化学品组合物，该组合物包含衍生自官能化的含氟化学品低聚物和异氰酸酯的含氟化学品聚氨酯。另一方面，本发明涉及使纤维状基材和其它材料具有防油和防水性能的方法，还涉及所得的处理过的基材。

在纤维和纤维状基材如纺织品、纸张和皮革上使用各种含氟化学品组合物而具有防油和防水性是已知的。例如参见 Banks, Ed., 的 有机氟化学品和它们的工业应用(Organofluorine Chemicals and Their Industrial Applications), Ellis Horwood Ltd., Chichester, England, 1979, pp. 226-234.

某些含有氨基甲酸乙酯键的氟化合物是已知的。制备这种含有氨基甲酸乙酯键的化合物的常规合成途径是使用异氰酸酯化合物作为起始物料。使用封端剂或掩蔽剂来“保护”未反应的异氰酸酯部分也是已知的。

15 美国专利 3,398,182 披露了碳氟化合物，它包含高度氟化的疏油和疏水端部分，和通过将异氰酸酯和含有活性氢的高度氟化的有机化合物放在一起反应而获得的氨基甲酸乙酯基而连接在一起的不同的非氟化的亲油部分。用这种碳氟化合物涂覆的表面是疏油和疏水的，并且涂层是耐用的，耐由于磨损而发生的脱除。

美国专利 4,788,287 和美国专利 4,792,354 披露了一种防水和防油化合物，该20 化合物含有至少两个末端部分和连接该末端部分的中间部分，该化合物的分子量为 800 至 20,000，各末端部分包含至少一个由-CONH-连接基连接的多氟烷基，该中间部分是在其一个分子中含有至少两个-CONH-连接基的氨基甲酸酯低聚物，所述末端部分和中间部分是由-CONH-连接基连接的。美国专利 4,792,354 的氨基甲酸酯低聚物还包含亲水分子链。

25 美国专利 5,276,175 和 5,453,540 披露了含有氟化合物的含氟化学品组合物，其中该氟化合物包含含氟化学品低聚物部分、有机部分和在将该化合物施加到纤维状基材上时可赋予柔软手感、去污、防水性或耐用性的基团，其中通过衍生自异氰酸酯的连接基将含氟化学品低聚物部分连接到有机部分上。

美国专利 5,276,175 和 5,453,540 披露了含有氟化合物的含氟化学品组合物，30 其中该氟化合物包含含氟化学品低聚物部分、有机部分和在将该化合物施加到纤维状基材上时可赋予柔软手感、去污、防水性或耐用性的基团，其中通过衍生自异氰酸酯的连接基将含氟化学品低聚物部分连接到有机部分上。然而，这些含氟

化学品化合物不是本发明意义上的聚氨酯，原因是此两个专利披露了若使用含两个或多个对异氰酸酯来说是反应性的官能团的反应试剂来制备该化合物，则至少一个官能团与异氰酸酯的反应性程度实际上比其它官能团的要低，并且该较低的反应性的基团通常保持不反应；参见美国专利 5,276,175 中 22 栏， 27-35 行和美国专利 5,453,540 中 20 栏， 58-66 行。

美国专利 5,491,261 披露了二、三和多全氟烷基取代的醇和酸及其衍生物，它们是从全氟烷基碘化物和二、三或多烯丙基醇或酸制得的。它们可与异氰酸酯、环氧化合物、酸酐、酸或酸衍生物反应来制备多种多样的防油和防水组合物。

已知在用能提供防油和防水性的含氟化学品处理时包含硅氧烷部分能改进 10 处理过的基材的触感或“手感”。

美国专利 5,260,400 提出了含硅氧烷和全氟烷基的调聚物用作玻璃、纸张、木材、皮革和尤其是纺织品上的涂层。

美国专利 4,098,742 提出了含有至少一个衍生自全氟烷基取代的二醇的部分 15 和至少一个衍生自含活性氢的聚硅氧烷的部分的聚氨酯，该聚氨酯是通过与有机二异氰酸酯经共缩聚合成的。

美国专利 5,258,458 披露了一种处理纤维状基材如纺织品以获得防油和防水性的组合物。该组合物包含 a) 含有无规分布的下述 i), ii) 和 iii) 的三元共聚物， i) 含有氟化脂族基的单元， Rf， ii) 不含氟的烃单元，和 iii) 含有硅氧烷的单元，和 b) 含有衍生自异氰酸酯的连接基和封端异氰酸酯部分的含氟聚合物。

欧洲专利出版物 0 383 310 A2 提出了一种防水和防油剂，它包含含有全氟烷基的第一乙烯基单体、含有聚有机硅氧烷链的第二乙烯基单体和含有异氰酸酯基或封端异氰酸酯基的第三乙烯基单体的共聚物作为主要组分。或者，防水和防油剂包含含有聚有机硅氧烷链的第一乙烯基单体和含有异氰酸酯基或封端异氰酸酯基的第二乙烯基单体的共聚物，它们与含有全氟烷基的防水和防油化合物相结 25 合。

美国专利 5,019,428 提出了将含有自由羟基或异氰酸酯基和全氟脂族基的低(聚)氨酯与二/多官能聚硅氧烷在使聚氨酯的所有反应基团都转化的升高温度下反应获得的含有全氟脂族基的改性聚氨酯用作对纤维材料的防油和防水的整理。

当今环境和安全所关注的事业要求大部分所有的防水防油处理应用都采用含水配方来代替有机溶剂。实际上可由含水乳状液进行施加的所有已知的组合物都要求在施加和干燥后有一热固化步骤。

美国专利 5,344,903 披露了与 1,1-二氯乙烯和(甲基)丙烯酸烷基酯，任选地与 N-羟甲基丙烯酰胺，(甲基)丙烯酸羟烷基酯和/或烷氧基(甲基)丙烯酸酯共聚合的低级同系物(甲基)丙烯酸全氟烷基乙酯在温和的条件下能使织物具有高度的防水、防醇和防油性。

5 美国专利 5,350,795 揭示了在没有热处理的条件下用于处理纺织品纤维和织物使之具有防油和防水性的含氟化学品组合物。该组合物包含下述(a)和(b)的含水、基本上不含有机溶剂的溶液或分散体，(a)由氟化的丙烯酸酯单体、聚亚烷基二醇丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯和聚亚烷基二醇二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯组成的含氟化学品丙烯酸酯共聚物；和(b)由脂族或芳族三或更高级异氰酸酯、氟化 10 醇、胺或硫醇和聚(氧化烯)二醇或二硫醇组成的带有侧链全氟烷基的多烷氧基化的聚氨酯。

尽管防水和防油处理剂是容易购得的，但它非常难以兼具高的初始防油和防水性以及优异的洗涤和干洗耐用性。而且，许多高性能的含氟化学品往往会使处理过的织物的手感粗糙。尽管可以使用硅氧烷来克服这个问题，但硅氧烷与含氟 15 化学品通常是不相容的，因此处理过的基材的防水性尤其是防油性一般会下降。

尽管已有的专利提出了耐洗涤和干洗的耐用的防水防油组合物，但实际上在家庭洗涤之后它们都需要进行热处理，以恢复防水防油性。在已知的纺织品处理中，由于没有热处理，尤其是动态防水性完全丧失了。

本发明提供具有高的初始和耐久防油和防水性的含氟化学品聚氨酯化合物。本发明也提供一种制造这种含氟化学品聚氨酯化合物的方法。本发明还提供 20 一种适用于使用之处理过的基材具有耐久防油和防水性的含有含氟化学品聚氨酯化合物的组合物。本发明的组合物还应能提供良好的洗涤风干性能，即在家庭洗涤之后在不需要热处理步骤的情况下就具有耐久的防水防油性。另外，本发明的组合物在低温下应是可固化的。

