



(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 I678384 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：104131387

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 23 日

(51)Int. Cl.：

C08G18/28 (2006.01)**C08G18/79 (2006.01)****C08G18/83 (2006.01)****C08L75/04 (2006.01)****D06M15/59 (2006.01)****C09D175/04 (2006.01)****C09D5/16 (2006.01)****C09K3/18 (2006.01)**

(30)優先權：2014/09/26 美國

62/055,820

(71)申請人：美商科慕 F C 有限責任公司 (美國) THE CHEMOURS COMPANY, FC, LLC (US)
美國

(72)發明人：史沃倫 約翰 克里斯多夫 SWOREN, JOHN CHRISTOPHER (US)；布朗 傑洛德 歐朗 BROWN, GERALD ORONDE (CA)；文森茲尼 馬力歐 VINCENZINI, MARIO (US)；科雷爾 伊瓦 KOHLER, EWA (US)；海辛斯卡亞 塔西那 HAZIDZINSKAYA, TATSIANA (US)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐

(56)參考文獻：

TW 200636077A

US 3505001

審查人員：侯鈺玲

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 59 頁

(54)名稱

部分氟化之胺甲酸乙酯型塗層

(57)摘要

一種用於對基材提供撥水性及可選地提供去污性之化合物，其中該化合物係藉由下列方式來製備：反應(a)至少一種含異氰酸酯基團之化合物、(b)至少一種異氰酸酯反應性化合物以及(c)至少一種氟化異氰酸酯反應性化合物。

A compound for imparting water repellency and optionally stain release to substrates wherein the compound is prepared by reacting (a) at least one isocyanate group-containing compound, (b) at least one isocyanate-reactive compound and (c) at least one fluorinated isocyanate-reactive compound.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 部分氟化之胺甲酸乙酯型塗層

PARTIALLY FLUORINATED URETHANE BASED
COATINGS

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種組成物，其包含可用於對紡織品提供耐久撥水性及可選地提供去污性(stain release)的有機胺甲酸乙酯化合物。

【先前技術】

【0002】 多種組合物係已知可使用作為處理劑，以對紡織品基材(textile substrate)提供撥水性且可選地提供去污性。該等處理劑許多係氟化聚合物及共聚物、或無氟化聚合物及共聚物。無氟化化合物主要係聚丙烯酸酯型或胺甲酸乙酯型(urethane-based)的共聚物。

【0003】 氟化共聚物可提供良好的撥水性及撥油性。已有各種製造無氟化撥水劑的嘗試。無氟化共聚物已知可提供紡織品撥水性及可選地去污性，但效果小於經氟化之對應體(counterpart)。

【0004】 Moore 在美國專利第 6,864,312 號中，揭露一種提供抗濕性之聚胺甲酸乙酯(polyurethane)聚合物。Moore 主張聚胺甲酸乙酯聚合物粒子分散液的專利權，其中聚胺甲酸乙酯聚合物係製備自包括一多異氰酸酯及一多元醇之一配方的異氰酸酯終端預聚合物。

【發明內容】

【0005】 需要可對紡織品提供撥水性及可選地提供去污性的化合物，且其性能結果媲美氟化處理劑。本發明符合這些需要。

【0006】 本發明包含一種部分氟化有機胺甲酸乙酯化合物，其可用於對紡織品提供耐久撥水性及可選地提供去污性。這些部分氟化胺甲酸乙酯提供紡織品增強的耐久撥水性及可選地提供去污性，並且可媲美數種氟化撥水劑化合物。

【0007】 本發明進一步包含一用於對基材提供撥水性及可選地提供去污性之化合物，其中該化合物係藉由包含下列者之程序來製備：

反應(a)至少一種選自二異氰酸酯和多異氰酸酯、或其混合物的含異氰酸酯基團化合物；(b) 至少一種選自由環狀或非環狀糖醇所組成之群組的異氰酸酯反應性化合物，該環狀或非環狀糖醇經至少一個 $-R^1$ 、 $-C(O)R^1$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 、或其混合物取代；其中該環狀或非環狀糖醇係選自一醣、還原糖、胺醣、醛醣酸、或醛醣酸內酯；其中各 n 獨立地係 0 至 20；各 m 獨立地係 0 至 20； $m+n$ 大於 0；各 R^1 獨立地係具有 5 至 29 個碳且可選地包含至少 1 個不飽和鍵之直鏈或支鏈烷基；各 R^2 獨立地係 $-H$ 、或一具有 6 至 30 個碳且可選地包含至少 1 個不飽和鍵之直鏈或支鏈烷基、或其混合物；以及(c)至少一種選自一氟化醇、氟化硫醇、或氟化胺之氟化異氰酸酯反應性化合物。

【0008】 在另一實施例中，本發明關於一種製備化合物之方法，其包含：反應(a)至少一種選自二異氰酸酯和多異氰酸酯、或其混合物的含異

氰酸酯基團化合物；(b) 至少一種選自由環狀或非環狀糖醇所組成之群組的異氰酸酯反應性化合物，該環狀或非環狀糖醇經至少一個 $-R^1$ 、 $-C(O)R^1$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 、或其混合物取代；其中該環狀或非環狀糖醇係選自一醣、還原糖、胺醣、醛醣酸、或醛醣酸內酯；其中各 n 獨立地係 0 至 20；各 m 獨立地係 0 至 20； $m+n$ 大於 0；各 R^1 獨立地係一具有 5 至 29 個碳且可選地包含至少 1 個不飽和鍵之直鏈或支鏈烷基；各 R^2 獨立地係 $-H$ 、或一具有 6 至 30 個碳且可選地包含至少 1 個不飽和鍵之直鏈或支鏈烷基、或其混合物；以及(c)至少一種選自一氟化醇、氟化硫醇、或氟化胺之氟化異氰酸酯反應性化合物。

【0009】 本發明亦關於一種提供纖維基材表面效果之方法，其包含使纖維基材與含有包含下列者之試劑的反應產物之化合物接觸：(a)至少一種選自二異氰酸酯、多異氰酸酯、或其混合物的含異氰酸酯基團化合物；(b) 至少一種選自由環狀或非環狀糖醇所組成之群組的異氰酸酯反應性化合物，該環狀或非環狀糖醇經至少一個 $-R^1$ 、 $-C(O)R^1$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 、或其混合物取代；其中該環狀或非環狀糖醇係選自一醣、還原糖、胺醣、醛醣酸、或醛醣酸內酯；其中各 n 獨立地係 0 至 20；各 m 獨立地係 0 至 20； $m+n$ 大於 0；各 R^1 獨立地係一具有 5 至 29 個碳且可選地包含至少 1 個不飽和鍵之直鏈或支鏈烷基；各 R^2 獨立地係 $-H$ 、或一具有 6 至 30 個碳且可選地包含至少 1 個不飽和鍵之直鏈或支鏈烷基、或其混合物；以及(c)

至少一種選自一氟化醇、氟化硫醇、或氟化胺之氟化異氰酸酯反應性化合物。

【0010】 該化合物可進一步包含額外反應物，諸如額外的有機化合物及/或水。水可用來交聯未反應的異氰酸酯，以產生脲鍵聯。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0011】 本文中的所有商標都是以大寫字母標示。

【0012】 本發明提供一用於對纖維基材提供撥水性及可選地提供去污性之化合物。相較於傳統的無氟化市售處理劑，所生成之化合物會對所處理基材提供撥水性的增強性能及耐久性。本發明之起始材料可衍生自生物源材料。

【0013】 本發明關於一種化合物，其含有包含下列者之試劑的反應產物：(a)至少一種選自二異氰酸酯、多異氰酸酯、或其混合物的含異氰酸酯基團化合物；(b) 至少一種選自由環狀或非環狀糖醇所組成之群組的異氰酸酯反應性化合物，該環狀或非環狀糖醇經至少一個 $-R^1$ 、 $-C(O)R^1$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 、或其混合物取代；其中該環狀或非環狀糖醇係選自一醣、還原糖、胺醣、醛醣酸、或醛醣酸內酯；其中各 n 獨立地係 0 至 20；各 m 獨立地係 0 至 20； $m+n$ 大於 0；各 R^1 獨立地係一具有 5 至 29 個碳且可選地包含至少 1 個不飽和鍵之直鏈或支鏈烷基；各 R^2 獨立地係 $-H$ 、或一具有 6 至 30 個碳且可選地包含至少 1 個不飽和鍵之直鏈或支鏈烷基、或其混合物；以及(c)

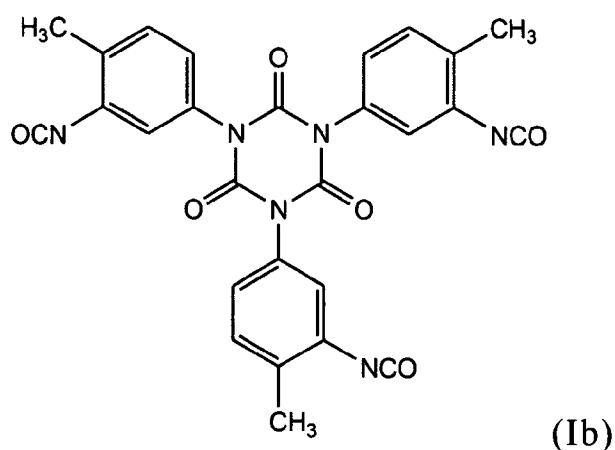
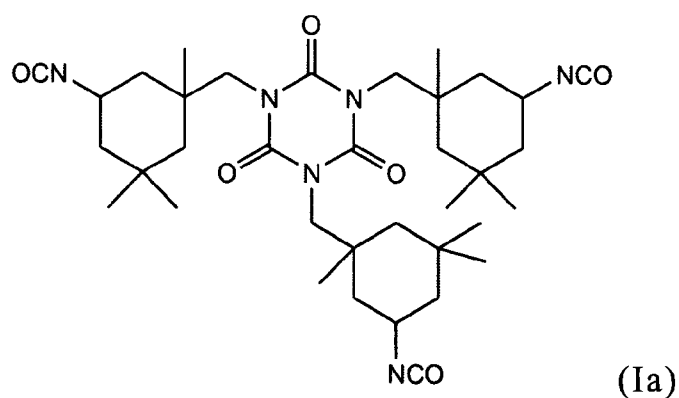
至少一種選自一氟化醇、氟化硫醇、或氟化胺之氟化異氰酸酯反應性化合物。

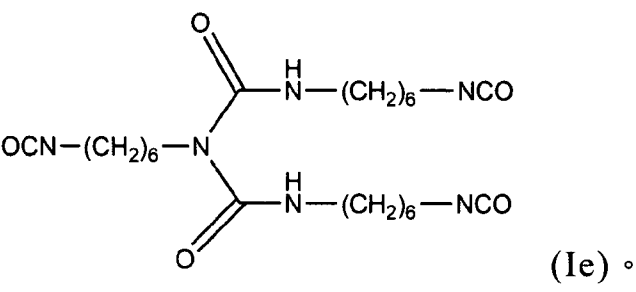
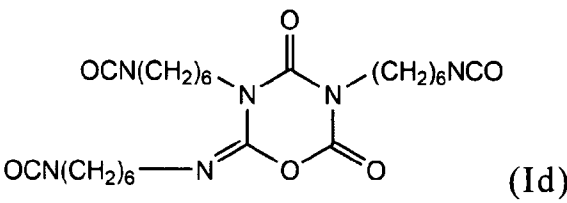
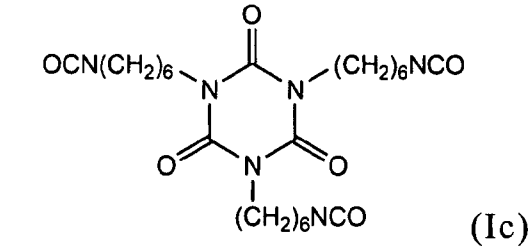
【0014】 合適的含異氰酸酯基團化合物可係主要具有兩個或更多個異氰酸酯基團之任何二異氰酸酯或多異氰酸酯。例如，六亞甲基二異氰酸酯均聚物(homopolymer)適用於本文中，且為市售可得。已認知到，少量二異氰酸酯可能殘留於具有多個異氰酸酯基團的產物中。此之實例係含有殘餘少量六亞甲基二異氰酸酯的縮二脲。

【0015】 亦適用於作為多異氰酸酯反應物的是衍生自烴二異氰酸酯的異氰尿酸酯三聚物，其中 Q 係具有異氰尿酸酯基團的三價直鏈伸烷基。較佳的是 DESMODUR N-100（可得自 Bayer Corporation, Pittsburgh, PA 的以六亞甲基二異氰酸酯為基礎的化合物）。可用於本發明目的之其他三異氰酸酯係藉由反應三莫耳的二異氰酸甲苯酯所獲得者，其中 Q 係具有環化異氰酸酯基團之三價多芳環結構。甲苯二異氰酸酯之異氰尿酸酯三聚物、以及 3-異氰酸基甲基-3,4,4-三甲環己基異氰酸酯(3-isocyanatomethyl-3,4,4-trimethylcyclohexyl isocyanate)之異氰尿酸酯三聚物，為其他對本發明目的有用的三異氰酸酯實例，甲烷-參-(異氰酸苯酯) (methane-tris-(phenylisocyanate))亦同。多異氰酸酯之前驅物（如二異氰酸酯）亦適用於在本發明作為供多異氰酸酯用的基材。來自 Bayer Corporation, Pittsburgh, PA 的 DESMODUR N-3300、DESMODUR N-3600、DESMODUR Z-4470、DESMODUR H、DESMODUR N3790、和 DESMODUR XP 2410，以及雙(4-異氰酸環己基)甲烷(bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methane)亦適用於本發明。

