



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109923180 B

(45) 授权公告日 2022.06.03

(21) 申请号 201780067786.0
 (22) 申请日 2017.10.31
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 109923180 A
 (43) 申请公布日 2019.06.21
 (30) 优先权数据
 62/415543 2016.11.01 US
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2019.04.30
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2017/059170 2017.10.31
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02018/085217 EN 2018.05.11
 (73) 专利权人 科慕埃弗西有限公司
 地址 美国特拉华州
 (72) 发明人 G.O.布朗 T.克罗塞托 E.科勒
 J.C.斯沃伦
 (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
 72001
 专利代理师 王琳 杨戩

(51) Int.Cl.
 C09D 5/00 (2006.01)
 C09K 3/14 (2006.01)
 C09K 3/16 (2006.01)
 C09D 5/16 (2006.01)
 D06M 13/184 (2006.01)
 D06M 15/19 (2006.01)
 D06M 15/263 (2006.01)
 D06M 15/643 (2006.01)
 C09D 5/14 (2006.01)
 C08K 3/18 (2006.01)
 C09D 183/12 (2006.01)

(56) 对比文件
 JP 特開2009-161865 A, 2009.07.23
 JP 特開2009-161865 A, 2009.07.23
 US 2013/101783 A1, 2013.04.25
 JP 特開2009-185419 A, 2009.08.20
 JP 特開2006-214032 A, 2006.08.17
 JP 特開2001-348784 A, 2001.12.21
 CN 103732698 A, 2014.04.16

审查员 徐洋

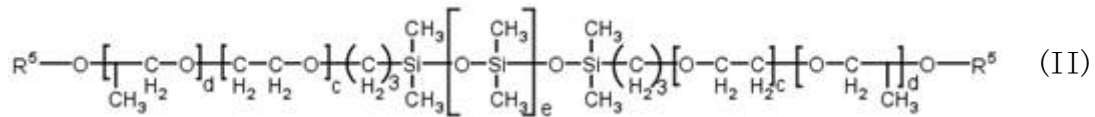
权利要求书4页 说明书19页

(54) 发明名称
 非氟化涂料和涂饰剂

(57) 摘要

本发明涉及一种涂料组合物,其具有10重量%至100重量%的非氟化合物混合物,所述非氟化合物混合物包含至少一种化合物b和至少一种化合物a、c或d:a)聚(甲基)丙烯酸的碱金属盐、聚(甲基)丙烯酸共聚物的碱金属盐、聚(甲基)丙烯酸的铵化合物或胺盐、聚(甲基)丙烯酸共聚物的铵化合物或胺盐、或它们的混合物;b)聚硅氧烷聚醚、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的碱金属盐、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的铵化合物或胺盐、或它们的混合物;c)水解的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的盐、酯化的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的盐、 α -烯炔/马来酸酐共聚物酰胺酸树脂或其盐、或

它们的混合物;或d)多元羧酸钙多价螯合剂或其混合物。此类涂料表现出改善的污垢和污渍清洁性能。



其中

R^1 、 R^2 、和 R^3 独立地为 C_1 - C_8 烷基基团；

X为直链或支链的 C_1 - C_4 亚烷基基团；

R^4 独立地为H或 $-C(O)-Y-C(O)O^-M^+$ ；

Y为直链或支链的、饱和或不饱和的 C_1 - C_5 亚烷基基团；

M独立地为H、碱金属、 NH_4^+ 、二烷基铵阳离子、或胺阳离子；

a和b独立地为1至40的整数，其中a+b为至少2的整数；并且

c和d独立地为0至20的整数，其中c+d为至少1的整数；

R^5 为H、 C_1 - C_5 烷基基团、或 $-C(O)-Y-C(O)O^-M^+$ ；并且

e为1至40的整数。

11. 根据权利要求10所述的制品，其中所述基底为纺织物、地毯、无釉混凝土、砖、瓦、花岗岩、石灰石、大理石、水泥浆、灰浆、雕塑、碑石、木材、复合材料、水磨石、石膏板、墙壁或天花板、金属、玻璃、支撑剂颗粒、或它们的组合，和/或其中所述非氟化化合物混合物包含至少一种来自a的化合物和至少一种来自c的化合物。

12. 根据权利要求10或11所述的制品，其还包含疏水性表面效应剂，所述疏水性表面效应剂选自环状或无环多元醇的脂肪酸酯、多元羧酸的脂肪酸酯、疏水性非氟化阳离子丙烯酸类聚合物、疏水性非氟化阴离子丙烯酸类聚合物、疏水性非氟化非离子丙烯酸类聚合物、部分氟化的聚氨酯、疏水性非氟化聚氨酯、阳离子部分氟化丙烯酸类聚合物、非离子部分氟化丙烯酸类聚合物、部分氟化的丙烯酰胺聚合物、氟化或非氟化的磷酸酯、氟化乙氧基化物、氟化或非氟化的有机硅烷、聚硅氧烷、蜡、以及它们的混合物。

13. 根据权利要求10或11所述的制品，其还包含疏水性表面效应剂，所述疏水性表面效应剂选自环状或无环多元醇的脂肪酸酯、多元羧酸的脂肪酸酯、疏水性非氟化阳离子丙烯酸类聚合物、疏水性非氟化阴离子丙烯酸类聚合物、疏水性非氟化非离子丙烯酸类聚合物、部分氟化的聚氨酯、疏水性非氟化聚氨酯、阳离子部分氟化丙烯酸类共聚物、非离子部分氟化丙烯酸类共聚物、部分氟化的丙烯酰胺共聚物、氟化或非氟化的磷酸酯、氟化乙氧基化物、氟化或非氟化的有机硅烷、聚硅氧烷、蜡、以及它们的混合物。

14. 根据权利要求10所述的制品，其包含基于所述涂料组合物的总固体重量10重量%至90重量%的所述非氟化化合物混合物和10重量%至90重量%的表面效应剂。

15. 根据权利要求10所述的制品，其包含基于所述涂料组合物的总固体重量30重量%至100重量%的所述非氟化化合物混合物，和/或其中所述非氟化化合物混合物具有7至10.5的pH。

16. 一种向基底提供表面效应的方法，所述方法包括使基底与涂料组合物接触，其中所述涂料组合物包含基于所述涂料的总固体重量10重量%至100重量%的非氟化化合物混合物，

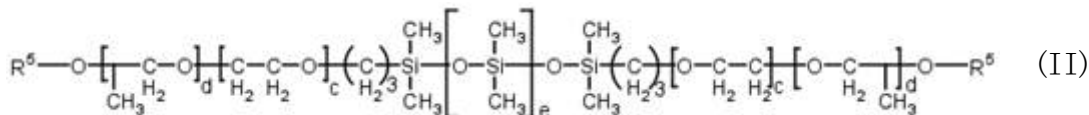
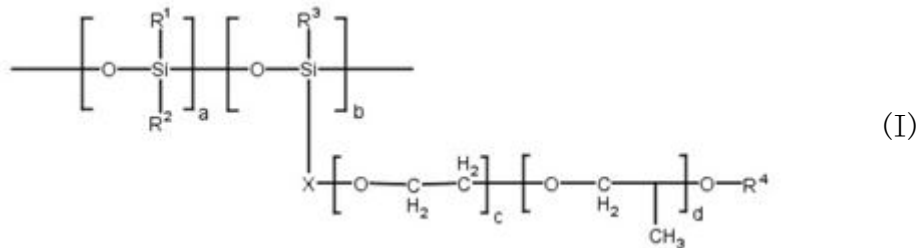
其中所述非氟化化合物混合物包含至少一种来自b的化合物和至少一种来自a或c的化合物：

a) 聚(甲基)丙烯酸的碱金属盐、聚(甲基)丙烯酸的铵化合物盐、聚(甲基)丙烯酸的胺盐、或它们的混合物;

b) 聚硅氧烷聚醚、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的碱金属盐、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的铵化合物盐、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的胺盐、或它们的混合物;或

c) 水解的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的碱金属盐、水解的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的铵化合物盐、水解的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的胺盐、酯化的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的碱金属盐、酯化的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的铵化合物或胺盐、 α -烯炔/马来酸酐共聚物酰胺酸树脂、 α -烯炔/马来酸酐共聚物酰胺酸树脂的盐、或它们的混合物;并且