25 本发明有用的含氟化学品聚氨酯化合物可通过将下述(a)-(d)进行反应制得：

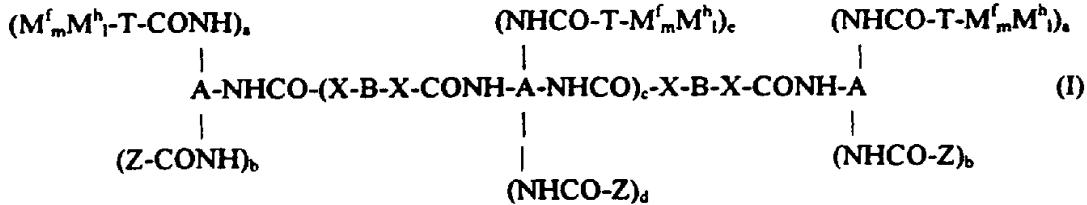
(a)包含含氟化学品单体单独或与不含氟单体结合，在至少一种官能化链转移剂存在下的低聚产物的含氟化学品低聚物，

(b)二、三或四价异氰酸酯或其混合物，

(c)至少一种二官能化的增链剂，和

(d)至少一种封端基或掩蔽基。

这样，本发明的第一个主题是由下式(I)表示的含氟化学品聚氨酯化合物：



其中：

- $\text{M}^f_m \text{M}^h_1$ 是含氟化学品低聚物，它包含 m 个衍生自含氟化学品单体的单元和 1 个衍生自不含氟单体的单元，其中含氟化学品单体和不含氟单体可以相同或不同；

- m 是包括 2 至 40 的数；

-1 是包括 0 至 20 的数；

-T 是从链转移剂上除去氢原子获得的有机连接基，残基 T 可以相同或不同；

-Z 是从有机掩蔽基或封端基上除去氢原子获得的残基，残基 Z 可以相同或不同；

10 同；

-A 是从相应的异氰酸酯上除去 2、3 或 4 个-NCO 基获得的二、三或四价残基，残基 A 可以相同或不同；

-B 是从二官能团活性氢化合物 HX-B-XH 上除去两个 X-H 基获得的二价有机残基，其中 X 是 O、NH 或 S，残基 B 可以相同或不同；

15 -a 是包括 1 至 3 的数，b 是包括 0 至 2 的数，条件是 $a+b$ 的值为 1 至 3；

-c 是包括 0 至 30 的数；

-d 和 e 是包括 0 至 2 的数，条件是 $d+e$ 不大于 2。

本发明的另一个主题是一种制备式(I)含氟化学品聚氨酯化合物的方法，它包括将式(III)含氟化学品低聚物与至少一种式(IV)异氰酸酯，至少一种式(V)二官能团活性氢化合物和至少一种式(VI)化合物反应，



其中 $\text{M}^f_m \text{M}^h_1$ 和 T 如上定义，



其中 A 如上定义，x 为包括 2 至 4 的数，



其中 X 和 B 如上定义，

其中 Z 如上定义。

含氟化学品聚氨酯化合物可以溶液或分散体的形式使用，它通常作为含所述化合物的组合物来使用，该组合物构成了本发明的再一个主题。处理为基材提供了强的初始防水防油性，所述基材包括纺织品纤维，如棉花、聚酯、聚酰胺或它们的混合物，由芳族聚酰胺型纤维或聚氯乙烯制成的防护服，织物如服装、室内装潢和地毯，非织造织物，皮革，纸张，木材，金属，玻璃，混凝土和石材，它为干洗和家庭洗涤提供了高的耐久性。即使在低的固化条件下进行处理时，使用本发明含氟化学品聚氨酯化合物的处理组合物在经多次洗涤之后也能提供特别良好的防油和防水性，即便在洗涤之后对基材不进行加热也如此。这个特殊的特征被进一步称为洗涤风干(LAD)效能或性能。在本发明的含氟化学品聚氨酯化合物中也可以包含诸如聚硅氧烷片段之类的片段，以使处理过的基材除了具有耐久的防油和防水性外还兼具柔和的触感。

本发明还有一个主题是使用含氟化学品聚氨酯化合物或含所述化合物的组合物，使用之处理过的基材具有耐久的防油和防水性以及良好的洗涤风干性能。所述处理包括下述步骤，(1)将某一有效量的本发明含氟化学品聚氨酯化合物或含所述化合物的组合物施加到基材表面上，使基材具有防油和防水性，其中以基材的重量计，所述化合物的用量为 0.01 重量 % -5 重量 %，和(2)在某一温度下加热来自步骤 1 的处理过的基材一段时间，该温度和时间足以固化处理过的基材。

式(I)表示的本发明的化合物是聚氨酯，即在它们的分子中包含至少一个聚合部分，它是通过将含异氰酸酯基的化合物与含两个能与异氰酸酯反应的 X-H 基的增链剂反应获得的。在式(I)中，衍生自增链剂的部分用残基-X-B-X-表示。这些含氟化学品聚氨酯化合物显示出出乎意料的能力，它们不仅使处理过的基材具有高的初始防油和防水性，而且使之具有在经反复洗涤之后也不会丧失的耐久的防油防水性，最出乎意料的是具有良好的洗涤风干性能，这就意味着在洗涤之后不需要用如熨斗加热基材以恢复防油防水性。在空气中干燥基材就足以恢复良好的防油和防水性。

与美国专利 5,276,175 和 5,453,540 中所披露的组合物相比，本发明的含氟化学品聚氨酯化合物具有优异的洗涤风干性能。

本发明的含氟化学品聚氨酯化合物可以两步反应制得。在第一步中，制备官能化的含氟化学品低聚物，在第二步中它进一步反应制成聚氨酯。

在第一步中，将含氟化学品单体(R_f-Q-D)单独或与烃单体(R_h-D')在羟基、氨基

基或巯基官能化的链转移剂存在下经自由基低聚来方便地制备含氟化学品低聚物。含氟化学品低聚部分的脂族主链包含足够数量的聚合单元，以使该部分成为低聚的。脂族主链较好地包含 2 至约 40 个衍生自含氟化学品单体的聚合单元和 0 至约 20 个衍生自烃单体的聚合单元。

5 含氟化学品单体中的氟化脂族基 R_f 是氟化、稳定、惰性的，较好为饱和、非极性的一价脂族基。它可为直链、支链或环状或它们的混合物。它可以包含杂原子如氧、二价或六价硫、或氮。 R_f 较好为全氟化基团，但也可以存在氢原子或氯原子作为取代基，其条件是若每两个碳原子中存在不多于一个氢原子或氯原子的话。 R_f 基含至少 3 个并多达 18 个碳原子，较好为 3 至 14 个，特别好为 6 至 12
10 个碳原子，并且较好地包含约 40 重量 % 至约 80 重量 % 的氟，更好为约 50 重量 % 至约 78 重量 % 的氟。 R_f 基的末端部分是全氟化部分，它较好地包含至少 7 个氟原子，例如 $CF_3CF_2CF_2-$ ， $(CF_3)_2CF-$ ， F_5SCF_2- 。较好的 R_f 基是全部或基本上被氟化，并且较好的是那些以式 $C_nF_{2n+1}-$ 表示的全氟化脂族基，其中 n 为 3 至 18。

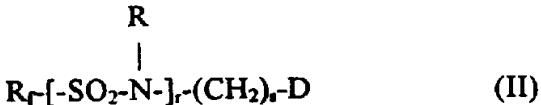
15 连接基 Q 将氟化脂族基 R_f 连接到烯属不饱和亚烷基片段 D 上。连接基 Q 较好地包含 1 至约 20 个碳原子。Q 可任选地包含含氧、氮、或硫的基团或它们的混合基团，Q 较好为不含会显著地妨碍自由基低聚的官能团(例如可聚合的烯烃双键，硫醇，容易提取的氢原子如枯基氢，和本领域技术熟练者已知的其它这种官能团)。合适的连接基 Q 的例子包括直链、支链或环状的亚烷基、亚芳基、芳
20 亚烷基、氨基、氧代、羟基、硫代、磺酰基、sulfoxy、氨基、亚氨基、亚磺酰氨基、羧酰氨基(carboxyamido)、羰基、亚尿烷基(urethylene)、1,3-亚脲基和它们的混合基团如亚磺酰氨基亚烷基。较好的连接基包含式 $\begin{array}{c} R \\ | \\ -[SO_2N(R)]_s-(CH_2)_r- \end{array}$ 表示的