【0016】 較佳的多異氰酸酯反應物係含有縮二脲結構之脂族與芳族多異氰酸酯、或含有異氰酸酯之聚二甲基矽氧烷。此等多異氰酸酯亦可同時含有脂族以及芳族取代基。

【0017】 作為本文中之所有本發明實施例的(多)異氰酸酯反應物，較佳的是市售可得之六亞甲基二異氰酸酯均聚物，如：DESMODUR N-100、DESMODUR N-75 以及 DESMODUR N-3200，其係來自 Bayer Corporation, Pittsburgh, PA；可得之 3-異氰酸基甲基-3,4,4-三甲環己基異氰酸酯，例如 DESMODUR I (Bayer Corporation)；可得之雙(4-異氰酸環己基)甲烷，例如 DESMODUR W (Bayer Corporation)、及式(Ia)、(Ib)、(Ic)、(Id)、及(Ie)之二異氰酸酯三聚物：





【0018】 二異氰酸酯三聚物(IIIad)可分別以例如 DESMODUR Z4470、DESMODUR IL、DESMODUR N-3300、及 DESMODUR XP2410 購自 Bayer Corporation。

【0019】 該至少一種異氰酸酯反應性化合物(b)包含經至少一個- R^1 、 $-C(O)R^1$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 、或其混合物取代的環狀或非環狀糖醇。經取代糖醇與異氰酸酯組分之反應將產生具有該經取代糖醇之殘基及異氰酸酯之殘基的胺甲酸乙酯鍵聯。用語「環狀或非環狀糖醇之殘基 (residue of a cyclic or acyclic sugar alcohol)」在本文中係定義為當一或多個 H 原子自羥基-OH 移除的環狀或非環狀糖醇分子結構。胺甲酸乙酯官能基可藉由任何適當方法形成，包括使二異氰酸酯或多異氰酸酯與環狀或非環

狀糖醇反應而成，該環狀或非環狀糖醇係經至少一個 $-R^1$ ； $-C(O)R^1$ ； $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$ ； $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CHO)_mC(O)R^1$ ；或其混合物取代。用語「異氰酸酯、二異氰酸酯、或多異氰酸酯之殘基 (residue of an isocyanate, diisocyanate, or polyisocyanate)」於本文中定義為其中所有異氰酸酯基團 NCO 皆被移除的異氰酸酯、二異氰酸酯、或多異氰酸酯之分子結構。

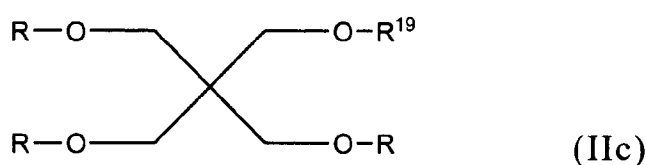
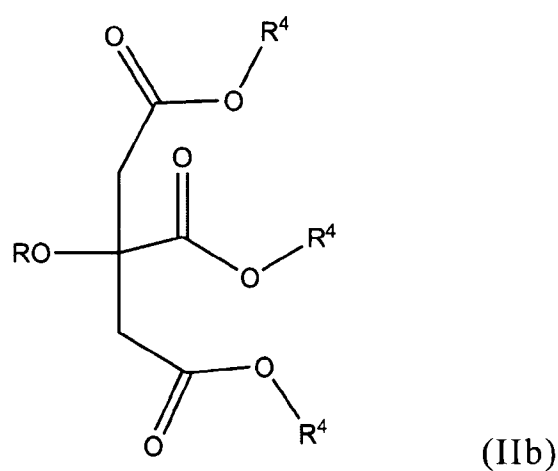
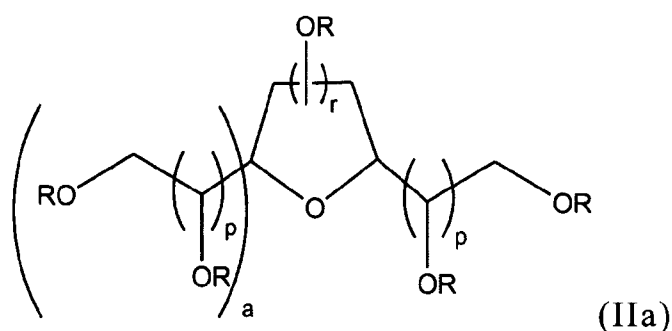
【0020】 環狀或非環狀糖醇係選自醣、還原糖、胺醣、醛醣酸、或醛醣酸內酯，且係經至少一個 $-R^1$ ； $-C(O)R^1$ ； $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$ ； $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ ；或其混合物取代。經取代糖醇可藉由使(b')至少一種糖醇與(b'')至少一種脂肪酸或烷氧基化脂肪酸反應而成。此步驟可藉由任何合適的酯化程序執行。舉例而言，US 4,297,290 描述山梨醇酐酯之合成，其中使脫水山梨醇於鹼性催化劑存在下與脂肪酸反應。此等糖醇(b')之實例包括但不限於醛醣及酮醣，如由丁醣、戊醣、己醣以及庚醣所衍生的化合物。具體實例包括葡萄糖、甘油醛、原藻醛糖(erythrose)、阿拉伯糖(arabinose)、核糖、阿拉伯糖(arabinose)、阿洛糖(allose)、阿卓糖(altrose)、甘露糖(mannose)、木糖(xylose)、來蘇糖(lyxose)、古洛糖(gulose)、半乳糖(glactose)、塔羅糖(talose)、果糖、核酮糖、甘露庚酮糖(mannoheptulose)、景天庚酮糖(sedoheptulose)、異赤藻糖(threose)、赤藻糖醇(erythritol)、蘇糖醇(threitol)、吡喃葡萄糖(glucopyranose)、吡喃甘露糖(mannopyranose)、吡喃塔羅(talopyranose)、吡喃阿洛糖(allopyranose)、吡喃阿卓糖(altropyranose)、吡喃艾杜糖(idopyranose)、吡喃古洛糖(gulopyranose)、葡

葡萄糖醇、甘露糖醇(mannitol)、赤藻[糖]醇(erythritol)、山梨糖醇(sorbitol)、阿拉伯糖醇(arabitol)、木糖醇(xylitol)、核糖醇、半乳糖醇(galactitol)、海藻糖醇(fucitol)、艾杜糖醇(iditol)、肌醇(inositol)、季戊四醇、二季戊四醇、庚七醇(volemitol)、葡萄糖酸、甘油酸、木糖酸(xylonic acid)、半乳糖二酸(galactaric acid)、抗壞血酸(ascorbic acid)、檸檬酸、葡萄糖酸內酯(gluconic acid lactone)、甘油酸內酯(glyceric acid lactone)、木糖酸內酯(xylonic acid lactone)、葡萄胺糖(glucosamine)、半乳胺糖(galactosamine)、或其混合物。本發明中所用之環狀或非環狀糖醇係藉由任何合適方法（包括用脂肪酸酯化）而經至少一個- R^1 ；

$-C(O)R^1$; $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$ ；

或 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 取代，以形成經經基官能性取代之糖醇。合適脂肪酸(b'')包括但不限於辛酸(caprylic acid)、癸酸(capric acid)、月桂酸(lauric acid)、肉豆蔻酸(myristic acid)、軟脂酸(palmitic acid)、硬脂酸(stearic acid)、花生酸(arachidic acid)、二十二酸(behenic acid)、二十四酸(lignoceric acid)、棕櫚油酸(palmitoleic acid)、亞麻油酸(linoleic acid)、油酸(oleic acid)、芥酸(erucic acid)、及其混合物。在一個實施例中， R^1 係具有 7 至 29 個碳的直鏈或支鏈烷基，在另一實施例中， R^1 係具有 9 至 29 個碳的直鏈或支鏈烷基，而在另一實施例中， R^1 係具有 11 至 21 個碳的直鏈或支鏈烷基。在一個實施例中， R^2 係具有 8 至 30 個碳的直鏈或支鏈烷基，在另一實施例中， R^2 係具有 10 至 30 個碳的直鏈或支鏈烷基，而在另一實施例中， R^2 係具有 12 至 22 個碳的直鏈或支鏈烷基。

【0021】 在一個實施例中，該異氰酸酯反應性化合物(b)係選自式(IIa)、(IIb)、或(IIc)：



其中各 R 獨立地係-H；-R¹；-C(O)R¹；

-(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR²；或

-(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹；各 n 獨立地係 0 至 20；

各 m 獨立地係 0 至 20；m+n 大於 0；r 係 1 至 3；a 係 0 或 1；p 獨立

地係 0 至 2；惟 r 係 3 時，a 係 0；各 R¹ 獨立地係一具有 5 至 29 個碳

且可選地包含至少 1 個不飽和鍵之直鏈或支鏈烷基；各 R² 獨立係-

H、或一具有 6 至 30 個碳且可選地包含至少 1 個不飽和鍵之直鏈或支鏈烷基；

或其混合物，惟當式(IIa)係所選時，則至少一個 R 係-H 且至少一個 R 係—R¹；-C(O)R¹；

- (CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR²；或

- (CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹；各 R⁴ 獨立地係-H、一具有 6 至 30 個碳且可選地包含至少 1 個不飽和鍵之直鏈或支鏈烷基、或其組合；- (CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR²；或

- (CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹；惟當(IIb)係所選時，則至少一個 R 或 R⁴ 係-H；且至少一個 R 或 R⁴ 係一可選地包含至少 1 個不飽和鍵之直鏈或支鏈烷基、或其組合；

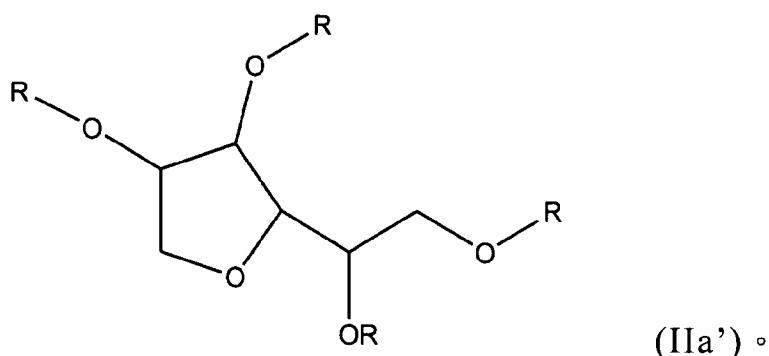
- (CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR²；

或- (CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹；且各 R¹⁹ 係-H、-C(O)R¹、或-CH₂C[CH₂OR]₃，惟當式(IIc)係所選時，則至少一個 R¹⁹ 或 R 係-H；且至少一個 R¹⁹ 或 R 係-C(O)R¹、

- (CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR²；或

- (CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹。在式(IIa)、(IIb)或(IIc)中，-(CH₂CH₂O)-表示氧伸乙基(oxyethylene group, EO)，而-(CH(CH₃)CH₂O)-表示氧伸丙基(oxypropylene group, PO)。這些化合物可僅含 EO 基、僅含 PO 基、或含其混合物。例如，這些化合物也可存在為標示為 PEG-PPG-PEG(聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二醇)之三嵌段共聚物。

【0022】 當異氰酸酯反應性化合物(b)係來自式(IIa)時，可以使用任何合適的經取代的還原糖醇，包括 1,4-山梨醇酐(sorbitan)之酯、2,5-山梨醇酐之酯、及 3,6-山梨醇酐之酯。在一個實施例中，異氰酸酯反應性化合物(b)係選自式(IIa)而為式(IIa')：



【0023】 在一個實施例中，至少一個 R 係 H，且至少一個 R 係-C(O)R¹ 或 R¹。用於形成具有至少一個 R 係-H 且至少一個 R 係選自-C(O)R¹ 的式(IIa') 之殘基的化合物通常稱為烷基山梨醇酐。這些山梨醇酐可用-C(O)R¹ 予以單取代、雙取代、或三取代。已知市售之山梨醇酐（如 SPAN）含有各種山梨醇酐的混合物，包括其中各 R 係 H（未取代）之山梨醇酐、至其中各 R 係-C(O)R¹（完全取代）之山梨醇酐；其中 R¹ 係一具有 5 至 29 個碳之直鏈或支鏈烷基；以及其各種取代的混合物。市售之山梨醇酐也可包括一些山梨醇、異山梨醇(isosorbide)、或其他中間物或副產物。

【0024】 在一個實施例中，至少一個 R 係-C(O)R¹，且 R¹ 係一具有 5 至 29 個碳之直鏈或支鏈烷基。在另一實施例中，R¹ 係一具有 7 至 21 個碳的直鏈或支鏈烷基，而在第三實施例中，R¹ 係一具有 11 至

21 個碳的直鏈或支鏈烷基。用於形成該等殘基的較佳化合物包括單、雙、以及三取代山梨醇酐，其衍生自辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、軟脂酸、硬脂酸、花生酸、二十二酸、二十四酸、及其混合物。尤佳的化合物包括單、雙、以及三取代山梨醇酐硬脂酸酯或山梨醇酐山嶺精(sorbitan behenin)。