其中至少一种来自b的化合物由式(I)或式(II)表示:



其中

R^1 、 R^2 、和 R^3 独立地为 C_1 - C_8 烷基基团;

X为直链或支链的 C_1 - C_4 亚烷基基团;

R^4 独立地为H或 $-\text{C}(\text{O})-\text{Y}-\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$;

Y为直链或支链的、饱和或不饱和的 C_1 - C_5 亚烷基基团;

M独立地为H、碱金属、 NH_4^+ 、二烷基铵阳离子、或胺阳离子;

a和b独立地为1至40的整数,其中a+b为至少2的整数;并且

c和d独立地为0至20的整数,其中c+d为至少1的整数;

R^5 为H、 C_1 - C_5 烷基基团、或 $-\text{C}(\text{O})-\text{Y}-\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$;并且

e为1至40的整数。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述接触步骤通过辊涂、刷涂、喷雾或浸渍来进行。

18. 根据权利要求17所述的方法,其中所述接触步骤在洗衣机内部进行。

19. 根据权利要求16-18任一项所述的方法,其中所述表面效应为免烫性、易烫性、收缩控制、无皱、耐久压熨、水分控制、柔软性、坚固、防滑性、防静电性、防勾丝性、防起球性、去污性、拒垢性、去垢性、拒水性、气味控制、抗微生物性、防晒性、或可清洁性。

非氟化涂料和涂饰剂

技术领域

[0001] 非氟化亲水性化合物用作涂料或涂饰剂以向各种制品提供表面效应。

背景技术

[0002] 已知多种组合物用作处理剂以向纺织物基底提供拒水性以及任意的去污性。许多此类处理剂为氟化聚合物和共聚物,或非氟化聚合物和共聚物。非氟化化合物主要为基于聚丙烯酸酯或基于聚氨酯的共聚物。

[0003] 氟化聚合物组合物用于制备多种表面处理材料以向基底提供表面效应。许多此类组合物为氟化表面活性剂,其在全氟烷基链中主要包含八个或更多个碳以提供期望的特性。Honda等人在Macromolecules, 2005, 38, 5699-5705 (《大分子》, 2005年, 第38卷, 第5699-5705页)中提出,对于含有大于8个碳的全氟烷基链而言,以 R_f 基团表示的全氟烷基基团的取向保持平行构型,而对于具有6个或更少个碳原子的此类链而言,则发生重新取向。据称该重新取向会降低表面特性,诸如接触角。因此,含有较短全氟烷基链或没有氟含量的化合物通常表现出较低性能。已使用含氟添加剂来改善一般具有较差耐污性和抗垢性的油漆(包括乳胶漆)的可清洁性。

发明内容

[0004] 需要向多种基底提供表面效应的非氟化化合物,其具有与氟化处理剂相当的性能结果。本发明满足这些需要。

[0005] 本发明涉及一种涂料组合物,其包含基于涂料的总固体重量10重量%至100重量%的非氟化化合物混合物,其中该非氟化化合物混合物包含至少一种来自b的化合物和至少一种来自a、c或d的化合物:

[0006] a) 聚(甲基)丙烯酸的碱金属盐、聚(甲基)丙烯酸共聚物的碱金属盐、聚(甲基)丙烯酸的铵化合物盐、聚(甲基)丙烯酸的胺盐、聚(甲基)丙烯酸共聚物的铵化合物盐、聚(甲基)丙烯酸共聚物的胺盐、或它们的混合物;

[0007] b) 聚硅氧烷聚醚、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的碱金属盐、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的铵化合物盐、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的胺盐、或它们的混合物;

[0008] c) 水解的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的碱金属盐、水解的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的铵化合物盐、水解的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的胺盐、酯化的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的碱金属盐、酯化的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的铵化合物或胺盐、 α -烯炔/马来酸酐共聚物酰胺酸树脂、 α -烯炔/马来酸酐共聚物酰胺酸树脂的盐、或它们的混合物;或

[0009] d) 多元羧酸钙多价螯合剂或其混合物;并且

[0010] 其中至少一种来自b的化合物由式(I)或式(II)表示:

基)丙烯酸共聚物的胺盐、或它们的混合物;

[0022] b) 聚硅氧烷聚醚、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的碱金属盐、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的铵化合物盐、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的胺盐、或它们的混合物;

[0023] c) 水解的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的碱金属盐、水解的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的铵化合物盐、水解的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的胺盐、酯化的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的碱金属盐、酯化的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的铵化合物或胺盐、 α -烯炔/马来酸酐共聚物酰胺酸树脂、 α -烯炔/马来酸酐共聚物酰胺酸树脂的盐、或它们的混合物;或

[0024] d) 多元羧酸钙多价螯合剂或其混合物;并且

[0025] 其中至少一种来自b的化合物由式(I)或式(II)表示:

[0026] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地为 C_1 - C_8 烷基基团; X 为直链或支链的 C_1 - C_4 亚烷基基团; R^4 独立地为H或 $-C(O)-Y-C(O)O^-M^+$; Y 为直链或支链的、饱和或不饱和的 C_1 - C_5 亚烷基基团; M 独立地为H、碱金属、 NH_4^+ 、二烷基铵阳离子、或胺阳离子; a 和 b 独立地为1至40的整数,其中 $a+b$ 为至少2的整数;并且 c 和 d 独立地为0至20的整数,其中 $c+d$ 为至少1的整数; R^5 为H、 C_1 - C_5 烷基基团、或 $-C(O)-Y-C(O)O^-M^+$;并且 e 为1至40的整数。

具体实施方式

[0027] 如本发明的具体实施方式中所述的本发明实施方案的特征可以任何方式组合。

[0028] 本发明提供具有改善的拒水性、拒油性或拒污性、可清洁性和/或其他表面效应的涂料和涂覆的制品。涂料组合物提供相比于传统非氟化可商购获得的处理剂的增强的性能。形成的涂层是持久的,所谓持久的是指涂层是不容易被水或清洁剂移除的持久膜。在一个方面,一旦涂层干燥,该涂层就不溶于或分散于水或清洁剂中,并且在另一个方面,涂层承受多次清洁但不损失性能。

[0029] 在一个方面,本发明涉及一种涂料组合物,其包含基于涂料的总固体重量10重量%至100重量%的非氟化化合物混合物,其中该非氟化化合物混合物包含至少一种来自b的化合物和至少一种来自a、c、或d的化合物:

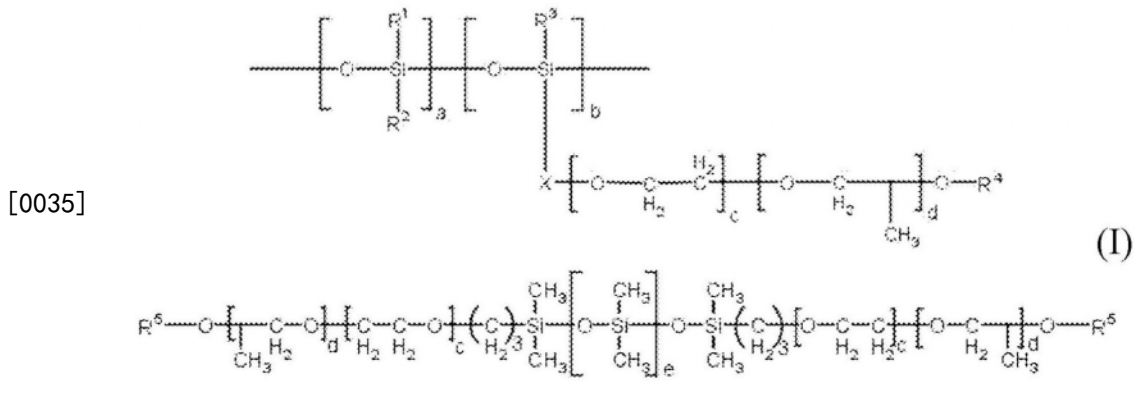
[0030] a) 聚(甲基)丙烯酸的碱金属盐、聚(甲基)丙烯酸共聚物的碱金属盐、聚(甲基)丙烯酸的铵化合物盐、聚(甲基)丙烯酸的胺盐、聚(甲基)丙烯酸共聚物的铵化合物盐、聚(甲基)丙烯酸共聚物的胺盐、或它们的混合物;