基团，其中 R 为甲基或乙基；r 为 0 或 1 以及 s 为 1 至 8，较好为 1 或 2。特别好的连接基包括 $-(CH_2CH_2)_k-$ 和 $-SO_2N(R)CH_2CH_2-$ ，其中 k 为 1 或 2，R 如上定义。

R_h 为不含氟的有机基团。

25 D 和 D' 包含能与其本身或相互共聚合的烯属不饱和片段。合适的片段包括如衍生自乙烯基醚、乙烯基酯、烯丙基酯、乙烯基酮、苯乙烯、乙烯基酰胺、丙烯酰胺、马来酸酯、富马酸酯、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的部分。其中， α 、 β 不饱和酸的酯如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯是较好的。

本发明所用的一个特别好的含氟化学品单体可由下式表示，其中含氟化学品
30 低聚物来自式(II)表示的含氟化学品单体：



其中 R_f 为 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, n 为 3 至 18, 较好为 6 至 12;

r 为 0 或 1;

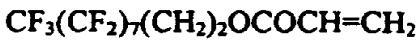
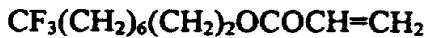
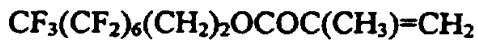
s 为 1 至 8, 较好为 1 或 2;

5 D 为包含可自由基聚合的不饱和残基的基团; 和

R 为甲基或乙基。

如上所述的含氟化学品单体 $\text{R}_f\text{Q-D}$ 及其制备方法是已知的, 并在如美国专利 2,803,615 中有披露。这种化合物的例子包括通常类型的含氟化学品丙烯酸酯, 甲基丙烯酸酯, 乙烯基醚, 和含有氟化亚磺酰氨基的烯丙基化合物, 衍生自含氟化学品调聚物醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯, 衍生自含氟化学品羧酸的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯, 和在 EP-A-526 976 中所披露的全氟烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

含氟化学品单体的较好例子包括:



15

R =甲基或乙基。

适用于制备含氟化学品低聚物的烃单体 $\text{R}_h\text{-D}'$ 也是众所周知的, 并且通常可以商品购得。这种化合物的例子包括通常类型的能进行自由基聚合的烯属化合

物，例如烯丙基酯如乙酸烯丙酯和庚酸烯丙酯；烷基乙烯基醚或烷基烯丙基醚如鲸蜡基乙烯基醚，十二烷基乙烯基醚，2-氯乙基乙烯基醚，乙基乙烯基醚；不饱和酸如丙烯酸，甲基丙烯酸， α -氯丙烯酸，巴豆酸，马来酸，富马酸，衣康酸和它们的酸酐和酯如丙烯酸和甲基丙烯酸的乙烯酯、烯丙酯、甲酯、丁酯、异丁酯、己酯、庚酯、2-乙基-己酯、环己酯、月桂酯、十八烷酯、异冰片酯或烷氧基乙酯； α ， β -不饱和腈如丙烯腈，甲基丙烯腈，2-氯丙烯腈，丙烯酸2-氰乙酯，氰基丙烯酸烷基酯； α ， β -不饱和羧酸衍生物如烯丙醇，甘醇酸烯丙酯，丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，正二异丙基丙烯酰胺，二丙酮丙烯酰胺，甲基丙烯酸N,N-二乙基氨基乙酯，甲基丙烯酸N-叔丁基氨基乙酯；苯乙烯和它的衍生物如乙烯基甲苯， α -甲基苯乙烯， α -氰甲基苯乙烯；可以包含卤素的低级烯烃如乙烯，丙烯，异丁烯，3-氯-1-异丁烯，丁二烯，异戊二烯，氯代和二氯代丁二烯和2,5-二甲基-1,5-己二烯，和烯丙基或乙烯基卤化物如氯乙烯或1,1-二氯乙烯。可与上述含氟化脂族基的单体共聚合的较好的共聚单体包括那些选自甲基丙烯酸十八烷酯，二丙烯酸1,4-丁二醇酯，甲基丙烯酸月桂酯，丙烯酸丁酯，N-羟甲基丙烯酰胺，甲基丙烯酸异丁酯，丙烯酸乙基己酯，甲基丙烯酸乙基己酯，氯乙烯和1,1-二氯乙烯的单体。

制备含氟化学品低聚物所用的羟基、氨基和/或巯基官能化的链转移剂T-H包括那些选自2-巯基乙醇，3-巯基-2-丁醇，3-巯基-2-丙醇，3-巯基-1-丙醇，3-巯基-1,2-丙二醇，2,3-二巯基丙醇，2-巯基乙胺和2-巯基乙基硫醚。可以使用单独的一种化合物或不同链转移剂的混合物。制备含氟化学品低聚物所用较好的链转移剂只包含两个官能团，使得在与低聚物反应之后，只有一个能与异氰酸酯反应的基保留在所得的含氟化学品低聚物中。较好的链转移剂是2-巯基乙醇。

为了制备官能化的含氟化学品低聚物，要存在自由基引发剂。这种自由基引发剂在已有技术中是已知的，它们包括偶氮化合物，如偶氮二异丁腈(AIBN)和偶氮-2-氰基戊酸等，氢过氧化物如枯烯，叔丁基和叔戊基的氢过氧化物，过氧化二烷基如过氧化二叔丁基和过氧化二枯基，过氧酯如过苯甲酸叔丁酯和过氧邻苯二甲酸二叔丁酯，二酰基过氧化物如过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰。

在第二步反应中，将含氟化学品低聚物与异氰酸酯、增链剂和封端剂或掩蔽剂进行反应。制备式I含氟化学品聚氨酯所用的合适的异氰酸酯A(NCO)_x(x为2、3或4)包括芳族二异氰酸酯如4,4'-亚甲基二亚苯基二异氰酸酯(MDI)和2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)；脂环族二异氰酸酯如3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(IPDI)，1,4-环己烷二异氰酸酯和4,4'-环己基甲烷二异氰酸酯；脂族

二异氰酸酯如二异氰酸亚甲酯，1,6-己二异氰酸酯，2,2,4-三甲基-1,6-己二异氰酸酯和二异氰酸1,2-亚乙酯；脂族三异氰酸酯如1,3,6-己三异氰酸酯；芳族三异氰酸酯如4,4',4''-三苯基甲烷三异氰酸酯；多异氰酸酯如聚亚甲基聚苯基异氰酸酯(PAPI)；异氰脲酸酯如1,6-己二异氰酸酯的三聚物和IPDI的三聚物和它们的混
5 合物。

在制备本发明的含氟化学品聚氨酯化合物中，较好的是不仅使用二官能团异氰酸酯，即异氰酸酯A(NCO)₂，而且也使用至少某些含更多官能团的异氰酸酯，如三官能团异氰酸酯。

这就意味着本发明的含氟化学品聚氨酯化合物较好地不仅为由二异氰酸酯获得的线性化合物，而且至少在某些点处包含来自三或四异氰酸酯的支链。更好至少约50%，最好多于90%的所用的异氰酸酯是三异氰酸酯。
10

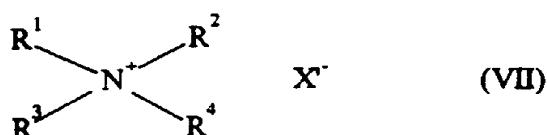
适用于制备本发明含氟化学品聚氨酯化合物的二官能团增链剂HX-B-XH包括二官能团醇、硫醇和胺。可以使用单独的一种化合物或不同增链剂的混合物。其例子包括二醇如1,4-丁二醇，1,6-己二醇，1,10-癸二醇，4,4'-异亚丙基二苯酚
15 (双酚A)；聚酯二醇如聚己内酯二醇，脂肪酸二聚物二醇和含2至4个碳原子的氧化烯基如-OCH₂CH₂-，-O(CH₂)₄-，-OCH₂CH₂CH₂-，-OCH(CH₃)CH₂-和-OCH(CH₃)CH(CH₃)-的聚(氧化烯)中的氧化烯单元是相同的，如在聚丙二醇中或以混合物的形式存在)。在较好的实例中，基团B包含硅氧烷基如二甲基硅氧烷基，它使用含氟化学品聚氨酯处理过的基材具有柔
20 软的手感。而且，基团B可被部分氟化，以提高化合物的防油和防水性能。