【0025】 可選地， R^1 係一具有 5 至 29 個碳且包含至少 1 個不飽和鍵的直鏈或支鏈烷基。用於形成其中至少一個 R 係選自 $-C(O)R^1$ ；且 R^1 含有至少 1 個不飽和鍵之式(IIa')之殘基的化合物實例包括但不限於山梨醇酐三油酸酯(sorbitan trioleate) (即，其中 R^1 係 $-C_7H_{14}CH=CHC_8H_{17}$)。其他實例包括但不限於單、雙、以及三取代山梨醇酐，其係衍生自棕櫚油酸、亞麻油酸、花生油酸、以及芥酸。

【0026】 在一個實施例中，採用式(IIa')，其中 R 經進一步限制成獨立地係 $-H$ ； $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$ ；或 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 。在此實施例中，至少一個 R 獨立地係

$-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$ 或 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 。在一個態樣中， R^2 係 H 且 m 係正整數使得該取代係疏水性。式(IIa')之化合物 (其中至少一個 R 係 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$ 或 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ ，其中各 m 獨立地係 0 至 20，各 n 獨立地係 0 至 20，且 $n+m$ 大於 0) 稱為聚山梨醇酯(polysorbate)且以商品名 TWEEN 市售可得。這些聚山梨醇酯可用烷基 R^1 或 R^2 予以單取代、雙取代、或三取代。已知市售之聚山梨醇酯含有各種聚山梨醇酯之混合物，

包括其中各 R^2 係 H (未經取代) 之聚山梨醇酯、至其中各 R^1 係一具有 5 至 29 個碳之直鏈或支鏈烷基 (完全經取代) 的聚山梨醇酯; 以及其各種取代的混合物。式(IIa')之化合物之實例包括聚山梨醇酯, 如聚山梨醇酯三硬脂酸酯、以及聚山梨醇酯單硬脂酸酯。式(IIa')之化合物 (其中 $m+n$ 大於 0, 且其中 R^1 包含至少 1 個不飽和鍵) 之實例包括但不限於聚山梨醇酯三油酸酯 (其中 R^1 係 $C_7H_{14}CH=CHC_8H_{17}$), 並以 Polysorbate 80 名稱市售。試劑可包括具有各種數值之 R 、 R^1 、以及 R^2 的化合物之混合物, 並且也可包括其中 R^1 包含至少一個不飽和鍵之化合物與其中 R^1 係完全飽和之化合物的混合物。

【0027】 在一個實施例中, 異氰酸酯反應性化合物(b)係選自式(IIb)。式(IIb)之化合物稱為檸檬酸烷基酯。這些檸檬酸酯可存在為經烷基單取代、雙取代、或三取代的化合物。已知市售之檸檬酸酯含有各種檸檬酸酯以及檸檬酸的混合物, 包括其中 R 與各 R^4 係-H 之檸檬酸、至其中各 R^4 係一具有 6 至 30 個碳且可選地包含至少 1 個不飽和鍵之直鏈或支鏈烷基之檸檬酸酯; 以及其各種取代的混合物。可使用具有各種數值之 R^1 、 R^2 、以及 R^4 的檸檬酸酯之混合物, 並且也可包括其中 R^1 包含至少一個不飽和鍵之化合物與其中 R^1 係完全飽和之化合物的混合物。烷基檸檬酸酯也可自市面購得, 其中 $m+n$ 大於 0, R^4 係

$$-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2;$$

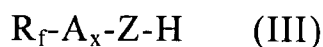
或 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$, 並且以各種取代形式存在 (從其中 R 及各 R^2 係 H 者至其中各 R^1 及/或 R^2 係一具有 5 至 30 個碳且可選地包

含至少 1 個不飽和鍵之直鏈或支鏈烷基者)。式(IIb)之化合物之實例包括但不限於檸檬酸三烷酯(trialkyl citrate)。

【0028】 在一個實施例中，異氰酸酯反應性化合物(b)係選自式(IIc)。式(IIc)化合物稱為季戊四醇酯。這些季戊四醇酯可存在為經烷基單取代、雙取代、或三取代之形式。已知市售之季戊四醇酯含有各種季戊四醇酯之混合物，包括其中 R^{19} 及各 R 係-H 之季戊四醇酯、至其中各 R 係-C(O)R¹，且 R¹ 係可選地包含至少 1 個不飽和鍵的一具有 5 至 29 個碳之直鏈或支鏈烷基；以及其各種取代之混合物。季戊四醇酯亦可含有具有不同鏈長的 R 之混合物的化合物，或其中 R¹ 包含至少一個不飽和鍵之化合物與其中 R¹ 係完全飽和之化合物的混合物。

【0029】 式(IIa)、(IIb)、以及(IIc)之化合物可全部都衍生自生質基。「衍生自生質基(bio-based derived)」意指材料之至少 10%可產自非原油來源，如植物(plant)、其他植物群落(vegetation)、以及動物脂。在一個實施例中，經取代糖醇係從約 10%至 100%衍生自生質基。在一個實施例中，經取代糖醇係從約 35%至 100%衍生自生質基。在另一個實施例中，經取代糖醇係約 50%至 100%衍生自生質基。在一個實施例中，經取代糖醇係從約 75%至 100%衍生自生質基。在一個實施例中，經取代糖醇係 100%衍生自生質基。經取代糖醇化合物之平均 OH 值範圍可從僅大於 0 至約 230。在一實施例中，平均 OH 值係從約 10 至約 175，而在另一實施例中，平均 OH 值係從約 25 至約 140。

【0030】 在一個實施例中，至少一種氟化異氰酸酯反應性化合物 (c)係至少一種下式化合物：



其中

R_f 係一可選地以一、二或三個醚氧原子中斷(interrupted)之 C_1 至 C_{20} 直鏈或支鏈全氟烷基；

X 係 0 或 1；

A 係 $(CH_2)_k$ 、 $(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n$ 、 $(CH_2)_oSO_2N(CH_3)(CH_2)_p$ 、 $O(CF_2)_2(CH_2)_r$ 、或 $OCHFCH_2CF_2OE$ ；

Z 係 O 、 S 、或 NH ；

m 係 1 至 4；

k 、 n 、 o 、 p 、及 r 各獨立地係 1 至 20；且

E 係一可選地經氧、硫、或氮原子中斷之 C_2 至 C_{20} 直鏈或支鏈烷基、一環烷基、或一 C_6 至 C_{10} 芳基。

【0031】 在進一步實施例中， R_f 係無中斷(uninterrupted)之直鏈 C_2 至 C_6 全氟烷基，且 x 係 1。

【0032】 在一個實施例中，反應性化合物(c)可係氟化醇，其可用來改善成品(end product)之去污性。可使用任何合適的氟化醇。該氟化醇具有式(II)，其中 Z 係 O 且其中 R_f 係可選地經 CH_2 、 CH_2CH_2 、 SO_2N 、 CFH 、 S 、或 O 中斷之 C_1 至 C_{20} 全氟烷基；以及 A 係直接鍵或 C_1 至 C_6 伸烷基。 R_f 及 A 可以係直鏈或支鏈。在一個態樣中，氟化醇係調聚型醇(telomer-based

alcohol), 其中 R_f 係直鏈全氟烷基且 A 係 CH_2CH_2 。在一個態樣中, R_f 係 C_2 至 C_6 直鏈或支鏈全氟烷基。氟化醇之具體實例包括但不限於 R_fOH 、 $R_fCH_2CH_2OH$ 、 $R_fSO_2NHCH_2CH_2OH$ 、 $R_fCH_2CH_2SCH_2CH_2OH$ 、 $R_fCH_2CH_2CF_2CF_2CH_2CH_2OH$ 、 $R_fCH_2CH_2(CF_2CF_2CH_2CH_2)_2OH$ 、 $R_fCH_2CF_2CH_2CH_2OH$ 、 $R_fCH_2CF_2CH_2CF_2CH_2CH_2OH$ 、 $R_fOCF_2CF_2CH_2CH_2OH$ 、 $R_fCH_2OCH_2CH_2OH$ 、 $R_fCHFCH_2CH_2OH$ 、 $R_fCH_2O(CH_2)_6OH$ 、 $(CF_3)_2CFCH_2CH_2OH$ 、 $(CF_3)_2CFCH_2CH_2CH_2OH$ 、 $R_fCH_2CH_2SO_2NHCH_2CH_2OH$ 、 $R_fCH_2CH_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$ 、 $R_fCH_2CH_2SO_2N(CH_2CH_3)CH_2CH_2OH$ 、 $R-(CF(CF_3)CF_2O)_yCH_2OH$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2OH$ 、或 $R_fCH_2OC_2F_4CH_2OCH_2CH_2OH$ 。

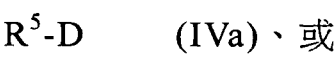
【0033】 在進一步實施例中, 化合物(c)可係氟化硫醇, 其可用來改善成品之去污性。可使用任何合適的氟化硫醇。氟化硫醇具有式(II), 其中 Z 係 S 且其中 R_f 係選自 C_2 至 C_{20} 全氟烷基, 惟: i) 該全氟烷基的一個氟原子可以可選地經至少一個氧、亞甲基、或伸乙基中斷; 並且 A 係選自由下列所組成之群組: 可選地經至少一個二價有機基團中斷之 C_2 至 C_{12} 伸烴基(hydrocarbylene)。 R_f 及 A 可以係直鏈或支鏈。

【0034】 在進一步實施例中, 化合物(c)可係氟化胺, 其可用來改善成品之去污性。可使用任何合適的氟化胺。該氟化胺具有式(II), 其中 Z 係 NH 並且其中 R_f 係具有 1 至 20 個碳之氟碳化合物或全氟碳化合物, 並且 A 係連接用雙自由基(connecting di-radical) C_1 至 C_{20} 烷基、 C_6 至 C_{20} 芳基、 $O-R^1-S(O)_k-R^{1'}$ 、 $R^1-S(O)_k-R^{1'}$ 、 $R^1-NR^2-R^{1'}$ 、 C_1 至 C_{20} 經取代烷基、 C_6 至 C_{20} 經取代芳基、或其組合, $k=0$ 或 1; 其中

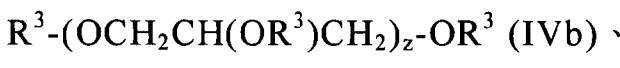
R^1 或 $R^{1'}$ 獨立地係 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_6 至 C_{10} 芳基、 C_1 至 C_{10} 經取代烷基、 C_6 至 C_{10} 經取代芳基、或其組合，並且其中 R^2 係 H、 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_6 至 C_{10} 芳基、 C_1 至 C_{10} 經取代烷基、或 C_6 至 C_{10} 經取代芳基。
 A 、 R^1 、 $R^{1'}$ 、或 R^2 亦可具有一或多個氟或其他鹵素原子，或者一或多個可與 R_f 相同或不同之氟碳基團或全氟碳基團，作為用於一或多個氫原子的取代基。

【0035】 合適氟化胺之實例係多氟化或全氟化甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、乙基甲胺、乙基二甲胺、二乙基甲胺、丙胺、二丙胺、三丙胺、丁胺、二丁胺、三丁胺、戊胺、二戊胺、三戊胺、己胺、二己胺、三己胺、庚胺、二庚胺、三庚胺、辛胺、二辛胺、三辛胺、壬胺、二壬胺、三壬胺、癸胺、二癸胺、三癸胺、十一胺、二(十一)胺、三(十一)胺、十二胺、二(十二)胺、或三(十二)胺。關於這些全氟化或多氟化烷胺、二烷胺或三烷胺，較佳地係至少 40%、更佳地係至少 55% 且最佳地係 70% 的胺中之氫原子經氟原子置換。若該等氫原子中只有一些經氟原子置換，則未經置換之氫原子 (remaining hydrogen atoms) 儘可能靠近氮原子係較佳。氟化胺之進一步實例係全氟戊胺、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟-1-癸胺（亦稱為 1H,1H,-2H,2H-全氟癸胺）或 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十五氟-1-辛胺（亦稱為 1H,1H-全氟辛胺）。

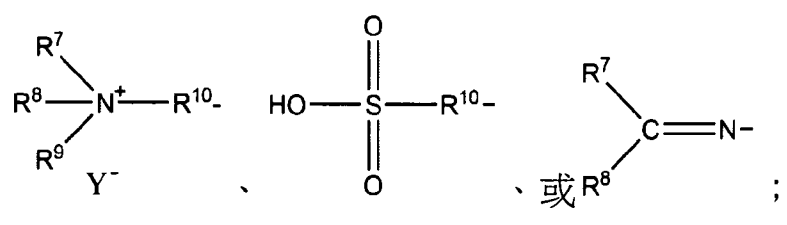
【0036】 在一個實施例中，用來形成該胺甲酸乙酯化合物之試劑進一步包含至少一種選自下列者之額外異氰酸酯反應性化合物(d)：
 水、式(IVa)之有機化合物