[0031] b) 聚硅氧烷聚醚、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的碱金属盐、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的铵化合物盐、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的胺盐、或它们的混合物;

[0032] c) 水解的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的碱金属盐、水解的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的铵化合物盐、水解的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的胺盐、酯化的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的碱金属盐、酯化的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的铵化合物或胺盐、 α -烯炔/马来酸酐共聚物酰胺酸树脂、 α -烯炔/马来酸酐共聚物酰胺酸树脂的盐、或它们的混合物;或

[0033] d) 多元羧酸钙多价螯合剂或其混合物;并且

[0034] 其中至少一种来自b的化合物由式(I)或式(II)表示:



[0036] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地为 C_1 - C_8 烷基基团； X 为直链或支链的 C_1 - C_4 亚烷基基团； R^4 独立地为 H 或 $-C(O)-Y-C(O)O^-M^+$ ； Y 为直链或支链的、饱和或不饱和的 C_1 - C_5 亚烷基基团； M 独立地为 H 、碱金属、 NH_4^+ 、二烷基铵阳离子、或胺阳离子； a 和 b 独立地为1至40的整数，其中 $a+b$ 为至少2的整数；并且 c 和 d 独立地为0至20的整数，其中 $c+d$ 为至少1的整数； R^5 为 H 、 C_1 - C_5 烷基基团、或 $-C(O)-Y-C(O)O^-M^+$ ；并且 e 为1至40的整数。

[0037] 用于形成盐的碱金属包括但不限于 Li 、 Na 和 K 。术语“铵化合物”旨在表示具有铵阳离子的化合物。铵化合物包括但不限于 NH_4^+ 或二烷基铵化合物，诸如二甲基铵化合物或二乙基铵化合物。用于形成盐的胺化合物为形成阳离子的化合物，其包括但不限于氨基酸或氨基链烷醇。术语“共聚物”旨在表示具有至少两个不同单体单元的聚合物化合物。该术语包括三元共聚物和具有多于三个不同单体单元的聚合物。

[0038] 在一个方面，非氟化化合物混合物包含 a 、 c 或 d 中的至少两种；意指该非氟化化合物混合物包含至少一种来自 a 和 b 、 b 和 c 、或 b 和 d 中的每一者的化合物。在一个方面，非氟化化合物包含 a 、 c 或 d 中的至少三种；意指该非氟化化合物混合物包含至少一种来自 a 、 b 和 c ； a 、 b 和 d ；或 b 、 c 和 d 中的每一者的化合物。在一个方面，该非氟化化合物包含至少一种来自 a 、 b 、 c 和 d 中的每一种的化合物。在一个方面，该非氟化化合物混合物的 pH 为约7至约10.5。

[0039] 非氟化化合物混合物包含至少一种选自下列的化合物：聚硅氧烷聚醚、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的碱金属盐、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的铵化合物盐、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的胺盐、或它们的混合物。在一个实施方案中，添加剂化合物或化合物的混合物在室温下以1重量%溶于或分散于水中。在一个实施方案中，非氟化化合物包含 a 、 b 、 c 或 d 中的至少两种；并且包含至少一种选自下列的化合物：聚硅氧烷聚醚、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的碱金属盐、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的铵化合物盐、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的胺盐、或它们的混合物。

[0040] 当该非氟化化合物选自聚硅氧烷聚醚或聚硅氧烷聚醚羧酸盐时，其可具有式(I)，其中 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地为 C_1 - C_8 烷基基团； X 为直链或支链的 C_1 - C_4 亚烷基基团； R^4 独立地为 H 或 $-C(O)-Y-C(O)O^-M^+$ ； Y 为直链或支链的、饱和或不饱和的 C_1 - C_5 亚烷基基团； M 独立地为 H 、碱金属、 NH_4^+ 、二烷基铵阳离子、或胺阳离子； a 和 b 独立地为1至40的整数，其中 $a+b$ 为至少2的整数；并且 c 和 d 独立地为0至20的整数，其中 $c+d$ 为至少1的整数。通过掺入聚硅氧烷聚醚单体单元，该化合物具有显著的亲水含量。此类聚合物可任选地包含附加的重复单元，诸如具有 C_1 - C_6 的烷基基团的烷基硅氧烷单元。在一个方面， b 为至少1。在另一方面， b 为至少2，并且在第三方面， b 为至少3。在一个方面， $a+b$ 为至少2；在另一方面， $a+b$ 为至少4，并且在第三方面， $a+b$ 为至少6。在一个实施方案中，该非氟化化合物在室温下以1重量%溶于或分散于水中。

在 R^4 为H时,该非氟化化合物为聚硅氧烷聚醚。在 R^4 为 $-C(O)-Y-C(O)O^-M^+$ 时,该化合物为多元羧酸盐,其包括但不限于聚硅氧烷聚醚琥珀酸盐、聚硅氧烷聚醚丙二酸盐或聚硅氧烷聚醚丙酸盐。在一个方面,Y为任选地包含一个烯烃基团的直链或支链的 C_1-C_5 亚烷基基团;并且在另一个方面,Y为任选地包含一个烯烃基团的直链或支链的亚烷基 C_2 至 C_4 。

[0041] 在另一个方面,聚硅氧烷聚醚添加剂化合物可由式(II)表示,其中 R^5 为H、 C_1-C_5 烷基基团、或 $-C(O)-Y-C(O)O^-M^+$;Y为直链或支链的、饱和或不饱和的 C_1-C_5 亚烷基基团;M独立地为H、碱金属、 NH_4^+ 、二烷基铵阳离子、或胺阳离子;e为1至40的整数;并且c和d独立地为0至20的整数,其中c+d为至少1的整数。在一个方面, R^5 为H或 CH_3 。所述化合物通过在端基处掺入醇盐单元而具有显著的亲水性含量。在一个方面,e为至少2;在另一方面,e为至少4,并且在第三方面,e为至少6。

[0042] 式(I)或式(II)的 $-(OCH_2CH_2)-$ 表示氧乙烯基团(EO),并且 $-(OCH_2CH(CH_3))-$ 表示氧丙烯基团(PO)。这些化合物可仅含有EO基团、仅含有PO基团,或以无规或嵌段构型含有它们的混合物。例如,这些化合物还可以表示为PEG-PPG-PEG(聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二醇)的三嵌段共聚物存在。在一个实施方案中,式(I)或式(II)的c+d是1至30;在另一个实施方案中,c+d为2至20;并且在第三实施方案中,c+d为6至16。

[0043] 在一个实施方案中,非氟化化合物混合物包含至少一种选自下列的化合物:聚(甲基)丙烯酸的碱金属盐、聚(甲基)丙烯酸共聚物的碱金属盐、聚(甲基)丙烯酸的铵化合物盐、聚(甲基)丙烯酸的胺盐、聚(甲基)丙烯酸共聚物的铵化合物盐、或聚(甲基)丙烯酸共聚物的胺盐、或它们的混合物。术语“(甲基)丙烯酸类”中使用括号指示该术语涵盖丙烯酸和甲基丙烯酸两种物质。此类化合物可商购获得,或者可通过中和聚(甲基)丙烯酸或聚(甲基)丙烯酸共聚物来获得。在一个方面,如由聚(甲基)丙烯酸或共聚物的 M_n 所测量的,聚(甲基)丙烯酸或共聚物盐的分子量为至少2,000Da;在另一个方面,分子量 M_n 为至少10,000Da;并且在另一个方面,分子量 M_n 为至少20,000Da。如果非氟化化合物为聚(甲基)丙烯酸共聚物的盐,则(甲基)丙烯酸重复单元可构成该共聚物的至少19重量%。在一个方面,(甲基)丙烯酸重复单元可构成该共聚物的至少30重量%,并且在另一方面,(甲基)丙烯酸重复单元可构成该共聚物的至少50重量%。