常规的异氰酸酯掩蔽剂或封端剂包括醇如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、叔戊醇、2-乙基己醇、缩水甘油、(异)十八烷醇；芳醇(例如苯酚、甲酚、硝基苯酚、邻和对氯苯酚、萘酚、4-羟基联苯)；C₂-C₈链烷酮肟(例如丙酮肟、丁酮肟)；二苯酮肟；芳族硫醇(例如硫代苯酚)；有机阴碳
25 离子活性氢化合物(例如丙二酸二乙酯、乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯、氰基乙酸乙酯)；ε-己内酯；伯或仲胺(例如丁胺)；羟胺；伯氨基硫醇和仲氨基硫醇。可以使用单独的一种化合物或不同掩蔽剂或封端剂的混合物。特别好的封端剂或掩蔽剂包括C₂-C₈链烷酮肟如2-丁酮肟，一官能团醇如2-乙基己醇和(异)十八烷醇。

步骤2在制备聚氨酯的常规条件下进行。该反应在干燥的条件下进行，较好
30 地在极性溶剂如乙酸乙酯、丙酮、甲乙酮和甲基异丁基酮中进行。反应宜在催化剂存在下进行。较好的催化剂包括锡盐如二月桂酸二丁基锡和辛酸亚锡。合适的反应温度将视所用的具体的反应剂、溶剂和催化剂由本领域技术熟练者容易地加

以确定。

可以使用常规的施加方法来施加本发明的含氟化学品聚氨酯化合物，它可以含水分散体来使用或以溶于溶剂的处理组合物来使用。分散体一般包含水、某一量的能有效地为用之处理过的基材提供防水防油性的化合物和稳定分散体的有效量的表面活性剂。以 100 重量份的本发明化合物计，水的用量较好约为 70 至约 20000 重量份。以 100 重量份的本发明组合物计，表面活性剂的用量较好约为 1 至约 25 重量份，更好约为 5 至约 10 重量份。常规的阳离子型、非离子型、阴离子型和两性离子表面活性剂都是合适的。较好的表面活性剂是由通式(VII)表示的含有两个长链烷基的铵表面活性剂(单独或与非离子型表面活性剂的混合物来使用):



其中：

-R¹ 和 R² 分别独立地为含至少 8 个碳原子，较好为 8 至 24 个碳原子的长链烷基或为苄基，

-R³ 和 R⁴ 分别独立地为含 1 至 8 个碳原子的短链烷基或为氢，

-X⁻ 为阴离子，较好为卤素(Cl⁻, Br⁻, I⁻), HSO₄⁻, CH₃COO⁻。

令人惊奇地发现使用所述铵表面活性剂能提高本发明含氟化学品聚氨酯化合物的防油和防水性能的耐久性和 LAD 效果。

按本发明选择施加到基材上的处理组合物的量，使基材表面具有足够高或所需的防水和防油性，以基材的重量计，所述的量通常为在处理过的基材上存在有 0.01 重量 % 至 5 重量 %，较好为 0.05 重量 % 至 2 重量 % 的含氟化学品处理剂。足以赋予所需的防油和防水性的量可根据经验加以确定，必要或需要时它可以增加。为了处理基材，可以将基材浸没在所述分散体中并加以搅拌直至饱和，然后使饱和的基材通过浸染机(padder)/辊以除去过量的分散体，在较低温度(例如 70 °C)的烘箱内干燥一段足以除去分散体介质(例如水，乙二醇或它们的混合物)的时间，在某一温度下固化一段时间使其足以提供固化处理过的基材。视所用具体的体系或施用方法，此固化过程可以在约 70 °C 至约 190 °C 的温度下进行。一般来说，在约 170 °C 的温度下固化约 20 秒钟至 3 分钟，较好为 1 至 2 分钟是合适的。所述固化处理过的基材可以随意使用，例如加工制成服装。

为了改进本发明组合物与基材的固着性，有时在分散体中加入某些能促进与

基材相互作用的添加剂、聚合物、可热缩合的产物和催化剂是有利的。其中是脲或蜜胺与甲醛和乙二醛树脂的缩合物或预缩合物。特别合适的添加剂及其用量可由本领域的技术熟练者来选择。

对可用本发明的组合物进行赋予防水和防油性处理的基材并无特别的限制，它们包括如纺织品纤维、织物、非织造织物、皮革、纸张、地毯、塑料、木材、金属、玻璃、混凝土和石材。较好的基材是纤维、织造或非织造织物、地毯、皮革和纸张。

本发明的目的和优点将进一步由下述实施例加以说明，但不应将在这些实施例中所述的具体的材料及其用量以及其它条件和详细情况视为对本发明的不恰当的限制。

实施例

配制和处理过程

配制含有某一限定量的含氟化学品处理剂的处理浴。除非另有说明外，经下述过程对试验基材进行处理，通过填塞提供浓度为 0.3 % 的固体(以织物重量计，并表示为 SOF(在织物上的固体))，干燥并在 170 °C 的温度下固化 1.5 分钟。用于评价本发明处理的基材全部都可以商品购得，它们如下所列：

PES/CO: Grey 聚酯/棉花 65/35，型号为 2681，来自 Utexbel N.V., Ronse, Belgium

100%CO: 漂白过的丝光处理过的棉府绸，型号为 2286，来自 Utexbel N.V., Ronse, Belgium

100 % PAM: 聚酰胺微纤维，型号为 7819，来自 Sofinal, Belgium

100 % PES: 聚酯微纤维，型号为 6145，来自 Sofinal, Belgium

丙烯酸帆布篷: 购自 Dixon Constant, Wasquehal, France

20 下述实施例和对比例中所列的各防水和防油性的数据是基于下述测量方法和评价标准的：

Bundesmann 试验

使用 Bundesmann 试验法(DIN 53888)来测定雨水在处理过的基材上的浸渍效应。

在本试验中，将处理过的基材经模拟的降雨过程，同时基材的背面被磨损。在 1、5 和 10 分钟后，用肉眼观察上部暴露表面的外观，并给出 1(表面完全润湿)至 5(在表面上不存在水)之间的等级。除了观察润湿的情况外，也可以定量地测量吸水率(% ABS)。被很好处理过的样品的吸水率低。

5

喷洒等级(SR)

处理过的基材的喷洒等级是一个表征处理过的基材对冲洒在处理过的基材上的水的动态排斥性的数值。该排斥性由在 1985 年出版的美国纺织品化学师和配色师协会的技术手册和年刊(Technical Manual and Yearbook of the American Association of Textile Chemists and Colorists)(AATCC)中标准试验第 22 号进行测量，并用试验基材的“喷洒等级”来表示。喷洒等级是将 250 ml 的水从 15 cm 的高度喷到基材上获得的。使用 0 至 100 的标度(其中 0 表示完全润湿，100 表示完全不润湿)用肉眼来评价润湿情况。

15

防油性(OR)

用美国纺织品化学师和配色师协会(AATCC)的标准试验法 No. 118-1983 来测量处理过的基材的防油性，该试验是基于处理过的基材耐各种表面张力的油的渗透能力进行的。将仅能耐 Nujol® 矿物油(试验油中最少渗透力的)的处理过的基材定为等级 1，而将能耐庚烷(试验油中最大渗透力的)的处理过的基材定为等级 8。20 使用如下表所示的其它纯油或混合油来确定其它中间值。

标准试验液体

AATCC 防油性

等级数

组成

1	Nujol® 矿物油
2	Nujol®/正十六烷 65/35
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

洗涤过程

采用下述过程来制造在下述实施例中称为“5 次家庭洗涤(5HL)”的处理过的基材样品。

将 230 g 通常为方形的 400 cm² 至约 900 cm² 的处理过的基材片样品连同碇样品(1.9 kg 8 oz 通常为方形的卷边的 8100 cm² 的片织物)放在洗衣机中。加入商品洗涤剂(“Sapton”, 购自 Henkel, German, 46 g), 用热水(40 °C +/- 3 °C)充满洗衣机到达高水位。使用 12 分钟的普通洗涤循环将该基材和碇负载洗涤 5 次, 随后进行 5 次冲洗循环和离心脱水。在重复循环之间不干燥样品。