式(IVb)之有機化合物



或其混合物，其中 R^5 係選自一可選地包含至少一個不飽和基團之 C_1 至 C_{30} 直鏈或支鏈烷基、一羥基官能性 C_1 至 C_{30} 直鏈或支鏈烷基、一羥基官能性直鏈或支鏈 C_1 至 C_{30} 聚醚、一具有聚酯聚合物骨架之羥基官能性直鏈或支鏈聚酯、一羥基官能性直鏈或支鏈有機矽氧烷、一胺官能性直鏈或支鏈有機矽氧烷、一硫醇官能性 C_1 至 C_{30} 直鏈或支鏈烷基、一胺官能性 C_1 至 C_{30} 直鏈或支鏈烷基、



D 係選自 $-N(R^{12})H$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-SH$ 、 $-O-(CH_2CH_2O)_s(CH(CH_3CH_2O))_tH$ 、或 $(C(O)-O-(CH_2CH_2O)_s(CH(CH_3)CH_2O))_tH$ ； R^3 獨立地係選自 $-H$ 、 $-R^{18}$ 、或 $-C(O)R^{18}$ ，惟至少一個 R^3 係 $-H$ ； R^{12} 係 $-H$ 或單價 C_1 至 C_6 烷基； R^7 、 R^8 、及 R^9 各獨立地係 $-H$ 、 $-C_1$ 至 C_6 烷基、或其組合； R^{10} 係 1 至 20 個碳之二價烷基； R^{18} 獨立地係具有 5 至 29 個碳且可選地包含至少 1 個不飽和鍵的直鏈或支鏈烷基； z 係 1 至 15； Y 係 Cl ； s 係 0 至 50 之整數； t 係 0 至 50 之整數；並且 $s+t$ 大於 0。

【0037】 用語「支鏈(branched)」如本文中所使用，意指官能鏈可於任何點分枝，例如係一四級取代碳，並且可含有任何數量的支鏈取代。

【0038】 在一個實施例中，本發明係導向一種製備化合物之方法，其包含反應(a)至少一種選自二異氰酸酯、多異氰酸酯、或其混合物的含異氰酸酯基團化合物；(b) 至少一種選自由環狀或非環狀糖醇所組成之群組的異氰酸酯反應性化合物，該環狀或非環狀糖醇經至少一個 $-R^1$ 、 $-C(O)R^1$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 、或其混合物取代；及氟化醇與經至少一個 $-R^1$ 、 $-C(O)R^1$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 、或其混合物取代的環狀或非環狀糖醇之混合物；以及(c)至少一種選自一氟化醇、氟化硫醇、或氟化胺之氟化異氰酸酯反應性化合物；其中該環狀或非環狀糖醇係選自一醣、還原糖、胺醣、醛醣酸、或醛醣酸內酯；其中各 n 獨立地係 0 至 20；各 m 獨立地係 0 至 20； $m+n$ 大於 0；各 R^1 獨立地係具有 5 至 29 個碳且可選地包含至少 1 個不飽和鍵之直鏈或支鏈烷基；各 R^2 獨立地係 $-H$ 、或具有 6 至 30 個碳且可選地包含至少 1 個不飽和鍵之直鏈或支鏈烷基、或其混合物。

【0039】 反應產物可以一個步驟製成，包括用化合物(b)之混合物製成的那些化合物。在一個實施例中，如果超過一種化合物(b)存在，則可循序完成合成。當採用具有高 OH 數的經取代糖醇、或當使用式(IVa)或(IVb)之多官能性化合物時，循序添加尤其有用。

【0040】 此反應一般是藉由對反應容器進料二異氰酸酯及/或多異氰酸酯、至少一種異氰酸酯反應性化合物(b)、以及氟化異氰酸酯反

應性化合物(c)而實施。試劑的添加順序並非關鍵，但若使用水，則水應在（多個）異氰酸酯及化合物(b)和(c)之後再加入。

【0041】 所進料之反應物的比重係以其當量以及反應容器的工作容量為基礎，並且經調整以使經取代糖醇在第一步驟中被消耗掉。一般將無異氰酸酯反應性基團之合適無水有機溶劑(dry organic solvent)用作為溶劑。酮類為較佳的溶劑，並且就便利性及可取得性而言，甲基異丁基酮(MIBK)係尤佳的。攪拌進料，並且將溫度調整至約 40°C 至 70°C。通常接著將如氯化鐵(III)的催化劑添加於一有機溶劑中，添加量以組成物的乾重計，一般在約 0.01 至約 1.0 重量%，並且溫度係上升到約 80°C 至 100°C。亦可使用輔催化劑(co-catalyst)，如碳酸鈉。若欲添加水，則進行初反應以使得少於 100%的異氰酸酯基團起反應。維持數小時後，在第二步驟中，添加額外的溶劑、水、以及可選地第二化合物。在一個實施例中，使混合物反應更多個小時，或直到所有異氰酸酯都已反應。如果需要的話，額外的水可接著連同界面活性劑添加至胺甲酸乙酯化合物並且攪拌直到徹底混合。在均質化或超音波處理步驟之後，有機溶劑可藉由在減壓(reduced pressure)下蒸發而移除，並且剩餘的本發明化合物之水溶液或水性分散液可不經處理使用或經進一步處理使用。水性組成物包含至少一種本發明的化合物、水載體(water carrier)、以及可選地包含一或多種界面活性劑。

【0042】 對所屬技術領域具通常知識者係顯而易知的是，對上述程序的任何或所有之許多變更亦可用於最佳化反應條件，而取得最大產率、生產力、或產品品質。

【0043】 如上所述的本發明之組成物，係藉由任何合適的方法與纖維基材接觸。此等方法包括但不限於藉由下列所述進行的施加：吸浸(exhaustion)、泡沫(foam)、折握(flex-nip)、握持(nip)、壓吸(pad)、接觸上膠輥(kiss-roll)、缸染(beck)、束絞(skein)、絞(winch)、液體注射、溢流涌(overflow flood)、輥(roll)、刷(brush)、滾筒(roller)、噴灑(spray)、浸漬(dipping)、浸沒(immersion)、以及類似物。組成物亦藉由使用缸染程序、連續染色程序或絲條(thread-line)施加予以接觸。

【0044】 本發明之組成物係如此或與其他選擇性紡織品精整劑或表面處理劑組合施加於基材。此等可選的額外組分包括用以達成額外表面效應的處理劑或精整劑、或常配合此等藥劑或精整劑使用之添加劑。此類額外的組分包含提供例如以下之表面效應的化合物或組合物：免燙(no iron)、易於熨燙(easy to iron)、收縮率控制(shrinkage control)、無皺(wrinkle free)、永久定型(permanent press)、濕度控制(moisture control)、柔軟度(softness)、強度(strength)、防滑(anti-slip)、抗靜電(anti-static)、防鉤傷(anti-snap)、防起毛毬(anti-pill)、撥漬性(stain repellency)、去漬性(stain release)、撥污性(soil repellency)、去污性(soil release)、撥水性(water repellency)、異味控制(odour control)、抗菌(antimicrobial)、防曬(sun protection)、除塵力(cleanability)、以及相似的效果。此等成分可係氟化的或無氟化的。此等處理劑或精整劑的一或多者係在本發明組合物之前、之後、或同時施加於基材。例如，就纖維基材而言，在處理合成織物或棉織物

時，可期望使用一潤濕劑，諸如 ALKANOL 6112，其可購自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE。在處理棉織物或混棉織物時，可使用抗皺樹脂，例如 PERMAFRESH EFC，其可購自 Omnova Solutions, Chester, SC。

【0045】 也可選地存在常與此類處理劑或精整劑併用的其他添加劑，諸如界面活性劑、pH 調整劑、交聯劑、濕潤劑、蠟增效劑、及其他所屬技術領域中具有通常知識者已知的添加劑。合適的界面活性劑包括陰離子性、陽離子性、非離子性(nonionic)、N-氧化物(N-oxides)以及兩性界面活性劑。該添加劑之實例包括助劑、發泡劑、潤滑劑、抗污劑及類似物。該組成物係在製造工廠、零售店家、或安裝及使用前施加，或在顧客端施加。

【0046】 可選地，封端(blocked)異氰酸酯係搭配本發明組合物添加以進一步促進耐久性（亦即，作為摻合組合物）。適用於本發明之合適的封端異氰酸酯的一實例為 PHOBOL XAN，其可購自 Huntsman Corp, Salt Lake City, UT。其他市售封端異氰酸酯亦適合本文中之用途。添加封端異氰酸酯之需求性取決於該共聚物之特定應用。對於大部分目前預想的應用而言，其無需為了在鍵之間達到令人滿意的交聯，或對基材達到令人滿意的鍵結而存在。在作為一摻合異氰酸酯添加時，所添加的量至高約 20%重量。

【0047】 用於給定基材的最佳處理取決於：(1)本發明化合物或組成物的特性、(2)基材表面的特性、(3)本發明之化合物或組成物施加於表面的量、(4)將本發明之化合物或組成物施加在表面上的方法、以

及許多其他因素。一些本發明之化合物或組成物，在許多不同基材上作用良好，並且有撥水性。製備自本發明化合物的分散液，基本上係藉由噴灑、浸漬、壓染(padding)、或其他眾所周知的方法施加至纖維基材。在移除多餘液體後，以例如壓輥(squeeze roll)乾燥經處理之纖維基材，然後藉由加熱例如到約 100°C 至約 190°C，歷時至少 30 秒（一般約 60 至約 240 秒）而固化。此固化強化了撥油性、撥水性及撥污性，以及該等撥斥性之耐久性。雖然這些係典型的固化條件，但一些商用的設備可因其特定設計特徵而操作於這些範圍之外。

【0048】 在另一實施例中，本發明為一纖維基材，其已將一如上所述的化合物施加於其表面。纖維基材包括：纖維(fibers)、紗線(yarns)、織物(fabrics)、織物摻合物(fabric blends)、紡織品(textiles)、非織物(nonwovens)、紙張、皮革及地毯。這些係由天然纖維或合成纖維所製成，包括棉、纖維素、綿羊毛、絲綢、人造絲(rayon)、耐綸(nylon)、芳綸(aramid)、醋酸酯(acetate)、壓克力(acrylic)、黃麻(jute)、劍麻(sisal)、海草、椰殼纖維(coir)、聚醯胺、聚酯、聚烯、聚丙烯腈、聚丙烯、聚芳醯胺(polyaramid)、或其摻合物。「織物摻合物(fabric blend)」係指由兩種或兩種以上的纖維所製作的織物。通常這些摻合物為至少一種天然纖維以及至少一種合成纖維的組合，但是也可包括兩種或兩種以上的天然纖維之摻合物、或兩種或兩種以上的合成纖維之摻合物。該些非織物基材包括例如高噴水網絡(spunlaced)非織物，例如 SONTARA，其可購自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE；以及紡黏-熔噴-紡黏

(spunbonded-meltblown-spunbonded)非織物。本發明之經處理基材具有優異的撥水性並且可選地具有去污特性。

【0049】 本發明之化合物可用於對經處理基材提供優異的去污性以及提供可可媲美市售之氟化處理劑的組成物。

測試方法及材料

【0050】 MPEG 750 係定義為聚(乙二醇)甲基醚 750 且可商購自 Sigma-Aldrich, St. Louis, MO。

【0051】 山梨醇酐三硬脂酸酯可商購自 Croda, East Yorkshire, England 或 DuPont Nutrition & Health, Copenhagen, Denmark。

【0052】 山梨醇酐三山嶺精(Sorbitan tribehenin) 88 及 STS30 山梨醇酐三硬脂酸酯係得自 Danisco。

【0053】 DESMODUR N-100 及 DESMODUR N3300 係得自 Bayer Corporation, Pittsburgh, PA。

【0054】 SPAN 60 山梨醇酐單硬脂酸酯、SPAN 85 山梨醇酐三油酸酯、及 TWEEN 65 聚氧乙烯山梨醇酐三硬脂酸酯(polyoxyethylenesorbitan tristearate)係得自 Croda, East Yorkshire, England。

【0055】 十甘油十硬脂酸酯(decaglycerol decastearate)係購自 Nikkol Chemical Co. (DECAGLYN 10-SV)。

【0056】 KRYTOX KFA-220AL 醇係得自 DuPont Co., Wilmington, DE。

【0057】 下列測試方法以及材料係用於本文中的實例。

測試方法 1 -撥水性

【0058】 經處理基材的撥水性係根據如在 TEFLON Global Specifications and Quality Control Tests 資訊手冊中所概述的 DuPont Technical Laboratory Method 所測量。該測試測定經處理基材對水性液體潤濕(wetting)的抵抗性。將具有不同表面張力之水-酒精混合物液滴置於織物上且以目視決定表面潤濕的程度。該測試提供抗水性污斑(aqueous stain resistance)的粗略指數。撥水性評比越高，成品基材對水性物質造成的汙斑有越好的抵抗性。標準測試液體的組成顯示在下列表 1 中。評比上升 0.5 係藉由邊緣透過(borderline passing)之測試液體的表 1 評比數值減 0.5 加以決定。

表 1.標準測試液體

撥水性 評比數值	組成物 Vol.%, 異丙醇	蒸餾水組成(Vol. %)
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 2-撥油性