[0044] 分子量 M_n 和 M_w 可使用聚甲基丙烯酸(PMAA)校准标准物通过尺寸排阻色谱法进行测量。例如,将聚合物溶液在0.1M Na_2HPO_4 中稀释至 3.0 ± 0.3 mg/mL,使其在环境温度下静置4天,并且通过0.2 μ m注射器过滤器。通过配备有G1362A折射率检测器的AGILENT 1100系统将20 μ L的聚合物溶液注入相同的流动相中,以1.0mL/min泵送40分钟通过两个保持在30 $^\circ$ C的PSS SUPREMA柱(10,000A,10 μ m;1,000A,5 μ m,两者均为 8×300 mm)。PMAA校准标准物(PSS)用于生成1,310道尔顿至549,000道尔顿的校准曲线。

[0045] 在一个实施方案中,该非氟化化合物混合物包含至少一种选自下列的化合物:水解的 α -烯烃/马来酸酐共聚物的碱金属盐、水解的 α -烯烃/马来酸酐共聚物的铵化合物或胺盐、酯化的 α -烯烃/马来酸酐共聚物的碱金属盐、酯化的 α -烯烃/马来酸酐共聚物的铵化合物或胺盐、 α -烯烃/马来酸酐共聚物酰胺酸树脂、 α -烯烃/马来酸酐共聚物酰胺酸树脂的盐、或它们的混合物。 α -烯烃可以是直链或支链的 C_2-C_{22} 烯烃,其也可包括环状结构。 α -烯烃的示例包括但不限于苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、环戊烯、乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一碳烯、十二碳烯、十四碳烯、十六碳烯、十八碳烯和二十碳烯。此类化合

物可商购获得,或可通过中和 α -烯炔/马来酸酐共聚物获得。水解的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的盐包含重复单元 $-\text{[CH}(\text{COO}^-\text{M}^+)\text{-CH}(\text{COO}^-\text{M}^+)\text{]}-$,其中M为碱金属、铵、或胺。酯化的盐可通过酯化马来酸酐基团,并且然后中和共聚物来获得。酯化的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的盐包含重复单元 $-\text{[CH}(\text{COOR})\text{-CH}(\text{COO}^-\text{M}^+)\text{]}-$,其中R为一价有机基团,并且M为碱金属、铵、或胺。在一个方面,R为直链或支链的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基基团。在添加剂为 α -烯炔/马来酸酐共聚物酰胺酸树脂或其盐时,该共聚物包含重复单元 $-\text{[CH}(\text{C}(\text{O})\text{-NH-CH}_3\text{)}\text{-CH}(\text{COO}^-\text{M}^+)\text{]}-$,其中M为H、碱金属、铵或胺。在一个方面,如由 M_n 所测量的,该苯乙烯/马来酸酐共聚物盐的分子量为至少1,000Da;在另一个方面,分子量 M_n 为至少1,500Da;并且在另一个方面,分子量 M_n 为至少2,000Da。马来酸酐重复单元(包括水解的、酯化的或酰胺酸形式)可构成该共聚物的至少19重量%。在一个方面,马来酸酐重复单元可构成该共聚物的至少30重量%,并且在另一方面,马来酸酐重复单元可构成该共聚物的至少50重量%。

[0046] 在一个实施方案中,添加剂化合物混合物包含多元羧酸钙多价螯合剂、或它们的混合物。本文中使用的术语“多元羧酸钙多价螯合剂”是指具有多个羧酸根基团的非聚合有机化合物,其中该化合物能够与钙形成螯合络合物。例如,添加剂化合物可以为碱金属氨基多元羧酸盐、铵化合物氨基多元羧酸盐、或氨基多元羧酸盐的胺盐。此类化合物可包含通过亚烷基基团连接至两个或更多个羧酸根基团的一个或多个氮原子。在一个方面,该多元羧酸钙多价螯合剂包含至少两个羧酸根基团;在另一方面,该多元羧酸钙多价螯合剂包含至少三个羧酸根基团;并且在另一方面,该多元羧酸钙多价螯合剂包含至少四个羧酸根基团。多元羧酸钙多价螯合剂的示例包括但不限于葡糖酸的盐、乙二胺四乙酸的盐、咪喃-2的盐、氨基二乙酸的盐、次氨基三乙酸的盐、二亚乙基三胺五乙酸的盐、乙二胺-N,N'-二琥珀酸的盐、乙二醇-双(β -氨基乙基醚)-N,N,N',N'-四乙酸的盐、1,2-双(邻氨基苯氧基)乙烷-N,N,N',N'-四乙酸的盐、1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,4,7,10-四乙酸的盐、L-谷氨酸N,N-二乙酸的盐、聚天冬氨酸盐的盐、1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,4,7,10-四乙酸的盐、或亚氨基二琥珀酸的盐。

[0047] 在一个方面,涂料组合物包含基于该涂料组合物的总固体重量30重量%至100重量%的非氟化化合物混合物。在另一个方面,涂料组合物包含基于该涂料组合物的总固体重量50重量%至100重量%的非氟化化合物混合物。涂料组合物还可包含液体载体,诸如水或有机溶剂,一旦所述涂料干燥或为固体时液体载体就不存在。在一个方面,液体载体为水。存在于涂料组合物中的附加组分可包括但不限于表面效应剂(surface effect agent);颜料诸如染料或 TiO_2 ;表面活性剂;固化剂;pH调节剂;或者润湿剂。术语“涂料的固体重量”用于表示一旦含水的溶剂或其它液体组分蒸发就可保留的涂料组分的总和。换句话说讲,其是涂料的非含水、非溶剂和非挥发性组分的总和。

[0048] 涂料组合物还可包含疏水性表面效应剂,其可为氟化或非氟化的。例如,涂料组合物还可包含环状或无环多元醇的脂肪酸酯、多元羧酸的脂肪酸酯、疏水性非氟化阳离子丙烯酸类聚合物、疏水性非氟化阴离子丙烯酸类聚合物、疏水性非氟化非离子丙烯酸类聚合物、部分氟化的聚氨酯、疏水性非氟化聚氨酯、阳离子部分氟化的丙烯酸类聚合物或共聚物、非离子部分氟化的丙烯酸类聚合物或共聚物、部分氟化的丙烯酰胺聚合物或共聚物、氟化或非氟化的磷酸酯、氟化乙氧基化物、氟化或非氟化的有机硅烷、聚硅氧烷、蜡(包括石蜡)、以及它们的混合物。

[0049] 在一个实施方案中,涂料组合物包含基于涂料的总固体重量10重量%至90重量%的非氟化合物和10重量%至90重量%的疏水性表面效应剂。在另一个实施方案中,涂料组合物包含基于涂料的总固体重量30重量%至90重量%的非氟化合物和10重量%至70重量%的疏水性表面效应剂;并且在第三实施方案中,涂料组合物包含基于涂料的总固体重量50重量%至90重量%的非氟化合物和10重量%至50重量%的疏水性表面效应剂。疏水性表面效应剂提供表面效应,诸如水分控制、坚固、防滑性、防静电性、防勾丝性(anti-snap)、防起球性(anti-pill)、拒污性、去污性、拒垢性、去垢性、拒水性、拒油性、气味控制性、抗微生物性、防晒性、防粘连性、可清洁性、防尘性、流平性、耐腐蚀性、耐酸性、防雾性、或防冰性、以及类似效应。一些去污剂和去垢剂是亲水性的并且包含化合物诸如聚丙烯酸甲酯或亲水性聚氨酯。