10 风干过程: 将该基材挂在支承装置上, 在室温下(约 20 °C)下干燥 24 小时。

熨烫循环: 干燥后, 使用为该基材纤维所设定的温度的熨斗熨压样品。

洗涤过程之后进行性能试验, 如喷水试验(SR 和 % 吸水率)和防油试验(OR)。

15 干洗过程

使用“3M 实验室干洗过程 I(3M Laboratory Dry Cleaning Procedure I)”, Scotchgard® Protector, 3M 试验方法, 1988 年 10 月 1 日的改进法来测定干洗后用本发明化合物处理过的基材继续发挥其功能的能力。不用洗涤剂进行 5 次干洗过程(表示为 5DC)。随后进行性能试验如上述喷水试验(SR)或防油试验(OR)。

20

污点清洗风干试验

测试处理过的织物承受家庭污点清洗的能力。对于这个试验, 先用肥皂(55 % “Dreft” 洗涤剂, 购自 Proter and Gamble)摩擦织物, 随后在家用洗衣机中对该织物进行一次冲洗循环。在室温下干燥织物 24 小时后, 进行性能试验如上述防油试验(OR)和喷水试验(SR)。

对织物的“手感”或柔韧性的评价

评价处理过的织物的“手感”, 即它们摸上去的柔软性、光滑性、柔韧性和蓬松感, 这个特征对防水防油纺织品基材的舒适感和美学吸引力是重要的。使用 30 10 至 1 的标度, 其中对那些使织物具有最柔软的处理给出的等级为 10, 而对那些使织物具有最粗糙手感(即提供粗糙、刚性、硬卡片状的感觉)的处理给出的等级为 1。将在这些值之间的等级定为中间手感值。该等级是由试验小组(8-10 人)

进行评价的平均值。

缩写

在实施例中使用下述缩写和商品名：

MEKO:	甲乙酮肟或 2-丁酮肟
Arcol P1004:	聚丙二醇(Nw 430), 购自 Arco Chemical Industries
Bisphenol A:	4,4'-异亚丙基二苯酚
BuFOSEMA:	N-丁基全氟辛基亚磺酰氨基乙基(甲基)丙烯酸酯
MeFOSEMA:	N-甲基全氟辛基亚磺酰氨基乙基(甲基)丙烯酸 酯
EtFOSBA:	N-甲基全氟辛基亚磺酰氨基丁基丙烯酸酯
EtFOSE:	N-乙基全氟辛基亚磺酰氨基乙醇
EHMA:	甲基丙烯酸乙基己酯
N-MAM:	HOCH ₂ NHC(O)CH=CH ₂ (48 wt%水溶液)
Voranate M220 或 PAPI:	聚亚甲基聚苯基异氰酸酯, 购自 Dow Chemical, Terneuzen, The Netherlands
Ethoquad HT-25:	甲基聚氧乙烯(15)氢化脂氯化铵, 购自 Akzo, Littleborough, UK
Arquad T-50:	脂三甲基氯化铵, 购自 Akzo, Littleborough, UK
Arquad 2HT-75:	二甲基-二氢化脂氯化铵, 购自 Akzo, Littleborough, UK
Atpol E5721:	烷基乙氧基化物, 购自 ICI, Wilton, UK
Rewopon IM OA:	咪唑啉型表面活性剂, 购自 Rewo, Germany
Ethomeen HT25:	聚氧乙烯(15)氢化脂胺, 购自 Akzo, Littleborough, UK
Varine C:	咪唑啉型表面活性剂, 购自 Sherex Chemical Co., Dublin, Ohio, USA
Fluowet AC812:	调聚物型含氟化学品丙烯酸酯 C _n F _{2n+1} -CH ₂ CH ₂ OC(O)CH=CH ₂ , 购自 Hoechst AG, Germany
Telomer acrylate:	C _n F _{2n+1} -CH ₂ CH ₂ OC(O)CH=CH ₂ , 其中 n 为 9.4
RSH:	2-巯基乙醇
FOA:	全氟辛基二氢丙烯酸酯
FOMA:	全氟辛基二氢甲基丙烯酸酯
Si-acrylate:	Shin-Etsu X-248201, 购自 Shin-Etsu Chemical Co., Tokyo, Japan

Wacker IM11 和 VP1610: α, ω -羟基有机官能团聚二甲基硅氧烷, 购自 Wacker Chemie, Munchen, Germany

ECF: 电化学氟化

Terathane650: 氧化聚亚丁基, 购自 Dupont, USA

i-BMA: 甲基丙烯酸异丁酯

ODA: 丙烯酸十八烷酯

VCl₂: 1,1-二氯乙烯

除非另有说明外, 下述实施例和说明书其余部分中的所有份数、比率、百分数等均以重量表示。

5 A. 合成中间体含氟化学品低聚物

按合成 MeFOSEA/2-巯基乙醇 4/1 所述的常规方法来制备表 1 中所列的含氟化学品低聚物。

在 3 升装有 2 个回流冷凝管、用 Teflon 聚合物涂覆的机械叶片搅拌器、温度计、氮气入口和真空出口的反应烧瓶中加入 2.4 mol MeFOSEA 和 987 g 乙酸乙酯。将混合物加热到 40 °C 直至含氟化学品单体溶解。加入 0.6 mol 2-巯基乙醇和 0.15% AIBN，将溶液加热到 80 °C，同时以 160 rpm 的速度进行搅拌。在 80 °C 的温度下使反应在氮气氛下进行 16 小时，随后达到 95 % 的转化率。

按照上述方法，可以合成表 1 所列不同的含氟化学品低聚物。

15

表 1：含氟化学品低聚物的组成

FC-低聚物	单体组成	摩尔比
FC-1	MeFOSEA/RSH	8/1
FC-2	MeFOSEA/RSH	4/1
FC-3	FluowetAC812/RSH	4/1
FC-4	Telomer acrylate/RSH	4/1
FC-5	MeFOSEA/Telomer acrylate/RSH	2/2/1
FC-6	MeFOSEA/ODA/RSH	2/2/1
FC-7	MeFOSEMA/RSH	4/1
FC-8	MeFOSEA/RSH	2/1
FC-9	MeFOSEA/iBMA/RSH	6/2/1

FC-10	BuFOSEA/RSH	4/1
FC-11	EtFOSEA/RSH	4/1
FC-12	EtFOSEMA/RSH	4/1
FC-13	Fluowet AC812/iBMA/RSH	3/1/1
FC-14	MeFOSEA/iBMA/RSH	3/1/1
FC-15	FOA/RSH	4/1
FC-16	MeFOSEA/ODA/VCl ₂ /RSH	5/2/1/1
FC-17	Fluowet AC812/ODA/ VCl ₂ /RSH	5/2/1/1
FC-18	FOMA/RSH	4/1
FC-19	MeFOSBA/RSH	4/1
FC-20	MeFOSEA/EHMA/RSH	3/1/1
FC-21	MeFOSEA/Si-acrylate/RSH	3.75/0.25/1
FC-22	MeFOSEA/HSCH ₂ (HS)CHCH ₂ OH	8/1
FC-23	Fluowet AC812/RSH	6/1
FC-24	Fluowet AC812/iBMA/RSH	6/2/1
FC-25	Fluowet AC812/MeFOSEA/RSH	3.2/0.8/1
FC-26	Fluowet AC812/MeFOSEA/RSH	2.4/1.6/1

实施例 1-39

合成含氟化学品聚氨酯

按上述合成 PAPI/FC-2/Arcol P1004/MEKO 3/2/2/3(FCU-1)概括的常规方法将
5 步骤 A 制得的含氟化学品低聚物进一步与异氰酸酯衍生物、增链剂和封端剂进行
反应。