【0059】 藉由一改良自 AATCC 標準測試法 No. 118 的方法測試經處理織物樣品的撥油性，實施步驟如下：在測試前將一織物樣品（經一聚合物之水性分散液處理）於 23℃ 與 65%相對濕度下調節 (conditioned)至少 15 小時。然後將一系列如以下表 2 所示之有機液體逐滴施加至該織物樣品。自數值最低的測試液體（撥斥性評比數值 1）開始，在三個至少相距 5 mm 的位置各放置一滴（約直徑 5 mm 或體積 0.05 mL）測試液體。觀察該等液滴 30 秒。在這段時間結束時，若三滴液體中有兩滴仍維持球狀且周圍無毛細現象，則在鄰近位置放置三滴次高數值的測試液體並同樣觀察 30 秒。持續該程序直到其中一種測試液體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。

【0060】 織物的撥油性評比係三滴中的兩滴可維持球狀至半圓狀、且無毛細現象持續 30 秒的測試液體最高數值。評比上升 0.5 係藉由邊緣透過(borderline passing)之下一液體的表 2 評比數值減 0.5 加以決定。越高評比意味著越高的撥斥性。撥油性測試液體的組成顯示於表 2。

表 2.撥油性測試液體

撥油性評比	測試溶液
1	NUJOL 純化礦物油
2	於 21℃，65/35 體積比之 Nujol/正十六烷
3	正十六烷
4	正十四烷
5	正十二烷
6	正癸烷

測試方法 3 –噴灑測試(Spray test)

【0061】 經處理之基材之動態撥水性係根據 American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC) TM-22 測量。試樣係藉由參考公開標準以目測方式評分，評比 100 是指無水穿透或無水表面附著。評比 90 是指輕微隨機黏著或潤濕，但無穿透；越低值顯示越高程度的潤濕及穿透。測試方法 2（動態撥水性測試）係嚴格且實際的撥水性測試。

測試方法 4 -去污

【0062】 此測試測量織物在家庭洗濯期間釋放油漬的能力。

【0063】 經處理紡織品係置於平坦表面上。使用滴管，將 5 滴 MAZOLA Corn Oil 或礦物油(0.2 mL)置於織物上，以形成 1 個油滴。以一張玻璃紙隔開油滴且將砝碼(5 lb, 2.27 kg)置於油滴上。將砝碼留在該處 60 秒。60 秒之後，移開砝碼以及玻璃紙。接著使用高速自動洗滌器(automatic washer high)用 AATCC 1993 Standard Reference Detergent WOB12 或顆粒狀洗滌劑(100 g)洗滌紡織品樣品 12 分鐘。接著使紡織品高溫乾燥(dried on high) 45 至 50 分鐘。然後，由 1 至 5 評估紡織品的殘餘污斑，1 表示剩餘最大的殘餘污斑，並且 5 表示無可見的污斑殘餘。在以下實例中，針對玉米油之去污性評比係以用語「玉米油」來標示，而針對礦物油之去污性評比係以用語「礦物油」來標示。

測試方法 5 -織物處理

【0064】 本測試中經處理的織物係 100 重量%之卡其布棉斜紋織物(khaki cotton twill) (其可得自 SDL Atlas Textile Testing Solutions, Rock Hill, South Carolina 29732) , 以及 100 重量%之紅聚酯織物 (其可得自 L. Michael OY, Finland) 。織物係使用習知的壓染浴 (浸漬) 程序, 以含有各種乳液聚合物之水性分散液處理。所製備之聚合物乳液濃縮分散體係利用去離子水稀釋, 以達到在浴中具有 60 g/L 或 100 g/L 之最終乳液的壓染浴。

【0065】 針對下列實例, 試劑量係根據構成最終化合物之反應劑總量, 以重量百分比來給出。本發明之化合物及組成物之實例可從各式異氰酸酯(a)、化合物(b)、化合物(c)、或其混合物製成, 如以下實例所顯示。本發明不受該等實例所限制。

實例 1 至 10

【0066】 依照下列通用程序以生產實例 1 至 10 之樣品。各化合物之量顯示於表 2。

【0067】 於配備有攪拌棒及氮氣流之小瓶中加入化合物(b)、化合物(c)及 4-甲基-2-戊酮(MIBK, 150 g)然後加熱至 55°C。一旦溫度穩定, 將化合物(a)加入然後將溶液加熱至 80°C。接下來, 將催化劑加入然後將溫度提高至 95°C。4 小時之後, 將正丁醇加入。接著將溫度降低至 80°C 然後持溫過夜(held overnight)。隔天早上, 測試產物是否有

活性異氰酸酯存在，接著在 100 g/L 下施加至棉花及聚酯。性能結果顯示於表 3。

表 2.實例 1 至 10 之組成。

	異氰酸酯 (a)	氟化試劑 (c)	糖醇 (b)		額外單體
實例	DESMODUR N100 (Wt. %)	1H,1H,2H,2H -全氟己醇(Wt. %)	試劑	Wt. %	正丁醇 (Wt. %)
1	23.5	8.1	山梨醇酐三硬脂酸酯	66.9	1.5
2	33.6	32.8	山梨醇酐三硬脂酸酯	30.9	2.7
3	27.7	27.9	TWEEN 65	42.5	1.9
4	30.9	31.4	山梨醇酐三山嶺精	35.4	2.3
5	31.3	31.4	山梨醇酐三油酸酯	35.3	2.0
6	16.3	5.6	TWEEN 65	77.0	1.1
7	20.8	6.7	山梨醇酐三山嶺精	71.0	1.5
8	20.3	7.7	山梨醇酐三油酸酯	70.8	1.2
9	28.1	27.7	十甘油十硬脂酸酯	41.9	2.3
10	17.0	5.6	十甘油十硬脂酸酯	76.2	1.2

表 3.實例 1 至 10 之性能數據

	棉花			聚酯		
	水滴	油滴	噴灑	水滴	油滴	噴灑
實例 1	4	0	70	3	0	0
實例 2	4	3	70	3	2	60
實例 3	3	2	75	3	2	60
實例 4	4	4	75	3	2	60
實例 5	3	4	70	3	2	60
實例 6	1	0	50	3	0	25
實例 7	3	0	75	3	0	70
實例 8	3	2	70	2	2	0
實例 9	4	3	70	3	2	0
實例 10	3	0	80	3	0	0

實例 11 至 27

【0068】 實例 11 至 27 遵照實例 1 至 10 之程序，使用表 4 中所顯示之化合物。將實例 11 至 27 在 100 g/L 下施加至棉花及聚酯紡織品。根據上述測試方法測試未處理的織物樣品。性能數據顯示於表 5。

表 4.實例 11 至 27 之組成

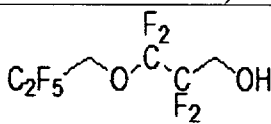
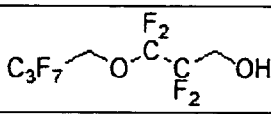
	異氰酸酯 (a)	糖醇 (b)	氟化試劑 (c)		額外單體
實 例	DESMODUR N100 (Wt.%)	山梨醇酐三 硬脂酸酯 (Wt.%)	試劑	Wt.%	正丁醇 (Wt.%)
11	23.9	64.6	全氟丁硫醚乙醇 (Perfluorobutylthio-ether ethyl alcohol)	10.1	1.4
12	23.8	64.5	C4,1-VDF 醇	10.2	1.4
13	23.9	64.6	全氟丁硫醚乙胺 (Perfluorobutylthio-ether ethyl amine)	10.2	1.4
14	23.8	64.5	PPVE 醇	10.3	1.4
15	23.2	62.7	全氟己硫醚乙醇 (Perfluorohexylthio-ether ethyl alcohol)	12.9	1.4
16	23.2	62.7	全氟丁硫醚乙胺	12.8	1.4
17	15.7	42.4	KRYTOX KFA-220AL	41.0	0.9
18	23.6	63.8	全氟己基乙胺	11.2	1.4
19	25.2	68.3	1-丁醇, 3,4,4,4-四氟-3- (三氟甲基)	5.0	1.5
20	25.2	68.1	1-戊醇, 4,5,5,5-四氟-4- (三氟甲基)	5.3	1.5
21	23.8	64.3	N-甲基-RF6-磺醯胺	10.6	1.4
22	23.7	64.1	N-乙基-RF6-磺醯胺	10.8	1.4
23	24.0	64.9	C6-三唑醇	9.8	1.4
24	24.2	65.6	餾分 6 EVE 醇(Fraction 6 EVE alcohol)	8.8	1.4
25	24.9	67.3		6.4	1.5
26	24.6	66.5		7.4	1.4
27	22.7	61.4	ETFE 醇	14.6	1.3

表 5.實例 11 至 27 之性能數據

	棉花			聚酯		
	水滴	油滴	噴灑	水滴	油滴	噴灑
實例 11	3	0	75	3	0	80
實例 12	3	2	70	3	1	70
實例 13	3	0	70	2	0	60
實例 14	3	3	70	3	2	75
實例 15	4	1	75	5	1	75
實例 16	5	6	80	5	2	80
實例 17	5	3	95	4	2	95
實例 18	3	1	70	3	0	60
實例 19	3	1	85	3	0	100
實例 20	3	1	90	3	0	90
實例 21	4	1	90	3	0	90
實例 22	2	1	60	2	2	60
實例 23	3	2	70	3	1	80
實例 24	3	0	75	3	0	75
實例 25	3	0	75	2	0	70
實例 26	3	0	90	3	0	90
實例 27	3	1	80	3	1	80

實例 28 至 32

【0069】 依照下列通用程序以生產實例 32 至 36 之樣品。

【0070】 於 4 頸式圓底攪拌器、熱電偶及冷凝器中加入化合物 (b)、化合物(c)、碳酸鈉及 MIBK 然後加熱至 55℃。一旦溫度穩定，將化合物(a)加入然後將溶液加熱至 80℃。接下來，將 Fe₃Cl 催化劑加入然後將溫度提高至 95C。在 6 小時之後，將正丁醇加至反應混合物中然後將溫度降低至 80C 並持溫過夜。

【0071】 次日早上，製備含有水(122.8 克)、乙酸(0.86 克)、Chemdix S (1.23 克)、Ethal LA-4 (1.61 克)及二丙二醇(13.92 克)之界面活性劑水溶液。將溶液加熱至 65C。接著將溶液緩慢加至反應器中，從而產生乳狀分散液(milky dispersion)。混合物經浸沒摻合

(emersion blended) (2 分鐘)、在 6000 psi 下均質化，然後於減壓下蒸餾以移除溶劑。接著將分散液冷卻然後過濾。

【0072】 接著將產物在 100 g/L 下施加至棉花及聚酯織物。經測試織物之性能數據顯示於表 7。

表 6.實例 28 至 32 之組成

	異氰酸酯 (a)	氟化試劑 (c)	糖醇 (b)		額外單體
實例	DESMODUR N100 (Wt.%)	1H,1H,2H,2H- 全氟辛醇 (Wt.%)	試劑	Wt. %	正丁醇 (Wt.%)
28	21.3	0.4	STS30	77.0	1.2
29	22.2	4.2	STS30	72.4	1.2
30	26.8	25.4	STS30	46.3	1.6
31	30.8	43.8	STS30	23.6	1.8
32	23.7	11.2	STS30	63.7	1.4

表 7.實例 28 至 32 之性能數據

	棉花			聚酯		
	水滴	油滴	噴灑	水滴	油滴	噴灑
實例 28	3	0	100	3	0	100
實例 29	3	0	100	3	0	100
實例 30	3	5	75	4	4	80
實例 31	3	5	80	4	2	80
實例 32	3	2	75	4	2	80

實例 33 至 36

【0073】 實例 33 至 36 遵照實例 1 至 10 之程序。各化合物之量顯示於表 8。性能數據顯示於表 8。

表 8.實例 33 至 36 之組成

	異氰酸酯 (a)	氟化試劑 (c)	糖醇 (b)		額外單體
實例	DESMODUR N100 (Wt. %)	1H,1H,2H,2H-全氟 辛醇(Wt.%)	試劑	Wt. %	正丁醇(Wt.%)
33	25.2	34.5	TWEEN 65	38.5	1.5
34	16.6	7.5	TWEEN 65	75.0	1.0
35	28.1	38.0	三山嶮精 88 (Tribehenin 88)	32.3	1.6
36	20.1	9.1	三山嶮精 88 (Tribehenin 88)	69.6	1.2

表 9.實例 33 至 36 之性能數據

	棉花			聚酯		
	水滴	油滴	噴灑	水滴	油滴	噴灑
實例 33	4	6	80	4	5	70
實例 34	0	1	50	1	1	50
實例 35	4	6	90	4	6	70
實例 36	4	5	90	4	5	70

實例 37 至 48

【0074】 實例 37 至 48 遵照實例 1 至 10 之程序。各化合物之量顯示於表 10。性能數據顯示於表 11。

表 10.實例 37 至 48 之組成

	異氰酸酯 (a)	氟化試劑 (c)	糖醇 (b)		額外單體
實例	DESMODUR N100 (Wt.%)	C6,1-VDF 醇	試劑	Wt.%	正丁醇 (Wt.%)
37	28.1	44.7	STS30	25.6	1.6
38	23.1	12.3	STS30	63.3	1.3
39	24.0	38.3	Tween 65	36.3	1.4
40	16.4	8.7	Tween 65	74.0	0.9
41	26.3	41.8	三山嶺精 88 (Tribehenin 88)	30.3	1.5
42	19.8	10.5	三山嶺精 88 (Tribehenin 88)	68.5	1.1
43	26.1	48.3	STS30	24.1	1.5
44	22.7	13.8	STS30	62.1	1.3
45	22.8	41.6	Tween 65	34.3	1.3
46	16.2	9.8	Tween 65	73.1	0.9
47	24.8	45.3	STS30	28.5	1.4
48	19.5	11.9	STS30	67.5	1.1