[0050] 适宜的环状或无环多元醇的脂肪酸酯包括脂肪酸与环状或无环糖醇、或季戊四醇(包括二季戊四醇)的反应产物,其也可包含内部醇盐单元。多元羧酸的脂肪酯包括长链链烷醇与多元羧酸的反应产物。多元醇和多元羧酸的示例包括但不限于葡萄糖、1,4-脱水-D-葡萄糖醇、2,5-脱水-D-甘露糖醇、2,5-脱水-L-艾杜糖醇、异山梨醇、脱水山梨糖醇、甘油醛、赤藓糖、阿拉伯糖、核糖、阿拉伯糖、阿洛糖、阿卓糖、甘露糖、木糖、莱苏糖、古洛糖、半乳糖、塔罗糖、果糖、核酮糖、甘露庚酮糖、景天庚酮糖、蔗糖、赤藓糖醇、蔗糖醇、吡喃葡萄糖、吡喃甘露糖、吡喃塔罗糖、吡喃阿洛糖、吡喃阿卓糖、吡喃艾杜糖、吡喃古洛糖、葡萄糖醇、甘露糖醇、赤藓糖醇、山梨糖醇、阿拉伯糖醇、木糖醇、核糖醇、半乳糖醇、岩藻糖醇、艾杜糖醇、肌醇、季戊四醇、二季戊四醇、庚七醇、葡萄糖酸、甘油酸、木糖酸、半乳糖二酸、抗坏血酸、柠檬酸、葡萄糖酸内酯、甘油酸内酯、木糖酸内酯、葡糖胺、半乳糖胺或它们的混合物。适宜的脂肪酸包括但不限于辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、山嵛酸、木蜡酸、棕榈油酸、亚油酸、油酸、芥酸、这些酸的烷氧基化形式、以及它们的混合物。在一个实施方案中,脂肪酸酯或脂肪酯包含具有11至29个碳的直链或支链烷基基团,并且在另一个实施方案中,包含具有17至21个碳的直链或支链烷基基团。具体示例包括单取代、二取代或三取代的脱水山梨糖醇,诸如SPAN、脱水山梨糖醇硬脂酸酯、或脱水山梨糖醇山嵛酸酯;衍生自棕榈油酸、亚油酸、花生四烯酸、和芥酸的单取代、二取代和三取代的脱水山梨糖醇。聚山梨醇酯,诸如三硬脂酸聚山梨醇酯和单硬脂酸聚山梨醇酯;被烷基基团单取代、二取代或三取代的柠檬酸酯;被烷基基团单取代、二取代或三取代的季戊四醇酯。

[0051] 通过在施用于制品之前,将疏水性化合物与疏水性表面效应剂组合赋予制品优异的特性连同低泛黄和良好耐久性的期望特性。这些组合的共混物在施用其它处理化学物质之前、之后或期间,以在水中或其它溶剂中的分散体的形式施用于制品。

[0052] 特别感兴趣的是向经处理的基底的表面提供排斥特性的可用作疏水性表面效应剂的氟化聚合物。这些氟化聚合物包括含氟化合物或聚合物,其包含一个或多个氟代脂族基团(在本文中被命名为 R_f 基团),其是氟化的、稳定的、惰性的和非极性的,优选地饱和的、一价的、以及既疏油性又疏水性的。 R_f 基团包含至少3个碳原子,优选地3至20个碳原子,更优选地4至12个碳原子,并且最优选地约4至约6个碳原子。 R_f 基团可包含直链或支链或环状氟化亚烷基基团或它们的组合。 R_f 基团的末端部分优选为式 C_nF_{2n+1} 的全氟化脂族基团,其中n为约3至约20。氟化聚合物处理剂的示例为购自The Chemours Company (Wilmington, DE)的CAPSTONE和ZONYL;购自Asahi Glass Company, Ltd. (Tokyo, Japan)的ASAHI GARD;购自

Daikin America, Inc. (Orangeburg, NY) 的 UNIDYNE; 购自 3M Company (St. Paul, MN) 的 SCOTCHGARD; 以及购自 Nanotex (Emeryville, CA) 的 NANO TEX。

[0053] 此类氟化聚合物的示例包括含 R_f 的聚氨酯和聚(甲基)丙烯酸酯。特别优选的是含氟化学物质(甲基)丙烯酸酯单体与可共聚一乙烯基化合物或共轭二烯的共聚物。可共聚一乙烯基化合物包括(甲基)丙烯酸烷基酯、脂族酸的乙烯基酯、苯乙烯和烷基苯乙烯、乙烯基卤化物、亚乙烯基卤化物、烷基酯、乙烯基烷基酮、以及丙烯酰胺。共轭二烯优选为1,3-丁二烯。前述类型中的代表性化合物包括: 甲基、丙基、丁基、2-羟丙基、2-羟乙基、异戊基、2-乙基己基、辛基、癸基、月桂基、十六烷基和十八烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯; 乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、氟乙烯、氯乙烯、溴乙烯、偏二氟乙烯、偏二氯乙烯、庚酸烯丙酯、乙酸烯丙酯、辛酸烯丙酯、己酸烯丙酯、乙烯基甲基酮、乙烯基乙基酮、1,3-丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯、2,3-二氯-1,3-丁二烯、异戊二烯、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、胺封端的(甲基)丙烯酸酯和聚氧(甲基)丙烯酸酯。

[0054] 疏水性非氟化丙烯酸类聚合物包括单乙烯基化合物的共聚物, 单乙烯基化合物包括(甲基)丙烯酸烷基酯、脂族酸的乙烯基酯、苯乙烯和烷基苯乙烯、乙烯基卤化物、亚乙烯基卤化物、烷基酯、乙烯基烷基酮、以及丙烯酰胺。共轭二烯优选为1,3-丁二烯。前述类型中的代表性化合物包括: 甲基、丙基、丁基、2-羟丙基、2-羟乙基、异戊基、2-乙基己基、辛基、癸基、月桂基、十六烷基和十八烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯; 乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、氟乙烯、氯乙烯、溴乙烯、偏二氟乙烯、偏二氯乙烯、庚酸烯丙酯、乙酸烯丙酯、辛酸烯丙酯、己酸烯丙酯、乙烯基甲基酮、乙烯基乙基酮、1,3-丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯、2,3-二氯-1,3-丁二烯、异戊二烯、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、胺封端的(甲基)丙烯酸酯和聚氧(甲基)丙烯酸酯。

[0055] 疏水性非氟化聚氨酯包括例如通过使异氰酸酯化合物与作为醇试剂的上述疏水性化合物反应而合成的聚氨酯。这些化合物描述于US2014/0295724和US2016/0090508中。疏水性非氟化非离子丙烯酸类聚合物包括例如通过聚合或共聚上述疏水性化合物的丙烯酸酯而制备的聚合物。此类化合物描述于US2016/0090686中。

[0056] 通过在室温或环境温度下将非氟化化合物和表面活性试剂充分搅拌, 将其有效地引入涂料组合物中。可采用更复杂的混合, 诸如使用机械摇动器或者提供加热或其它方法。

[0057] 本发明的涂料组合物任选地还包含附加的组分, 诸如用于实现附加表面效应的附加的处理剂或涂饰剂, 或通常与此类试剂或涂饰剂一起使用的添加剂。一种或多种此类处理剂或涂饰剂可与共混的组合物组合并且施用于制品。还可存在通常与此类处理剂或涂饰剂一起使用的其它添加剂, 诸如表面活性剂、pH调节剂、交联剂、润湿剂、以及本领域技术人员已知的其它添加剂。另外, 任选地包括其它增量剂组合物以获得有益效果的组合。

[0058] 在一个方面, 本发明涉及制品, 所述制品包括涂覆有涂料组合物的基底, 其中该涂料组合物包含基于涂料的总固体重量10重量%至100重量%的非氟化化合物混合物, 其中非氟化化合物混合物包含至少一种来自b的化合物以及至少一种来自a、c或d的化合物:

[0059] a) 聚(甲基)丙烯酸的碱金属盐、聚(甲基)丙烯酸共聚物的碱金属盐、聚(甲基)丙烯酸的铵化合物盐、聚(甲基)丙烯酸的胺盐、聚(甲基)丙烯酸共聚物的铵化合物盐、聚(甲

基)丙烯酸共聚物的胺盐、或它们的混合物;

[0060] b) 聚硅氧烷聚醚、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的碱金属盐、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的铵化合物盐、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的胺盐、或它们的混合物;

[0061] c) 水解的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的碱金属盐、水解的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的铵化合物盐、水解的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的胺盐、酯化的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的碱金属盐、酯化的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的铵化合物或胺盐、 α -烯炔/马来酸酐共聚物酰胺酸树脂、 α -烯炔/马来酸酐共聚物酰胺酸树脂的盐、或它们的混合物;或