将 500 ml 3 颈烧瓶装上 Dean-Stark 冷凝管、Teflon 聚合物涂覆的机械叶片搅拌器、温度计和氮气入口。在烧瓶中加入含氟化学品低聚物 FC-2(步骤 A 制得的 0.04 mol 或 164.4 g 在乙酸乙酯中的 60 % 溶液), Arcol polyol P1004(0.04 mol)和 10 152 g 乙酸乙酯。经 Dean-Stark 冷凝管共沸蒸馏掉 60 g 乙酸乙酯, 获得 40 % 的溶液(固体总量)。冷至 55 °C 之后, 用普通回流冷凝管代替 Dean-Stark 冷凝管。加入 0.06 mol PAPI 和二月桂酸二丁基锡催化剂(按固体计为 0.025 %)。平缓地将溶液加热到 75 °C。反应放热之后, 在 75 °C 时加热混合物 8 小时。将反应混合物冷至 55 °C, 在 5 分钟内逐渐地加入甲乙酮肟(0.06 mol)。在 75 °C 时再搅拌 1 小时, 使 15 反应完全。FTIR 光谱表明所有的异氰酸酯吸收峰都消失了。当冷却低于 55 °C

时，最终产物，即在 75 °C 时是透明棕色的溶液部分变成了固体。

按上述方法，制得了表 2 所列不同的含氟化学品聚氨酯。在某些情况下，可以使用一种以上的含氟化学品低聚物，一种以上的增链剂或一种以上的封端剂或掩蔽剂。

5

表 2. 含氟化学品聚氨酯(FCU)的组成

FCU 序号	组 成	摩尔比
FCU-1	PAPI/FC-2/Arcol P1004/MEKO	3/2/2/3
FCU-2	PAPI/FC-2/1,2-丙二醇/MEKO	3/2/2/3
FCU-3	PAPI/FC-2/2-丙三醇—硬脂酸酯/MEKO	3/2/2/3
FCU-4	PAPI/FC-2/2-乙基(1,3)己二醇/MEKO	3/2/2/3
FCU-5	PAPI/FC-14/FC-13/Arcol P1004/MEKO	3/1/1/2/3
FCU-6	PAPI/FC-1/Arcol P1004/MEKO/C ₈ H ₁₇ OH	4/2/3/3/1
FCU-7	PAPI/FC-20/Arcol P1004/MEKO	3/2/2/3
FCU-8	PAPI/FC-21/Arcol P1004/MEKO	3/2/2/3
FCU-9	PAPI/FC-2/Arcol P1004/MEKO/C ₁₈ H ₃₇ OH	5/3/4/3/1
FCU-10	PAPI/FC-1/Arcol P1004/MEKO/C ₁₈ H ₃₇ OH	5/2/4/3/2
FCU-11	PAPI/FC-1/Arcol P1004/MEKO/C ₈ H ₁₇ OH	5/2/4/3/2
FCU-12	PAPI/FC-1/Arcol P1004/MEKO	5/2/4/5
FCU-13	PAPI/FC-15/Arcol P1004/MEKO/C ₁₈ H ₃₇ OH	3/2/2/2/1
FCU-14	PAPI/FC-18/Arcol P1004/MEKO	3/2/2/3
FCU-15	PAPI/FC-17/Arcol P1004/MEKO/C ₁₈ H ₃₇ OH	3/1/2/3/1
FCU-16	PAPI/FC-2/Terathane 650/MEKO	3/2/2/3
FCU-17	PAPI/FC-3/Terathane 650/MEKO	3/2/2/3
FCU-18	PAPI/FC-3/Arcol P1004/MEKO	3/2/2/3
FCU-19	PAPI/FC-3/WackerIM11/MEKO	3/2/2/3
FCU-20	PAPI/FC-17/Wacker IM11/MEKO/C ₁₈ H ₃₇ OH	3/1/2/3/1
FCU-21	PAPI/FC-16/Wacker IM11/MEKO/C ₁₈ H ₃₇ OH	3/1/2/3/1
FCU-22	PAPI/FC-2/Bisphenol A/MEKO/C ₁₈ H ₃₇ OH	3/2/2/2/1
FCU-23	PAPI/FC-3/Bisphenol A/MEKO/C ₁₈ H ₃₇ OH	3/2/2/2/1
FCU-24	PAPI/FC-4/Arcol P1004/MEKO	3/2/2/3

FCU-25	PAPI/FC-1/Arcol P1004/ C ₁₈ H ₃₇ OH /MEKO	4/2/3/1/3
FCU-26	PAPI/FC-1/Arcol P1004/Wacker IM11/C ₁₈ H ₃₇ OH /MEKO	4/2/1.5/1.5/1/3
FCU-27	PAPI/FC-4/Bisphenol A/MEKO	3/2/2/3
FCU-28	PAPI/FC-4/Arcol P1004/MEKO	3/2/2/3
FCU-29	PAPI/FC-7/Arcol P1004/MEKO	3/2/2/3
FCU-30	PAPI/FC-10/Arcol P1004/MEKO	3/2/2/3
FCU-31	PAPI/FC-11/Arcol P1004/MEKO	3/2/2/3
FCU-32	PAPI/FC-12/Arcol P1004/MEKO	3/2/2/3
FCU-33	PAPI/FC-9/Arcol P1004/MEKO/ C ₁₈ H ₃₇ OH	3/1/2/3/1
FCU-34	PAPI/FC-14/Arcol P1004/MEKO	3/2/2/3
FCU-35	PAPI/FC-2/Arcol P1004/C ₈ H ₁₇ OH	3/2/2/3
FCU-36	PAPI/FC-2/VP 1610/MEKO	3/2/2/3
FCU-37	PAPI/FC-2/Bisphenol A/MEKO	3/2/2/3
FCU-38	PAPI/FC-4/FC-2/Bisphenol A/MEKO	3/1/1/2/3
FCU-39	PAPI/FC-5/Bisphenol A/MEKO	3/2/2/3

含氟化学品聚氨酯的乳化

按 Arquad 2HT-75 和 Atpol E5721 表面活性剂的混合物所述的常规方法，使用不同的表面活性剂或表面活性剂的混合物来乳化含氟化学品聚氨酯。

将 Arquad 2HT-75(以含氟化学品聚氨酯固体计为 3.5 %)溶于含氟化学品聚氨酯的溶液中。将该溶液加热到 65 °C，随后加到 Atpol E5721(含氟化学品固体的 3.5 %)在去离子水中的含水混合物中。剧烈搅拌该混合物 5 分钟。然后将超声波探头(Branson 250 Sonifier)在最大输出时浸渍 3 分钟，使该形成的预乳状液乳化。采用喷水真空在 55 °C 时用旋转蒸发器蒸馏除去乙酸乙酯。获得约 20 % 固体的含水乳状液。用这样形成的乳状液来处理织物。

实施例 40-67

在下述实施例中，按上述常规方法，制备含氟化学品聚氨酯组合物。除了实施例 53 和 67 外，其余的实施例都使用 7 % Arquad 2HT75 乳化剂在水中乳化聚氨酯。用含氟化学品分散体来处理聚酯微纤维和聚酯/棉混合织物，获得 0.3 % SOF。处理之后，在 170 °C 的温度下固化织物 1.5 分钟。评价含氟化学品聚氨酯组合物，将防油和防水性试验的结果列于表 3 中 4 中。