表 11.實例 37 至 48 之性能數據

	棉花			聚酯		
	水滴	油滴	噴灑	水滴	油滴	噴灑
實例 37	7	6	100	6	6	95
實例 38	5	5	100	6	5	95
實例 39	5	6	90	10	6	80
實例 40	0	0	50	3	1	50
實例 41	8	6	100	8	6	90
實例 42	5	6	95	8	6	95
實例 43	4	0	100	3	0	90
實例 44	4	0	95	4	0	70
實例 45	4	0	70	1	1	50
實例 46	0	0	50	1	0	50
實例 47	4	0	100	4	0	80
實例 48	4	0	100	4	0	80

實例 49 及 58

【0075】 依照下列通用程序以生產實例 49 至 58 之樣品。各化合物之量顯示於表 12。

【0076】 於配備有攪拌棒及氮氣流之小瓶中加入化合物(a)、MIBK 及催化劑然後加熱至 60C。接下來，將 MPEG 750 催化劑加入然後將溫度提高至 95C。在 1 小時之後，將化合物(b)及化合物(c)加入。使反應在 95C 下進行過夜接著在早上測試活性異氰酸酯。接著將樣品在 100 g/LAC 下施加至棉花及聚酯（性能數據於表 13a 中）。此外，依據上述測試方法 4 測試經處理棉花織物之去污性（性能數據於表 13b 中）。

表 12.實例 49 至 58 之組成

	異氰酸酯 (a)	氟化試劑 (c)	糖醇 (b)		額外單體
實例	DESMODUR N100 (Wt.%)	1H, 1H, 2H, 2H 全氟己醇 (Wt.%)	試劑	Wt.%	MPEG 750 (Wt.%)
實例 49	25.0	13.0	山梨醇酐三硬脂酸酯	12.4	49.6
實例 50	23.1	12.2	TWEEN 65	18.8	45.9
實例 51	24.7	12.9	山梨醇酐三山嶺精	14.7	47.7
實例 52	23.6	12.4	山梨醇酐三油酸酯	14.5	49.5
實例 53	21.7	3.7	山梨醇酐三硬脂酸酯	31.8	42.8
實例 54	18.4	3.2	TWEEN 65	42.9	35.5
實例 55	20.4	3.5	山梨醇酐三山嶺精	36.6	39.5
實例 56	20.6	3.6	山梨醇酐三油酸酯	36.3	39.5
實例 57	23.3	12.1	十甘油十硬脂酸酯	18.5	46.1
實例 58	17.6	5.0	十甘油十硬脂酸酯	42.3	35.1

表 13a.實例 49 至 58 之性能數據

	棉花			聚酯		
	水滴	油滴	噴灑	水滴	油滴	噴灑
實例 49	0	0	50	0	0	0
實例 50	0	0	0	0	0	0
實例 51	0	0	50	0	0	0
實例 52	0	0	0	0	0	0
實例 53	2	0	60	0	0	0
實例 54	0	0	0	0	0	0
實例 55	1	0	70	1	0	0
實例 56	0	0	0	0	0	0
實例 57	0	0	0	0	0	0
實例 58	3	0	70	0	0	0

表 13b.實例 49 至 58 之性能數據

	棉花去污性	
	玉米油	礦物油
實例 49	2.5	2.5
實例 50	2	2
實例 51	3	3
實例 52	1.5	1.5
實例 53	3	2
實例 54	2	2
實例 55	3.5	3
實例 56	1	1
實例 57	3	3
實例 58	3.5	3

實例 59 至 75

【0077】 實例 59 至 75 係遵照實例 49 至 58 之通用程序而經製備。各化合物之量顯示於表 14。性能數據係示於表 15a 及 15b。

表 14.實例 59 至 75 之組成

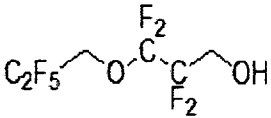
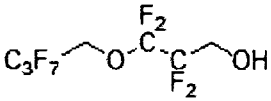
	異氰酸酯 (a)	糖醇 (b)	氟化試劑 (c)		額外 單體
實 例	DESMODUR N100 (Wt.%)	STS30 山 梨醇酐三 硬脂酸酯 (Wt.%)	試劑	Wt.%	MPEG 750 (Wt.%)
59	23.0	22.2	全氟丁硫醚乙醇 (Perfluorobutylthioether ethyl alcohol)	9.8	45.1
60	22.9	22.2	C4,1-VDF 醇	9.9	45.1
61	23.0	22.2	全氟丁硫醚乙胺	9.7	45.1
62	22.9	22.2	PPVE 醇	9.9	45.0
63	22.3	21.6	全氟丁硫醚乙醇	12.4	43.8
64	22.3	21.6	全氟丁硫醚乙胺	12.4	43.8
65	15.3	14.8	KRYTOX KFA-220AL	40.0	30.0
66	22.7	21.9	全氟己基乙胺	10.8	44.6
67	23.7	23.0	1-丁醇, 3,4,4,4-四氟-3- (三氟甲基)	6.7	46.6
68	23.6	22.9	1-戊醇, 4,5,5,5-四氟-4- (三氟甲基)	7.1	46.4
69	21.9	21.2	N-甲基-RF6-磺醯胺	13.9	43.0
70	21.8	21.1	N-乙基-RF6-磺醯胺	14.3	42.8
71	22.2	21.4	C6-三唑醇	12.9	43.5
72	22.5	21.7	餾分 6 EVE 醇	11.6	44.2
73	23.3	22.5		8.5	45.7
74	22.9	22.2		9.9	45.0
75	21.9	21.1	ETFE 醇	14.1	42.9

表 15a.實例 59 至 75 之性能數據

	棉花			聚酯		
	水滴	油滴	噴灑	水滴	油滴	噴灑
實例 59	3	0	70	0	1	0
實例 60	3	0	70	0	1	0
實例 61	0	0	60	0	2	0
實例 62	3	0	70	0	1	0
實例 63	3	0	70	0	1	0
實例 64	3	6	60	3	4	0
實例 65	1	5	50	0	4	0
實例 66	1	2	60	0	2	0
實例 67	2	0	60	0	0	0
實例 68	2	0	60	0	0	0
實例 69	3	5	70	1	3	0
實例 70	1	2	50	0	3	0
實例 71	3	6	70	0	4	0
實例 72	3	0	70	3	1	0
實例 73	2	0	70	0	0	0
實例 74	2	0	70	1	0	0
實例 75	2	0	75	3	0	50

表 15b.實例 59 至 75 之性能數據

	棉花去污性	
	玉米油	礦物油
實例 59	3	3
實例 60	3	3
實例 61	3	2.5
實例 62	3	3
實例 63	3	3
實例 64	4.5	4
實例 65	3.5	3.5
實例 66	3	3
實例 67	3	3
實例 68	3	2
實例 69	4.5	4
實例 70	3.5	3.5
實例 71	4.5	3.5
實例 72	3	2.5
實例 73	2	1
實例 74	3	3
實例 75	3	2.5

實例 76 至 78

【0078】 實例 76 至 78 係依據下列通用程序而經製備。於配備有頂置式攪拌器、熱電偶、氮氣入口、氣體出口及冷凝器之 4 頸式圓底燒瓶中加入化合物(a) (實例 76 及 77 使用 DESMODUR N3300, 所有其他實例使用 DESMODUR N100)、溶劑 (甲苯)、及溶於 MIBK 中之 FeCl_3 。將反應混合物加熱至 60C。將 MPEG 750 加至燒瓶中。記錄達 63C 之放熱反應, 接著將溫度升高至 95C 然後將混合物攪拌 1 小時接著冷卻至 60C。將 50 wt% 化合物(b)在甲苯中之溶液及化合物(c)加至燒瓶中。將溫度提高至 95C 然後攪拌過夜。一旦混合物之異氰酸酯測試係陰性, 即將溫 DI 水加入且將混合物在 75C 下攪拌 30 分鐘。將溶劑經由蒸餾移除。使產物通過襪式過濾器(sock filter)過濾然後稀釋成 15% 固體。產物在 100 g/L 下接受測試。

實例 79 至 84

【0079】 實例 79 至 84 遵照實例 76 至 78 之程序, 但使用如表 16 中顯示之額外化合物(b)。在初始反應混合物已反應過夜之後, 將額外化合物(b)加至反應中。一旦混合物之異氰酸酯測試係陰性, 即將溫 DI 水加入且將混合物在 75C 下攪拌 30 分鐘。將溶劑經由蒸餾移除。使產物通過襪式過濾器(sock filter)過濾然後稀釋成 20% 固體。產物在 90 g/L 下接受測試。

【0080】 各化合物量顯示於表 16。產物係如在實例 59 至 75 中者受測試。性能數據顯示於表 17a 及 17b。

表 16.實例 76 至 84 之組成

	異氰酸酯 (a)	氟化試劑 (c)	糖醇 (b)		糖醇 (b)		額外單 體
實 例	DESMODUR N100 (Wt.%) (N3300 係用 於實例 76 至 77)	1H,1H,2H,2H- 全氟辛醇 (Wt. %)	試劑	Wt. %	試劑	Wt. %	MPEG 750 (Wt.%)
76	31.78	36.41	山梨醇酐單 硬脂酸酯	5.54	- -		26.27
77	28.38	29.48	山梨醇酐單 硬脂酸酯	1.65	- -		40.49
78	33.31	28.09	山梨醇酐單 硬脂酸酯	15.45	- -		23.15
79	21.02	4.81	山梨醇酐三 硬脂酸酯	32.0	山梨醇酐單 硬脂酸酯	2.56	39.63
80	22.31	10.25	山梨醇酐三 硬脂酸酯	22.6	山梨醇酐單 硬脂酸酯	2.72	42.08
81	23.81	16.33	山梨醇酐三 硬脂酸酯	12.1	山梨醇酐單 硬脂酸酯	2.90	44.89
82	24.90	2.34	山梨醇酐三 硬脂酸酯	29.7	山梨醇酐單 硬脂酸酯	9.17	33.86
83	25.56	4.81	山梨醇酐三 硬脂酸酯	25.5	山梨醇酐單 硬脂酸酯	9.41	34.76
84	27.79	13.11	山梨醇酐三 硬脂酸酯	11.1	山梨醇酐單 硬脂酸酯	10.24	37.80

表 17a.實例 76 至 84 之性能數據

	棉花			聚酯		
	水滴	油滴	噴灑	水滴	油滴	噴灑
實例 76	-	-	-	-	-	-
實例 77	-	-	-	-	-	-
實例 78	5	5	70	3	5	70
實例 79	3	0	50	3	0	0
實例 80	1	1	50	0	1	0
實例 81	1	2	50	0	1	0
實例 82	3	0	70	3	0	0
實例 83	3	0	50	0	0	0
實例 84	1	0	50	0	1	0

表 17b.實例 76 至 84 之性能數據

	棉花去污性	
	玉米油	礦物油
實例 76	3	3.5
實例 77	3.5	3
實例 78	4.5	5
實例 79	4	3.5
實例 80	4	4
實例 81	4.5	4.5
實例 82	4	4
實例 83	4	3
實例 84	4	4

實例 85 至 102

【0081】 實例 85 至 102 係遵照實例 49 至 58 之通用程序而經製備。各化合物之量顯示於表 18。性能數據顯示於表 19a 及 19b。

表 18.實例 85 至 102 之組成

	異氰酸酯 (a)	糖醇(b)		氟化試劑 (c)		額外單體 Wt.%
實 例	DESMODUR N100 (Wt.%)	試劑	Wt.%	試劑	Wt.%	MPEG 750 (Wt.%)
85	24.1	山梨醇酐三 硬脂酸酯	11.6	6,2-醇	17.2	47.1
86	21.6	山梨醇酐三 硬脂酸酯	31.1	6,2-醇	5.1	42.2
87	22.4	TWEEN 65	17.8	6,2-醇	16.0	43.8
88	17.9	TWEEN 65	42.7	6,2-醇	4.3	35.1
89	23.4	山梨醇酐三 山嶺精	14.2	6,2-醇	16.7	45.8
90	20.0	山梨醇酐三 山嶺精	36.3	6,2-醇	4.7	39.0
91	23.4	山梨醇酐三 硬脂酸酯	11.2	C6,1-VDF 醇	19.6	45.8
92	21.4	山梨醇酐三 硬脂酸酯	30.8	C6,1-VDF 醇	6.0	41.8
93	21.8	TWEEN 65	17.3	C6,1-VDF 醇	18.2	42.6
94	17.8	TWEEN 65	42.4	C6,1-VDF 醇	5.0	34.8
95	22.7	山梨醇酐三 山嶺精	13.8	C6,1-VDF 醇	19.0	44.5
96	19.8	山梨醇酐三 山嶺精	36.0	C6,1-VDF 醇	5.5	38.7
97	22.7	山梨醇酐三 硬脂酸酯	10.9	C6,1-VDF 醇	21.9	44.5
98	21.2	山梨醇酐三 硬脂酸酯	30.5	C6,1-VDF 醇	6.8	41.5
99	21.2	TWEEN 65	16.8	C6,1-VDF 醇	20.4	41.5
100	17.7	TWEEN 65	42.1	C6,1-VDF 醇	5.7	34.6
101	20.0	山梨醇酐三 山嶺精	15.8	C6,1-VDF 醇	25.0	39.2
102	19.6	山梨醇酐三 山嶺精	35.7	C6,1-VDF 醇	6.3	38.4