[0062] d) 多元羧酸钙多价螯合剂或其混合物;并且

[0063] 其中至少一种来自b的化合物由式(I)或式(II)表示,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地为 C_1 - C_8 烷基基团; X 为直链或支链的 C_1 - C_4 亚烷基基团; R^4 独立地为H或 $-C(O)-Y-C(O)O^-M^+$;Y为直链或支链的、饱和或不饱和的 C_1 - C_5 亚烷基基团;M独立地为H、碱金属、 NH_4^+ 、二烷基铵阳离子、或胺阳离子;a和b独立地为1至40的整数,其中a+b为至少2的整数;并且c和d独立地为0至20的整数,其中c+d为至少1的整数; R^5 为H、 C_1 - C_5 烷基基团、或 $-C(O)-Y-C(O)O^-M^+$;并且e为1至40的整数。该实施方案可与前述实施方案中的一者或多者组合。

[0064] 在另一个方面,本发明涉及一种向基底提供表面效应的方法,该方法包括使基底与涂料组合物接触,其中该涂料组合物包含基于涂料的总固体重量10重量%至100重量%的非氟化合物混合物,其中该非氟化合物混合物包含至少一种来自b的化合物和至少一种来自a、c或d的化合物:

[0065] a) 聚(甲基)丙烯酸的碱金属盐、聚(甲基)丙烯酸共聚物的碱金属盐、聚(甲基)丙烯酸的铵化合物盐、聚(甲基)丙烯酸的胺盐、聚(甲基)丙烯酸共聚物的铵化合物盐、聚(甲基)丙烯酸共聚物的胺盐、或它们的混合物;

[0066] b) 聚硅氧烷聚醚、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的碱金属盐、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的铵化合物盐、聚硅氧烷聚醚羧酸酯的胺盐、或它们的混合物;

[0067] c) 水解的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的碱金属盐、水解的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的铵化合物盐、水解的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的胺盐、酯化的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的碱金属盐、酯化的 α -烯炔/马来酸酐共聚物的铵化合物或胺盐、 α -烯炔/马来酸酐共聚物酰胺酸树脂、 α -烯炔/马来酸酐共聚物酰胺酸树脂的盐、或它们的混合物;或

[0068] d) 多元羧酸钙多价螯合剂或其混合物;并且

[0069] 其中至少一种来自b的化合物由式(I)或式(II)表示,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地为 C_1 - C_8 烷基基团; X 为直链或支链的 C_1 - C_4 亚烷基基团; R^4 独立地为H或 $-C(O)-Y-C(O)O^-M^+$;Y为直链或支链的、饱和或不饱和的 C_1 - C_5 亚烷基基团;M独立地为H、碱金属、 NH_4^+ 、二烷基铵阳离子、或胺阳离子;a和b独立地为1至40的整数,其中a+b为至少2的整数;并且c和d独立地为0至20的整数,其中c+d为至少1的整数; R^5 为H、 C_1 - C_5 烷基基团、或 $-C(O)-Y-C(O)O^-M^+$;并且e为1至40的整数。该实施方案可与前述实施方案中的一者或多者组合。

[0070] 在一个方面,基底为多孔硬质表面,诸如无釉混凝土、水泥浆、石材、花岗岩、石灰石、砖、瓦、大理石、水泥浆、水磨石、石膏板、墙壁或天花板、灰浆、雕塑、碑石、木材或复合材料;无孔硬质基底,诸如玻璃、金属或支撑剂颗粒;纤维基底,诸如纤维、纱线、织物、织物共混物、纺织物、非织造材料、纸材、皮革和地毯;或它们的组合。接触步骤可通过以含水溶液、含水分散体、有机溶剂溶液或分散体、或共溶剂溶液或分散体的形式施用非氟化合物来

进行。接触步骤可通过任何常规方法来进行,其包括但不限于吸尽(exhaustion)、发泡、浸轧(flex-nip)、轧制(nip)、轧染(pad)、舐涂辊制(kiss-roll)、辗制(beck)、绞制(skein)、绞涂(winch)、液体注射、溢流淹渍(overflow flood)、刷涂、喷涂、辊涂、浸渍挤压、涂漆、浸渍、浸没、粉末涂敷、翻滚或丝网印刷。

[0071] 在一个实施方案中,制品为纤维基底,包括纤维、纺织物、纸材、非织造物、皮革、织物、织物共混物或它们的组合。所谓“织物”是指天然或合成织物,或它们的共混物,其由纤维构成,诸如棉、人造丝、丝、羊毛、聚酯、聚丙烯、聚烯烃、尼龙、和芳族聚酰胺诸如“NOMEX”和“KEVLAR”。所谓“织物共混物”意指由两种或更多种类型的纤维制成的织物。通常这些共混物是至少一种天然纤维与至少一种合成纤维的组合,但是也可以为两种或更多种天然纤维的共混物或者两种或更多种合成纤维的共混物。

[0072] 施用于纤维基底的本发明的涂料任选地还包含封端的异氰酸酯以促进耐久性,其在共聚之后添加(即,作为共混的异氰酸酯)。合适的封端异氰酸酯的示例为可购自Huntsman Corp(Salt Lake City,UT)的PHOBOL XAN。其他可商购获得的封端异氰酸酯也适用于本文中。加入封端异氰酸酯的所需性取决于共聚物的特定应用。对于大多数当前预想的应用而言,不需要其存在即可获得链之间令人满意的交联或与纤维的结合。当作为共混的异氰酸酯添加时,添加的量为至多约20重量%。当处理合成织物时,可使用润湿剂,诸如购自E.I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington,DE)的ALKANOL 6112。作为另一示例,当处理棉织物或棉混织物时,可使用抗皱树脂,诸如购自Emerald Carolina,LLC(Cahrlotte,NC)的PERMAFRESH EFC。作为另一示例,当处理非织造织物时,可采用蜡增量剂,诸如购自Omnova Solutions Chester,SC的FREEPEL 1225WR。购自Stepan(Northfield,IL)的防静电剂诸如ZELEC KC,或润湿剂诸如己醇也是合适的。通常通过喷雾、浸渍、浸轧或其他熟知方法,将分散体施用于纤维基底上。在例如通过挤压辊将过量的液体去除之后,将经处理的纤维基底干燥,然后通过加热至例如约100℃至约190℃至少30秒,通常约60秒至约240秒来固化。这样的固化可增强拒油性、拒水性和拒垢性以及所述抗拒性的耐久性。虽然这些固化条件是典型的,但是一些商业设备因其特定的设计特征可在这些范围之外操作。

[0073] 在一个实施方案中,接触步骤在洗衣机内部进行。该步骤可通过任何合适的方法实施。例如,使用水以有助于诸如通过洗衣机的洗涤循环或漂洗循环来分配涂料组合物。用于洗涤循环或漂洗循环中的水温可以为任何温度,包括冷的、室温、温的或热的。使添加剂与基底接触的方法包括但不限于,通过倒入洗衣机的洗涤盆中引入涂料组合物,将涂料组合物倒入洗衣机的洗涤剂或处理剂贮存器中,添加包含涂料组合物的可溶性小袋,或将可引入含水液体中并与纤维基底接触的受控涂料组合物加入盆、桶或槽中,诸如当用手洗涤织物时。在一个方面,涂料组合物为洗涤剂组合物的一部分,并且非氟化合物在成品干织物上形成涂饰涂层。

[0074] 在一个实施方案中,将涂料组合物倒入洗衣机的洗涤盆中或者洗涤剂或处理剂贮存器中,并且将所述机器编程以运行洗涤循环或漂洗循环。在一个实施方案中,洗涤盆用水部分地填充,将衣物洗涤处理组合物或衣物洗涤添加剂组合物倒入水中,并且允许水填充洗涤盆。然后任选地添加洗涤剂,将纤维基底加入洗涤盆中,并且使洗衣机运行全洗涤循环或漂洗循环。

[0075] 在一个方面,所述制品为固体支撑剂颗粒。所述固体支撑剂可通过本领域技术人员已知的任何适宜方法来涂覆。使固体支撑剂与液体非氟化合物分散体接触并且通过辊磨机混合5分钟。然后将经表面处理的支撑剂与过量液体分离,并且在100°C下的烘箱中干燥以提供经表面处理的固体支撑剂。待表面处理的支撑剂材料包括但不限于砂、热塑性颗粒、氧化铝颗粒、玻璃泡或玻璃珠颗粒以及粘土颗粒。优选地,支撑剂材料为砂。本发明的经表面处理的支撑剂具有至少100(至多并且包括149微米)的筛目尺寸。