表 3: 用含氟化学品聚氨酯组合物处理过的 PES 的防油和防水性

实施例	FCU	初始		Bundesmann				5HL 风干			5HL 熨烫		5DC			
		序号		OR	SR	1'	5'	10'	%abs	OR	SR	%abs	OR	SR	OR	SR
40	FCU-1	5	100	5	5	4	6	1	70	9	1	100	5	100		
41	FCU-2	4	100	5	5	3	12	1	70	5	4	100	4	100		
42	FCU-3	4	100	5	5	5	6	1	70	6	3	100	2	100		
43	FCU-4	5	100	5	5	4	11	1	70	5	4	100	4	100		
44	FCU-6	5	100	5	5	4	12	1	70	8	4	100	4	100		
45	FCU-7	5	100	5	3	2	18	1	70	15	3	100	3	100		
46	FCU-8	2	100	5	2	1	21	0	0	9	2	100	2	100		
47	FCU-10	4	100	5	5	5	8	1	70	12	3	100	4	100		
48	FCU-11	5	100	5	5	5	6	1	80	9	4	100	4	100		
49	FCU-12	5	100	5	5	4	8	1	70	8	4	100	4	100		
50	FCU-14	4	90	1	1	1	21	2	70	6	3	90	2	90		
51	FCU-15	4	100	5	4	3	8	1	100	0	3	100	2	100		
52	FCU-17	6	100	3	2	2	15	3	80	1	5	100	6	100		
53	FCU-18	5	100	5	5	5	7	2	100	0	5	100	5	100		

注: 实施例 53 是使用 3.5 % Arquad 2HT 75 和 3.5 % Atpol E5721 的混合物作为表面活性剂制成的

表 4: 用含氟化学品聚氨酯组合物处理过的 PES/CO 的防油和防水性

实施例	FCU	初始		Bundesmann				5HL 风干			5HL 熨烫		5DC	
		OR	SR	1'	5'	10'	%abs	OR	SR	%abs	OR	SR	OR	SR
54	FCU-1	6	100	5	5	4	10	2	80	7	6	100	6	100
55	FCU-2	6	100	5	3	2	17	3	90	2	6	100	6	100
56	FCU-3	6	100	5	4	1	18	2	80	7	6	100	6	100
57	FCU-4	6	100	5	4	3	18	3	90	3	6	100	6	100
58	FCU-6	6	100	5	3	2	16	2	70	8	6	100	6	100
59	FCU-7	6	100	5	3	2	18	2	70	9	6	100	5	100
60	FCU-8	5	100	5	3	1	19	1	80	4	5	100	5	100
61	FCU-10	6	100	5	4	3	14	2	80	8	6	100	6	100
62	FCU-11	6	100	5	4	2	19	2	80	8	6	100	6	100
63	FCU-12	6	100	5	4	3	13	2	80	5	6	100	6	100
64	FCU-14	5	100	1	1	1	21	3	80	7	5	100	5	90
65	FCU-15	6	100	5	4	4	9	2	100	2	6	100	5	100
66	FCU-17	6	100	3	1	1	14	6	90	4	6	100	6	100
67	FCU-18	7	100	5	4	3	16	6	100	3	7	100	5	100

注: 实施例 67 是使用 3.5 % Arquad 2HT 75 和 3.5 % Atpol E5721 的混合物作为表面活性剂制成的

5 这些数据令人惊奇地表明, 本发明的含氟化学品聚氨酯组合物显示出有效的洗涤风干性能. 甚至在 5 次洗涤之后所观察到的防水性也是高的(SR 至少为 70 , 许多次甚至为 90 或 100 , 并且 % 吸水率是低的), 而不需要对干燥过的样品进行熨烫.

10 实施例 68-78

在实施例 68-78 中, 对表 5 和 6 中测试过的含氟化学品聚氨酯重复实施例 40-67 中所述的相同类型的试验. 此时, 将用 7 % Arquad 2HT75 乳化过的组合物对聚酰胺微纤维(0.3 % SOF)和棉(0.6 % SOF)进行试验. 处理后的防油和防水性结果列于表 5 和 6 中.

表 5: 用含氟化学品聚氨酯组合物处理过的 PA 的防油和防水性

实施例	FCU	初始		Bundesmann				5HL 风干			5HL 熨烫		5DC			
		序号		OR	SR	1'	5'	10'	%abs	OR	SR	%abs	OR	SR	OR	SR
68	FCU-27	7	100	5	5	4	9	2	80	8	6	100	6	100		
69	FCU-28	6	100	5	5	3	15	2	70	8	5	100	6	100		
70	FCU-29	6	100	5	3	3	20	1	70	14	3	100	3	100		
71	FCU-32	5	100	3	1	1	34	1	60	16	2	100	2	100		
72	FCU-33	6	100	5	5	3	23	1	70	20	5	100	5	100		
73	FCU-34	6	100	5	1	1	34	2	60	18	5	100	5	100		

表 6: 用含氟化学品聚氨酯组合物处理过的 CO 的防油和防水性

实施例	FCU	初始		Bundesmann				5HL 风干			5HL 熨烫		5DC			
		序号		OR	SR	1'	5'	10'	%abs	OR	SR	%abs	OR	SR	OR	SR
74	FCU-27	6	100	5	3	2	24	4	100	4	6	100	6	100		
75	FCU-28	6	100	5	4	3	23	4	90	5	6	100	6	100		
76	FCU-29	5	100	3	2	1	29	2	80	8	4	100	4	90		
77	FCU-33	6	100	2	1	1	29	0	70	17	5	90	5	90		
78	FCU-34	5	90	2	1	1	30	0	70	15	5	90	5	80		

5 同样获得了良好耐久的防油和防水性, 这表明含氟化学品聚氨酯对合成和天然纤维都具有良好的防油和防水性。

实施例 79-84

实施例 79-84 说明了封端剂或掩蔽剂对防油防水性的影响。在实施例 79、
10 81 和 83 中, 使用肟封端剂, 而在实施例 80、 82 和 84 中, 使用单官能团醇。使用 7 % Arquad 2HT75 来乳化含氟化学品聚氨酯。用该组合物处理过的各种基材的防油防水性结果列于表 7 中。

表 7: 用含氟化学品聚氨酯处理过的织物的防油防水性

实施例	FCU	初始		Bundesmann				5HL 熨烫		5DC		
		序号	序号	OR	SR	1'	5'	10'	%abs	OR	SR	OR
聚酯微纤维												
79	FCU-1	5	100	5	5	5	6	4	100	5	100	
80	FCU-35	5	100	5	5	4	10	5	100	5	90	
聚酰胺微纤维												
81	FCU-1	6	100	4	2	1	33	5	100	6	100	
82	FCU-35	6	100	5	1	1	37	6	90	6	90	
PES/CO												
83	FCU-1	6	100	4	3	2	19	6	100	6	100	
84	FCU-35	6	100	2	1	1	20	6	80	6	80	

结果表明由肟或单官能团醇作为封端/掩蔽剂制得的组合物都能提供良好耐久的防水和防油性。

5

实施例 85-90

实施例 85-90 说明了硅氧烷增链剂的影响。已知硅氧烷能使处理过的织物柔软。然而，在许多情况下，硅氧烷对处理的防油防水性具有不利的影响。在实施例 85-90 中，将含氟化学品聚氨酯施加到 PES、PA 和 PES/CO 上。由 8 人组成的小组评价处理过的织物的手感或柔软性。平均值列于表 8 中。
10

表 8: 处理过的织物的防油防水性和柔软性

实施例 序号	FCU 序号	初始		Bundesmann				5HL 熨烫		5DC		柔软性
		OR	SR	1'	5'	10'	%abs	OR	SR	OR	SR	
聚酯微纤维												
85	FCU-1	5	100	5	5	5	3	4	100	2	100	4
86	FCU-36	3	100	5	5	4	5	2	100	3	100	7
聚酰胺微纤维												
87	FCU-1	5	100	5	3	1	30	5	100	5	100	3
88	FCU-36	4	100	5	3	2	31	4	100	4	100	8
PES/CO												
89	FCU-1	6	100	4	4	3	14	6	100	6	100	4
90	FCU-36	6	100	4	2	1	17	5	100	5	90	8

注: 对未处理过的织物的柔软性有如下评价: PES: 6; PA: 6 和 PES/CO:4

结果表明加入硅氧烷增链剂尽管使柔软性有了显著的提高, 但令人惊奇的是
5 对防油防水性并无大的影响。

实施例 91-94

用由其它含氟化学品低聚物制备的含氟化学品聚氨酯重复实施例 85-90 所述
相同类型的试验。结果列于表 9 中。

10

表 9: 处理过的织物的防油防水性和柔软性

实施例 序号	FCU 序号	初始		Bundesmann				5HL 风干		5DC		柔软性	
		OR	SR	1'	5'	10'	%abs	OR	SR	%abs	OR	SR	
PES/CO													
91	FCU-19	7	100	5	5	4	9	5	100	1	6	100	9
92	FCU-20	6	100	5	5	5	8	2	100	1	5	100	
聚酰胺微纤维													
93	FCU-19	5	100	5	5	4	12	2	70	5	--	--	7
94	FCU-20	4	100	5	5	3	13	1	70	6	--	--	