表 19a.實例 85 至 102 之性能數據

	棉花			聚酯		
	水滴	油滴	噴灑	水滴	油滴	噴灑
實例 85	0	5	0	0	5	0
實例 86	0	2	80	0	1	0
實例 87	2	4	0	0	3	0
實例 88	0	2	0	0	0	0
實例 89	0	6	50	0	6	0
實例 90	0	4	50	0	3	0
實例 91	0	3	50	0	2	50
實例 92	3	0	90	0	0	50
實例 93	0	1	0	0	0	0
實例 94	0	0	0	0	0	0
實例 95	3	3	80	1	5	50
實例 96	2	0	90	0	0	50
實例 97	6	3	80	6	6	50
實例 98	4	0	80	4	2	50
實例 99	4	6	50	5	6	50
實例 100	0	0	0	0	0	0
實例 101	5	6	80	5	6	50
實例 102	4	1	70	4	2	50

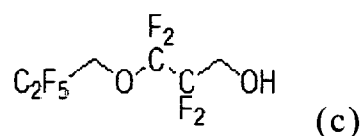
表 19b.實例 85 至 102 之性能數據

	棉花去污性	
	玉米油	礦物油
實例 85	4	3
實例 86	4	3
實例 87	3	2
實例 88	3	2
實例 89	4	4
實例 90	4	5
實例 91	3	3
實例 92	3	3
實例 93	2	3
實例 94	3	3
實例 95	5	4
實例 96	3	2
實例 97	5	4
實例 98	5	3
實例 99	5	4
實例 100	3	2
實例 101	5	4
實例 102	4	3

比較例 A

【0082】 依據上述測試方法測試未經處理之織物樣品。棉織物及聚酯織物皆具有 0 的水滴評比、0 的油滴評比、及 0 的噴灑評比。

【0083】 在上述實例中，化合物(c)：



係依據下列步驟製備：

將三光氣(24.5 g, 82.5 mmol)及無水二乙醚(~400 mL)加至 1-L 4 頸式燒瓶中。將混合物冷卻至 0℃，然後將 2,2,3,3,3-五氟丙醇(75 g, 0.50 mol)加入。將混合物攪拌 30 分鐘。接著將吡啶(40.0 g, 0.51 mol)經由添加漏斗緩慢加至混合物中。接著使所得混合物溫和回流 1 小時。將溶液過濾以移除白色固體然後用稀釋氫氯酸溶液洗滌。接著將溶液真空蒸餾以移除醚，生成雙(2,2,3,3,3-五氟丙基)碳酸酯(CF₃CF₂CH₂O)₂CO (71 g, 88%產率)。

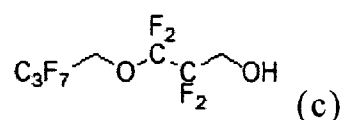
【0084】 首先催化劑係藉由在 500-mL 燒瓶中將 2,2,3,3,3-五氟丙-1-醇(15.0 g, 100 mmol)緩慢加至氫化鈉(60%在礦物油中，6.0 g, 150 mmol)之無水四氫呋喃(300 mL)懸浮液中製備。將所得之混合物攪拌 15 分鐘、轉移至赫史特合金容器(Hastelloy vessel) (1 L)中、然後冷卻至 -20℃。接著將該雙(2,2,3,3,3-五氟丙基)碳酸酯((CF₃CF₂CH₂O)₂CO, (115 g, 353 mmol))加至容器中。將容器用四氟乙

烯(60 g, 600 mmol)加壓，然後將內容物回溫至室溫接著攪拌 6 小時。接著將反應混合物用 NaOH (15 g, 375 mmol)之水(100 mL)溶液處理。將四氫呋喃及水移除至真空中，然後藉由加入 3.0 M 氫氯酸(400 mL)溶解所得固體。將有機相分離以產出 2,2,3,3-四氟-3-(2,2,3,3,3-五氟丙氧基)丙酸 $C_2F_5CH_2OCF_2CF_2C(O)OH$ (60 g, 58%產率)。

【0085】 將 2,2,3,3-四氟-3-(2,2,3,3,3-五氟丙氧基)丙酸(65 g, 220 mmol)、乙醇 (50 mL, 過量)、及濃硫酸(50 g)加至 250 mL 圓底燒瓶。使所得混合物在氮氛圍中回流三小時。將產物混合物緩慢加至水(400 mL)中、將有機層分離、用水(2 × 50 mL)洗滌、然後以硫酸鎂乾燥以產出 2,2,3,3-四氟-3-(2,2,3,3,3-五氟丙氧基)丙酸酯 $C_2F_5CH_2OCF_2CF_2C(O)OCH_2CH_3$ (70 g, 98%產率)。

【0086】 將鋁氫化鋰(5.2 g, 137 mmol)及無水醚(100 mL)加至 250-mL 圓底燒瓶，然後將混合物冷卻至 5°C。將 2,2,3,3-四氟-3-(2,2,3,3,3-五氟丙氧基)丙酸酯(77 g, 240 mmol)逐滴加入，保持溫度在 5 到 20°C 間。接著將混合物用稀釋氫氯酸溶液洗滌，然後將有機相分離。將有機相經由蒸餾純化以產出 2,2,3,3-四氟-3-(2,2,3,3,3-五氟丙氧基)丙-1-醇 $C_2F_5CH_2OCF_2CF_2CH_2OH$ (57 g, 85%產率)。

【0087】 在上述實例中，化合物(c)：



係依據下列步驟製備：

將三光氣(24.5 g, 82.6 mmol)及無水二乙醚(~400 mL)加至 1-L 4 頸式燒瓶中。將混合物冷卻至 0°C 然後將 2,2,3,3,4,4,4-庚氟丁醇(100 g, 0.50 mol)加入接著將混合物攪拌 30 分鐘。接著將吡啶(40.0 g, 0.51 mol)經由添加漏斗緩慢加至混合物中。接著使所得混合物溫和回流 1 小時。將溶液過濾以移除白色固體然後用稀釋氫氯酸溶液洗滌。接著將溶液真空蒸餾以移除醚，生成雙(2,2,3,3,4,4,4-庚氟丁基)碳酸酯 ($(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CO}$) (82 g, 80%產率)。

【0088】 首先催化劑係藉由在 500-mL 燒瓶中將 2,2,3,3,4,4,4-庚氟丁-1-醇(15.0 g, 75 mmol)緩慢加至氫化鈉 (60%在礦物油中，4.3 g，108 mmol) 之無水四氫呋喃(130 mL)懸浮液中製備。將所得混合物攪拌 15 分鐘、轉移至赫史特合金容器(400 mL)中、然後冷卻至-20°C。接著將雙(2,2,3,3,4,4,4-庚氟丁基)碳酸酯(64 g, 150 mmol)加入然後將容器用四氟乙烯(30 g, 300 mmol)加壓。讓容器回溫至環境溫度然後攪拌 6 小時。接著將反應混合物用 NaOH (8 g, 200 mmol)之水(50 mL)之溶液處理。將四氫呋喃及水移除至真空中，然後將所得固體溶於氫氯酸溶液 (在 2.0 M 下 300 mL) 中。將有機相分離以給出 2,2,3,3-四氟-3-(2,2,3,3,4,4,4-庚氟丁氧基)丙酸 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (36 g, 70%產率)。

【0089】 將 2,2,3,3-四氟-3-(2,2,3,3,4,4,4-庚氟丁氧基)丙酸(34 g, 99 mmol)、乙醇(30 mL)、及濃硫酸(20 g)加至 250 mL 圓底燒瓶中。使所得混合物在氮氛圍中回流三小時。將產物混合物緩慢加至水(300 mL)中、將有機層分離、用水(2 × 50 mL)洗滌、然後以硫酸鎂乾燥以

產出 2,2,3,3-四氟-3-(2,2,3,3,4,4,4-庚氟丁氧基)丙酸乙酯 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (35 g, 95%產率)。

【0090】 將鋁氫化鋰(2.2 g, 58 mmol)及無水醚(50 mL)加至 250-mL 圓底燒瓶中。將混合物冷卻至 5C 並且攪拌。將 2,2,3,3-四氟-3-(2,2,3,3,4,4,4-庚氟丁氧基)丙酸酯(37 g, 99 mmol)逐滴加入，以保持溫度在 5 到 20°C 間。接著將混合物用稀釋氫氯酸溶液洗滌，然後將有機相分離。將有機相經由蒸餾純化以產出 2,2,3,3-四氟-3-(2,2,3,3,4,4,4-庚氟丁氧基)丙-1-醇 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (24 g, 74%產率)。

【0091】 在上述實例中，化合物(c) (餾分 6 EVE 醇) 係依據下列步驟製備：

將 EVE (含~3 mol% HF, 750 g, 1.77 莫耳) 加至無水 ETOH (750 ml)中然後在經夾套之 5L RB 燒瓶中冷卻至-3C。NaBH₄ 在 EtOH 中之 4.5 wt%溶液係藉由將 25% NaOMe (~5M/L, 0.185 ml)加至 925 ml EtOH 中接著加入 NaBH₄ (41.7 g 0.62 eq)並伴隨攪拌以使之溶解而製備，少量固體會留在懸浮液中。將此 NaBH₄ 溶液在 2 小時內加至該 EVE 中，且在夾套上係-10C，從而保持內部溫度低於 5C。將反應保持在低於 5C 再經過一小時(for an additional hour) (夾套上係 0C) 並且小型後續處理(mini workup)顯示 EVE 不存在。將反應抽取至 2.5L 廢品(waster) (含有 60 ml con HCl) 中接著攪拌半小時，然後讓相澄清。將底部有機層排出，然後過濾以移除固體，並且秤得係 890g (理論 697g)。GC 顯示有 EtOH、EVE-OH 及較高沸騰之副產物峰；

EVE-OH 對副產物之比例係 90:10。NMR 顯示 EtOH 對 EVE-OH 係 2:1 莫耳對莫耳比例。

【0092】 將產物轉移至配備有 12×1 英吋管柱（填充有 Propack）之 1 L 蒸餾裝置中。乙醇係在 27 至 35 之沸騰範圍在 70 mmHg 下移除，接著在 69C /20 mmHg 下最終移除。產物在 69 至 74C/20 mmHg 下蒸餾。取得在 66 至 72 在 10 mmHg 下沸騰之最終餾分，其含有 90% EVE-OH。

【符號說明】

無

I678384

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】 部分氟化之胺甲酸乙酯型塗層PARTIALLY FLUORINATED URETHANE BASED
COATINGS**【中文】**

一種用於對基材提供撥水性及可選地提供去污性之化合物，其中該化合物係藉由下列方式來製備：反應(a)至少一種含異氰酸酯基團之化合物、(b)至少一種異氰酸酯反應性化合物以及(c)至少一種氟化異氰酸酯反應性化合物。

【英文】

A compound for imparting water repellency and optionally stain release to substrates wherein the compound is prepared by reacting (a) at least one isocyanate group-containing compound, (b) at least one isocyanate-reactive compound and (c) at least one fluorinated isocyanate-reactive compound.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種用於對基材提供撥水性並且可選地提供去污性之化合物，其中該化合物係藉由包含下列者之程序製備：

反應(a)至少一種選自由下列所組成之群組的含異氰酸酯基團化合物：二異氰酸酯和多異氰酸酯、或其混合物；(b) 至少一種選自由環狀或非環狀糖醇所組成之群組的異氰酸酯反應性化合物，該環狀或非環狀糖醇經至少兩個 $-R^1$ 、 $-C(O)R^1$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 、或其混合物取代；其中該環狀或非環狀糖醇係選自一醣、還原糖、胺醣、醛醣酸、及醛醣酸內酯；

其中各 n 獨立地係 0 至 20；

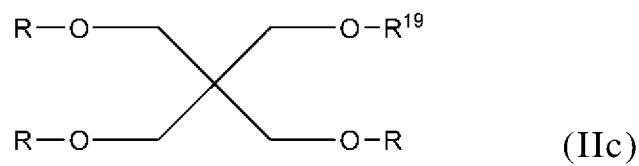
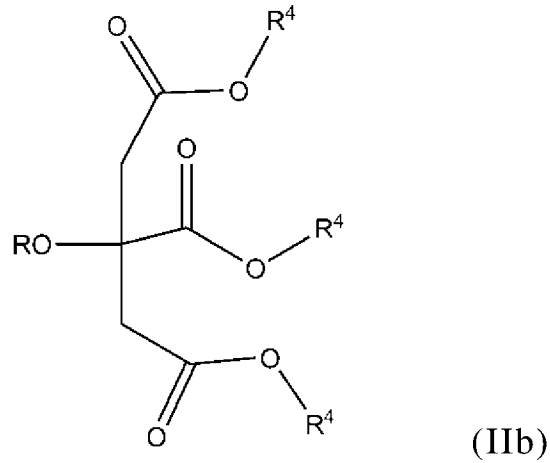
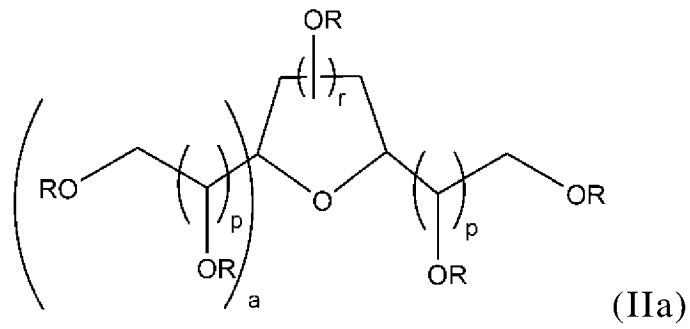
各 m 獨立地係 0 至 20；