[0076] 在一个方面,所述方法还包括加热部分或完全涂覆的制品的步骤。例如,可施用非氟化剂,并且经处理制品可加热以使疏水剂熔融、流动、干燥或以其他方式固定到制品表面上。在另一个方面,该方法还包括使涂料组合物经受紫外线辐射的步骤。制品表面上的最终涂层将是固化的、持续的、永久性涂层。在另一个方面,所述方法还包括通过干燥、冷却或使其冷却将涂层固化的步骤。液体载体可通过加热或风干来干燥以允许液体载体蒸发,从而留下永久性固体涂层。

[0077] 测试方法和材料

[0078] 除非另外指明,否则所有溶剂和试剂均购自美国密苏里州圣路易斯西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO),并且按供应的原样直接使用。MPEG 750为聚(乙二醇)甲醚750,并且可从Sigma-Aldrich(St. Louis, MO)商购获得。

[0079] DISSOLVINE GL-47-S为L-谷氨酸N,N-二乙酸四钠盐,其可从Akzo-Nobel(Amsterdam, Netherlands)商购获得。

[0080] SILUBE CS-1为PEG-8-聚二甲基硅氧烷琥珀酸酯,SILUBE CS D204为硅氧烷烷基聚醚,并且SILSURF D212-CG为PEG-12聚二甲基硅氧烷,其全部从Siltech(Dacula, GA)商购获得。

[0081] SMA 1000H溶液为1:1的苯乙烯与分子量为 $M_n=2,000\text{Da}$ 和 $M_w=5,500\text{Da}$ 的马来酸酐共聚物的铵盐水溶液;SMA 1000MA为低分子量苯乙烯马来酸酐酰胺酸树脂;SMA 1000HK为苯乙烯马来酸酐共聚物的钾盐水溶液;SMA 1440H溶液为苯乙烯与分子量为 $M_n=2,900\text{Da}$ 和 $M_w=7000\text{Da}$ 的马来酸酐共聚物单酯的水解的铵盐溶液;SMA 1550H为苯乙烯与马来酸酐共聚物单酯的水解溶液;SMA 2000H为2:1的苯乙烯与分子量为 $M_n=2,700\text{Da}$ 和 $M_w=7,500\text{Da}$ 的马来酸酐共聚物的铵盐水溶液;SMA 3000H为3:1的苯乙烯与分子量为 $M_n=2,700\text{Da}$ 和 $M_w=7,500\text{Da}$ 的马来酸酐共聚物的铵盐水溶液;SMA 2625H为苯乙烯与分子量为 $M_n=3,100\text{Da}$ 和 $M_w=9000\text{Da}$ 的马来酸酐共聚物单酯的水解的铵盐溶液;SMA 17352H为苯乙烯与分子量为 $M_n=2,900\text{Da}$ 和 $M_w=7,000\text{Da}$ 的马来酸酐共聚物单酯的水解的铵盐溶液;并且SMA 1000HNa为分子量为 $M_n=2,000\text{Da}$ 和 $M_w=5,500\text{Da}$ 的苯乙烯马来酸酐共聚物的钠盐水溶液,其全部购自TOTAL Cray Valley(Exton, PA)。

[0082] AQUATREAT AR6为分子量为 $M_w=500,000\text{Da}$ 的聚(丙烯酸)聚合物,其购自Akzo-Nobel(Amsterdam, Netherlands)。

[0083] ZELAN 8719购自The Chemours Company(Wilmington, DE)。

[0084] DESMODUR N100为购自Bayer Corporation(Pittsburgh, PA)的异氰酸酯化合物。

[0085] 在本文的实施例中使用了以下测试方法和材料。

[0086] 测试方法

[0087] 测试方法1-织物处理

[0088] 在本研究中处理的织物为100重量%的卡其色全棉斜纹面料,其购自Mount Vernon (Trion,Georgia)。使用常规的浸轧浴(浸渍)方法,用各种乳液聚合物的含水分散体处理织物。用去离子水稀释所制得的浓缩分散体,以实现在该浴中具有60g/L产物的浸轧浴。将织物浸于所述浴中,并且用挤压辊去除过量的液体。湿吸收量在棉基底上为大约70%。“湿吸收量”是基于织物的干重计的施加到织物上的乳液聚合物的浴溶液的重量。将织物在约165℃下固化3分钟,并且在处理和固化后使其“静置”至少15小时。

[0089] 测试方法2-水滴

[0090] 根据TEFLON全球规格和质量控制测试(Global Specifications and Quality Control Tests)信息包中概述的杜邦技术实验室方法,测定所处理基底的拒水性。所述测试测定经处理的基底对于含水液体润湿性的抗性。将不同表面张力的水-醇混合物液滴置于织物上,并且视觉确定表面润湿的程度。该测试提供了耐水渍性的粗略指数。拒水性等级越高,最终基底对水基物质污染的抗性就越好。标准测试液体的组成示于下表1中。对于超过临界值的测试液体,通过从表1中的数目中减去二分之一来确定以0.5递增的等级。

[0091] 表1:标准测试液体

[0092]

拒水性等级编号	组成体积%,异丙醇	组成体积%,蒸馏水
1	2	98
2	5	95
3	10	90
4	20	80
5	30	70
6	40	60
7	50	50
8	60	40
9	70	30
10	80	20
11	90	10
12	100	0

[0093] 测试方法3:拒油性

[0094] 通过修改AATCC标准测试方法第118号,测试经处理的织物样品的拒油性,其如下进行:在测试之前,将用聚合物的含水分散体处理的织物样品在23℃+65%相对湿度下调理最少15小时。然后将以下表2中示出的一系列有机液体逐滴施加到织物样品。从编号最小的测试液体(拒斥等级数1)开始,将一滴(约5mm直径或0.05mL体积)液体放置在间距至少5mm的三个位置的每一个上。观察液滴30秒。如果在这段时间结束时,三滴液体中的两滴的形状仍呈液滴周围没有芯吸的球形,则将三滴的下一最高编号液体置于相邻位置,同样观察30秒。继续该过程直到一种测试液体出现三滴中的两滴未能保持球形至半球形,或者发生润湿或芯吸。

[0095] 织物的拒油性等级是30秒内测试液体三滴中的两滴仍保持没有芯吸的球形至半球形的最高编号的测试液体。对于超过临界值的下一液体,通过从表2中的数目中减去二分之一来确定以0.5递增的等级。评分越高表明拒斥性越大。拒油性测试液体的组成示于表2

中。

[0096] 表2:拒油性测试液体

拒油性等级	测试溶液
1	NUJOL纯化的矿物油
2	21℃下按体积计65/35NUJOL/正十六烷
3	正十六烷
4	正十四烷
5	正十二烷
6	正癸烷

[0098] 测试方法4-喷雾测试

[0099] 根据美国纺织化学家和色彩师协会 (AATCC) TM-22来测定经处理的基底的动态拒水性。参考公布的标准,利用指示没有水渗透或表面粘合性的等级100对样品进行视觉评分。等级90指示轻微的随意粘附或无渗透的润湿;较低的值指示逐渐增大的润湿和渗透。测试方法2,即动态拒水性测试,是拒水性的苛刻和真实的测试。

[0100] 测试方法5-去污性

[0101] 该测试测定织物在家庭洗涤期间去除油渍的能力。

[0102] 经处理的纺织物被置于平坦表面上。使用滴管,将5滴MAZOLA玉米油或矿物油(0.2mL)置于织物上以形成1滴油。用分离油滴的一张玻璃纸将重物(5Ib,2.27kg)置于油滴的顶部上。将重物留在原位60秒。60秒后,移除重物和玻璃纸。然后通过AATCC 1993标准参考洗涤剂WOB12或颗粒状洗涤剂(100g),使用自动洗衣机将纺织物样品洗涤长达12分钟。然后将纺织物干燥长达45分钟至50分钟。然后针对残留污渍将纺织物评价为1至5,1具有剩下的最大残留污渍,而5为没有可见的残留污渍。加号“+”用于指示去污性略好于评级水平,并且减号“-”用于指示去污性略低于评级水平。在下面的实施例中,玉米油的去污性级别用术语“玉米油”表示,而矿物油的去污性级别用术语“矿物油”表示。