注: 未处理过的织物的柔软性: PES/CO: 6; PA: 7

这些数据表明加入硅氧烷增链剂不会损害处理组合物的防油和防水性。这些实施例制备的处理过的织物不仅具有非常柔软的触感，而且也具有高的防油防水性和令人惊奇的高的洗涤风干性能。

5 实施例 95-98

在实施例 95-98 中，评价含氟化学品单体(用于制备含氟化学品聚氨酯)对处理剂性能的影响。因此，实施例 95 由含亚磺酰氨基的含氟化学品单体制得；实施例 96 由调聚物衍生的含氟化学品制得；在实施例 97 中，含氟化学品聚氨酯由含氟化学品低聚物的混合物制得，而在实施例 98 中，含氟化学品低聚物由亚磺酰氨基型和调聚物衍生的含氟化学品单体的混合物制得。评价用 7 % Arquad 2HT75 乳化的处理组合物对 PES 的影响。处理过的织物的防油防水性结果列于表 10 中。

表 10

实施例 序号	FCU 序号	初始		Bundesmann				5HL 风干			5HL 熨烫		5DC	
		OR	SR	1'	5'	10'	%abs	OR	SR	%abs	OR	SR	OR	SR
95	FCU-37	5	100	5	5	4	8	1	70	7	4	100	4	100
96	FCU-27	6	100	5	5	5	5	3	100	0	5	100	5	100
97	FCU-38	5	100	5	5	4	6	2	80	1	4	100	4	100
98	FCU-39	5	100	5	4	3	10	2	80	2	4	100	4	100

15 结果表明用调聚物衍生的含氟化学品聚氨酯获得了最佳的性能，尤其是 LAD。

实施例 99-114

实施例 99-114 说明了用于制备含氟化学品聚氨酯分散体的表面活性剂体系对防油防水性的影响。为此，用不同的体系乳化含氟化学品聚氨酯 FCU-1(PAPI/FC-2/Arcol P1004/MEKO 3/2/2/3)。测试组合物对 PES/CO 和 PES 的影响。所测试的表面活性剂一览表如下。处理过的织物的防油防水性结果列于表 11 中。

表面活性剂

- S1. 7 % Arquad 2HT75
- S2. 3.5 % Arquad 2HT75+3.5 % Atpol E5721
- S3. 3.5 % Arquad 2HT75+3.5 % Silwet C90
- S4. 7 % Ethoquad HT25
- S5. 7 % Arquad T50
- S6. 7 % Rewopon IM-OA
- S7. 7 % Ethomeen HT25
- S8. 7 % Varine C

表 11：表面活性剂体系的影响

实施例 序号	表面活性剂	初始		Bundesmann				5HL 熨烫		5DC	
		OR	SR	1'	5'	10'	%abs	OR	SR	OR	SR
99	S1	5	100	5	5	5	9	4	100	4	100
100	S2	5	100	5	5	5	7	4	100	3	100
101	S3	5	100	5	5	5	6	4	100	3	100
102	S4	5	80	1	1	1	26	4	80	4	80
103	S5	5	80	1	1	1	29	4	70	3	80
104	S6	5	80	1	1	1	26	4	70	5	80
105	S7	6	80	1	1	1	25	5	70	5	70
106	S8	5	90	1	1	1	19	4	80	5	80
PES/CO											
107	S1	6	100	4	3	2	19	6	100	6	100
108	S2	6	100	3	1	1	20	6	100	6	80
109	S3	6	100	3	2	1	19	6	90	6	90
110	S4	6	90	1	1	1	23	6	80	6	80

实施例 序号	表面活性剂	初始		Bundesmann				5HL 熨烫		5DC	
		OR	SR	1'	5'	10'	%abs	OR	SR	OR	SR
99	S1	5	100	5	5	5	9	4	100	4	100
100	S2	5	100	5	5	5	7	4	100	3	100

101	S3	5	100	5	5	5	6	4	100	3	100
102	S4	5	80	1	1	1	26	4	80	4	80
103	S5	5	80	1	1	1	29	4	70	3	80
104	S6	5	80	1	1	1	26	4	70	5	80
105	S7	6	80	1	1	1	25	5	70	5	70
106	S8	5	90	1	1	1	19	4	80	5	80
PES/CO											
111	S5	6	80	1	1	1	29	6	70	6	70
112	S6	6	80	1	1	1	27	6	70	6	70
113	S7	6	80	1	1	1	23	6	80	6	80
114	S8	6	90	2	1	1	20	6	80	6	70

令人惊奇的是，这些数据表明用含两个长链烷基的铵表面活性剂如 Arquad 2HT75 乳化的含氟化学品聚氨酯的性能优于用由相同的含氟化学品聚氨酯和已有技术中已知的常规乳化剂制成的组合物处理过的织物。不仅初始防油防水性是
5 好的，而且耐久性提高并且洗涤风干性能也更好。

实施例 115-126

实施例 115-126 说明了固化温度对在不同基材(0.3 % SOF)上含氟化学品聚氨酯处理性能的影响。所试验的含氟化学品聚氨酯是 FCU-19(PAPI/FC-3/Wacker 10 IM11/MEKO 3/2/2/3)。处理之后，将基材在 90 °C - 150 °C 之间的不同温度下固化 1.5 分钟。结果列于表 12 中。

表 12：固化温度对防油防水性能的影响

实施例	FCU	固化	初始		Bundesmann				5HL 熨烫		5DC		
			序号	温度	OR	SR	1'	5'	10'	%abs	OR	SR	OR
PES/CO													
115	FCU-19	90	5	70	1	1	1	/	5	80	5	80	
116		110	6	80	1	1	1	32	5	80	5	80	
117		130	6	100	4	3	2	16	5	90	5	90	
118		150	6	100	4	3	2	12	5	90	6	90	

聚酰胺微纤维												
119	FCU-19	90	2	80	1	1	1	/	2	80	2	80
120		110	4	90	2	1	1	36	2	80	3	90
121		130	4	100	5	4	3	20	2	90	4	90
122		150	4	100	4	4	3	28	3	90	4	90

聚酯微纤维												
123	FCU-19	90	4	100	5	5	5	10	3	90	3	80
124		110	5	100	5	5	5	8	3	100	3	80
125		130	5	100	5	5	5	3	4	100	3	90
126		150	5	100	5	5	5	7	4	100	3	100

注：/ = 未被测量，被完全润湿

实施例 127-130

实施例 127-130 说明了用本发明组合物处理过的织物耐家庭污点清洗试验的能力。使用含氟化学品聚氨酯 FCU-1(PAPI/FC-2/Arcol P1004/MEKO)和 FCU-19(PAPI/FC-3/Wacker IM11/MEKO)来处理棉织物和室内装璜丙烯酸帆布篷。以 0.4 % SOF 来施加含氟化学品聚氨酯，在 150 °C 的温度下固化 3 分钟。在污点清洗试验之前和之后进行性能试验。结果列于表 13 中。

10

表 13：处理过的织物耐污点清洗试验的能力

实施例 序号	FCU 序号	防油性(OR)		喷洒等级(SR)	
		初始	污点清洗	初始	污点清洗
丙烯酸帆布篷					
127	FCU-1	5	100	4	80
128	FCU-19	6	100	5	90
室内装璜棉织物					
129	FCU-1	5	90	3	90
130	FCU-19	6	100	4	100

结果表明甚至在污点清洗之后，也能提供高的性能。

在不偏离本发明的范围和精神的情况下，对本发明所作的各种改进和改变对本领域的技术熟练者来说都将是显而易见的，而且应明白的是不能将本发明不恰当地限制为本文所述的说明性实例。