$m+n$ 大於 0；

各 R^1 獨立地係一具有 5 至 29 個碳且可選地包含至少 1 個不飽和鍵之直鏈或支鏈烷基；以及

(c)至少一種選自一氟化醇、氟化硫醇、或氟化胺之氟化異氰酸酯反應性化合物。

2. 如請求項 1 之組成物，其中該至少一種異氰酸酯反應性化合物(b)係選自式(IIa)、(IIb)、或(IIc)：



其中各 R 獨立地係 $-H$ ； $-R^1$ ； $-C(O)R^1$ ；
或 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ ；

各 n 獨立地係 0 至 20 ；

各 m 獨立地係 0 至 20 ；

m+n 大於 0 ；

r 係 1 至 3 ；

a 係 0 或 1 ；

p 獨立地係 0 至 2 ；

惟 r 係 3 時，a 係 0 ；

各 R^1 獨立地係一具有 5 至 29 個碳且可選地包含至少 1 個不飽和鍵之直鏈或支鏈烷基；

惟當 X 係式(IIa)時，則至少兩個 R 係一 $-R^1$ ；

$-C(O)R^1$ ；或 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ ；

各 R^4 獨立地係-H、一具有 6 至 30 個碳且可選地包含至少 1 個不飽和鍵之直鏈或支鏈烷基、或其組合；

或 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ ；

惟當 X 係式(IIb)時，則至少兩個 R 或 R^4 係一具有 6 至 30 個碳且可選地包含至少 1 個不飽和鍵之直鏈或支鏈烷基、或其組合；

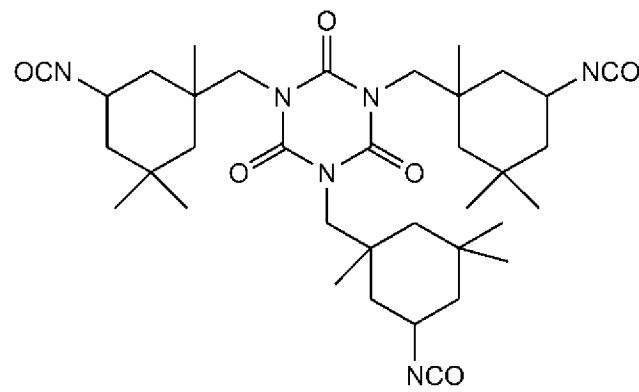
或 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ ；且

各 R^{19} 係-H、 $-C(O)R^1$ 、或 $-CH_2C[CH_2OR]_3$ ，

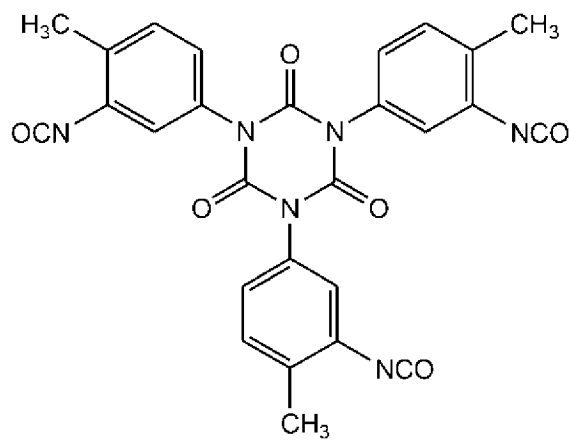
惟當 X 係式(IIc)時，則至少兩個 R^{19} 或 R 係 $-C(O)R^1$ 、或

或 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 。

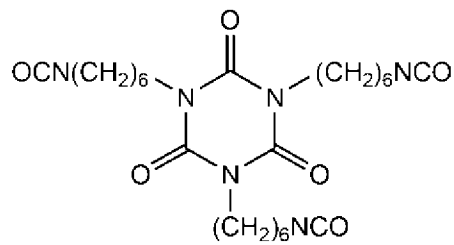
3. 如請求項 2 之組成物，其中式(Ia)、(Ib)、以及(Ic)之化合物係至少 50% 衍生自生質基。
4. 如請求項 1 之組成物，其中該二異氰酸酯或多異氰酸酯係選自由下列所組成之群組：六亞甲基二異氰酸酯均聚物(homopolymer)、3-異氰酸基甲基-3,4,4-三甲環己基異氰酸酯、雙-(4-異氰酸基環己基)甲烷、及式(Ia)、(Ib)、(Ic)、及(Id)之二異氰酸酯三聚物：



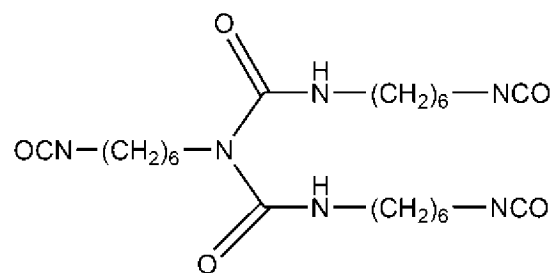
(Ia)



(Ib)



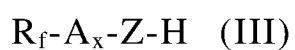
(Ic)



(Id)。

5. 如請求項 1 之組成物，其中該至少一種氟化異氰酸酯反應性化合物

(c)係至少一種下式化合物：



其中

R_f 係一 C_1 至 C_{20} 直鏈或支鏈全氟烷基，可選地經一、二或三個醚氧原子中斷；

X 係 0 或 1；

A 係 $(CH_2)_k$ 、 $(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n$ 、 $(CH_2)_oSO_2N(CH_3)(CH_2)_p$ 、 $O(CF_2)_2(CH_2)_r$ 、或 $OCHF CF_2OE$ ；

Z 係 O 、 S 、或 NH ；

m 係 1 至 4；

k 、 n 、 o 、 p 、及 r 各獨立地係 1 至 20；且

E 係一可選地經氧、硫、或氮原子中斷之 C_2 至 C_{20} 直鏈或支鏈烷基、一環烷基、或一 C_6 至 C_{10} 芳基。

6. 如請求項 5 之組成物，其中 R_f 係一無中斷(uninterrupted)之直鏈 C_2 至 C_6 全氟烷基，且 x 係 1。

7. 如請求項 1 之組成物，其中進一步包含反應(d)至少一種選自下列之化合物：水、至少一種式(IVa)之有機化合物

R^5-X (IVa)、

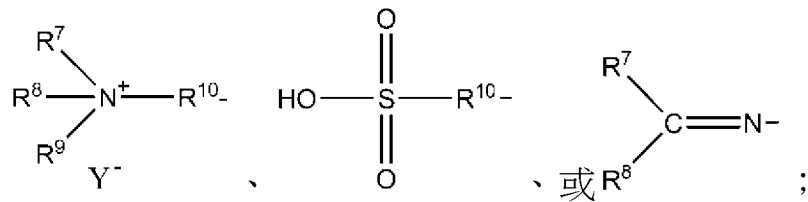
至少一種式(IVb)之有機化合物

$R^{15}-(OCH_2CH(OR^{16})CH_2)_z-OR^{17}$ (IVb)、

或其混合物；其中

R^5 係選自一可選地包含至少一個不飽和基團之 $-C_1$ 至 C_{30} 直鏈或支鏈烷基、一羥基官能性 C_1 至 C_{30} 直鏈或支鏈烷基、一羥基官能性直鏈或支鏈 C_1 至 C_{30} 聚醚、一羥基官能性直鏈或支鏈聚酯、一羥基

或胺官能性直鏈或支鏈有機矽氧烷、一硫醇官能性 C₁ 至 C₃₀ 直鏈或支鏈烷基、一胺官能性 C₁ 至 C₃₀ 直鏈或支鏈烷基、



其中

R⁷、R⁸ 及 R⁹ 各自獨立地係 -H、-C₁ 至 C₆ 烷基、或其組合；

R¹⁰ 係一 1 至 20 個碳的二價烷基；

X 係選自下列之異氰酸酯反應性基團：-OH、-C(O)OH、-SH、

-NH(R¹²)、-O-(CH₂CH₂O)_s(CH(CH₃)CH₂O)_t-H

或-[C(O)]-O-(CH₂CH₂O)_s(CH(CH₃)CH₂O)_t-H；

R¹² 係-H 或一單價 C₁ 至 C₆ 烷基；

R¹⁵、R¹⁶、及 R¹⁷ 各自獨立地係一-H；-R¹⁸；-C(O)R¹⁸，惟至少一個 R¹⁵、R¹⁶、或 R¹⁷ 係一-H；

R¹⁸ 獨立地係一具有 5 至 29 個碳且可選地包含至少 1 個不飽和鍵之直鏈或支鏈烷基；

z 係 1 至 15；

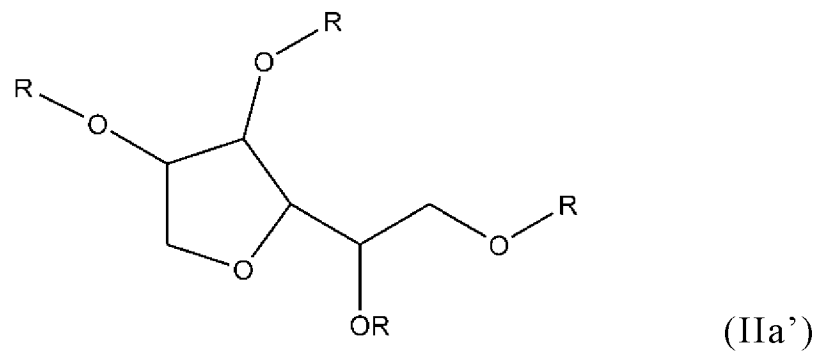
Y 係-Cl；

s 係一 0 至 50 之整數；

t 係一 0 至 50 的整數；且

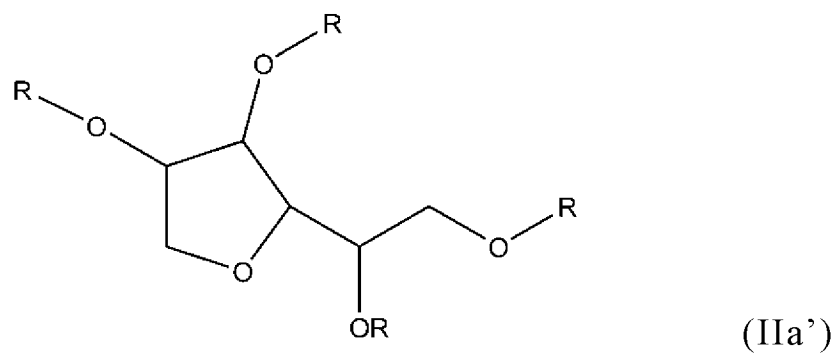
s+t 大於 0。

8. 如請求項 2 之組成物，其中式(IIa)係經進一步定義為(IIa')：



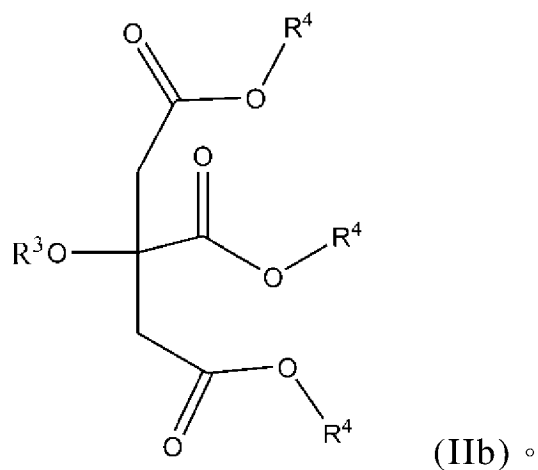
其中 R 獨立地係—H；-R¹；或-C(O)R¹。

9. 如請求項 2 之組成物，其中式(IIa)係經進一步定義為(IIa')：

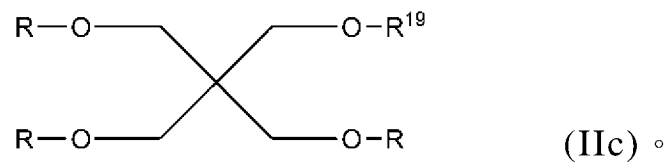


其中 R 獨立地係—H；或-(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹。

10. 如請求項 2 之組合物，其中(b)係式(IIb)：



11. 如請求項 2 之組成物，其中(b)係式(IIc)：



12. 一種用於對一基材提供撥水性及可選地提供去污性的組成物，其包含如請求項 1 所述之化合物之一水性分散液。