[0103] 测试方法6-洗涤耐久性

[0104] 根据国际标准规定的用于纺织物测试的家用洗涤程序来洗涤织物样品。将织物样品加载到前加载式自动洗衣机的水平滚筒中(A型,WASCATOR FOM 71MP-Lab),其具有压仓负载以产生41b的总干燥负载。添加商业洗涤剂(AATCC 1993标准参考洗涤剂WOB),并且使用洗衣机程序ISO6330:2001-4M。在完成洗涤之后,将整个负载置于KENMORE自动烘干机中并在高温下干燥45分钟至50分钟。术语“10HW”指示织物在自动洗衣机中洗涤10次。

[0105] 本发明不受以下实施例的限制。

[0106] 实施例

[0107] 比较例A

[0108] 在不进行任何非氟化化合物处理的情况下,根据上述测试方法测试棉织物。

[0109] 实施例1-2

[0110] 根据表3,在容器中混合SILSURF D212 CG、SILUBE CS-1和DISSOL VINE GL-47-S。添加冰醋酸(60%)以将pH降低至8.5-9.5,并且添加水以将固体调节成19重量%。由1.8重量%的非氟化化合物固体形成200g浸轧浴并且根据上述测试方法测试。

[0111] 表3:实施例1-2的组成(固体重量%)

[0112]

实施例	SILSURF D212 CG	SILUBE CS-1	DISSOL VINE GL-47-S
1	51	0	49
2	0	51	49

[0113] 表4: 实施例1-2在棉上的性能

[0114]

	实施例	A	1	2
水滴	初始	0	0	0

[0115]

	10HW 之后	0	0	0
喷洒等级	初始	25	25+	25+
	10HW 之后	0	0	0
去污性玉米油	初始	3.5+	3.5	3.5
	10HW 之后	3.5-	3	3.5
去污性矿物油	初始	3	3	3
	10HW 之后	3	3	3.5

[0116] 实施例3-6

[0117] 根据表5, 在容器中将SILSURF D212 CG、SILUBE CS-1、DISSOLVINE GL-47-S、SMA 1000H和SMA 1000HNa混合。pH测试为8.5-9.5, 并且添加水以将固体调节至25重量%。由1.8重量%的非氟化合物固体形成200g浸轧浴并且根据上述测试方法测试。

[0118] 表5: 实施例3-6的组成 (固体重量%)

[0119]

实施例	SILSURF D212 CG	SILUBE CS-1	DISSOLVINE GL-47-S	SMA 1000H	SMA 1000HNa
3	32.75	0	30.57	36.68	0
4	0	32.75	30.57	36.68	0
5	32.75	0	30.57	0	36.68
6	0	32.75	30.57	0	36.68

[0120] 表6: 实施例3-6在棉上的性能

[0121]

	实施例	3	4	5	6
水滴	初始	0	0	0	0
	10HW 之后	0	0	0	0
喷洒等级	初始	25	25	25	25
	10HW 之后	0	0	0	0
去污性玉米油	初始	3.5+	3.5+	3	3.5
	10HW 之后	4	4	3	3.5
去污性矿物油	初始	3	3.5	3	3
	10HW 之后	3.5	3.5	3	3.5

[0122] 实施例7-10

[0123] 根据表7, 在容器中将SILSURF D212 CG、SILUBE CS-1、SMA 1000H和SMA 1000HNa

混合。pH测试为8.5-9.5,并且添加水以将固体调节至25重量%。由1.8重量%的非氟化合物固体形成200g浸轧浴并且根据上述测试方法测试。

[0124] 表7:实施例7-10的组成(固体重量%)

实施例	SILSURF D212 CG	SILUBE CS-1	SMA 1000H	SMA 1000HNa
7	32.71	0	67.29	0
8	0	32.71	67.29	0
9	32.71	0	0	67.29
10	0	32.71	0	67.29

[0126] 表8:实施例7-10在棉上的性能

	实施例	7	8	9	10
水滴	初始	0	0	0	0
	10HW 之后	0	0	0	0
喷洒等级	初始	25	25+	25	25
	10HW 之后	0	0	0	0
去污性玉米油	初始	4	4	3	3
	10HW 之后	3.5	4.5	4	4
去污性矿物油	初始	3.5	3	3	3
	10HW 之后	3.5	3	3	3

[0128] 实施例11-15

[0129] 根据表9,在容器中将SILSURF D212 CG、SILUBE CS-1、AQUATREAT AR6、SMA 1000H和SMA 1000HNa混合。pH测试为8.5-9.5,并且添加水以将固体调节至15重量%(实施例11-12)、11.1重量%(实施例13)、12.2重量%(实施例14)或11.8重量%(实施例15)。由1.8重量%的非氟化合物固体形成200g浸轧浴并且根据上述测试方法测试。

[0130] 表9:实施例11-15的组成(固体重量%)

实施例	SILSURF D212 CG	SILUBE CS-1	AQUATREAT AR6	SMA 1000HNa
11	0	0	45.99	54.01
12	23.53	0	22.35	54.12
13	0	23.53	22.35	54.12
14	17.73	0	45.39	36.88
15	0	17.73	45.39	36.88

[0132] 表10:实施例11-15在棉上的性能

	实施例	11	12	13	14	15
水滴	初始	0	0	0	0	0
	10HW 之后	0	0	0	0	0
喷洒等级	初始	25+	25+	25+	25+	25+
	10HW 之后	0	0	0	0	0
去污性玉米油	初始	3	3.5	3	3	3
	10HW 之后	3	3.5	4	4.5	4
去污性矿物油	初始	3-	3	3	3	3
	10HW 之后	3-	3	3.5	3	3

[0134] 比较例B

[0135] 形成60g/L, 30%固体的SILUBE CS-1的200g浸轧浴, 并根据上述测试方法进行测试。

[0136] 比较例C

[0137] 重复比较例B, 使用SILSURF D212-CG代替SILUBE CS-1。

[0138] 表11: 比较例B和比较例C在棉上的性能

	实施例	B	C
水滴	初始	25	-25
	10HW 之后	25	0
喷洒等级	初始	0	0
	10HW 之后	0	0

去污性玉米油	初始	2.5	3
	10HW 之后	3.5	3
去污性矿物油	初始	3	3
	10HW 之后	3.5	3

[0141] 制剂1

[0142] 合成去污组合物。在装配有顶置式搅拌器、热电偶和冷凝器的4颈圆底烧瓶中, 添加DESMODUR N100 (135g)、MPEG 750 (378g)、碳酸钠 (3.1g) 和催化剂。将混合物加热至80°C。1小时后, 添加三硬脂酸脱水山梨糖醇酯 (161g) 并加热至95°C直至不存在活性异氰酸酯。将水 (2357g) 和乙酸 (4.4g) 添加到烧杯中并且搅拌以形成溶液。将溶液加热至65°C。对混合物浸渍共混并在6000psi下均化。所得聚氨酯分散体在冷却和过滤后为20.54%固体。

[0143] 实施例16-29和比较例D-J

[0144] 根据表12, 以30:70的固体重量比将SILUBE CS-1和SMA化合物混合。用氢氧化铵将pH调节至8-9。将一些混合物以50:50的固体重量比与得自制剂1的去污性化合物共混。形成60g/L, 20%固体混合物的200g浸轧浴, 并根据上述测试方法进行测试。

[0145] 表12: 实施例16-29和比较例D-J的组成 (固体重量%)

实施例	SMA 化合物	增加的去污性
D	不具有 SILUBE CS-1 的 SMA 1000MA	否
16	SMA 1000MA	否
17	SMA 1000MA	是
E	不具有 SILUBE CS-1 的 SMA 1440H	否
[0146] 18	SMA 1440H	否
19	SMA 1440H	是
F	不具有 SILUBE CS-1 的 SMA 1550H	否
20	SMA 1550H	否
21	SMA 1550H	是
G	不具有 SILUBE CS-1 的 SMA 2000H	否

22	SMA 2000H	否
23	SMA 2000H	是
H	不具有 SILUBE CS-1 的 SMA 2625H	否
24	SMA 2625H	否
25	SMA 2625H	是
[0147] I	不具有 SILUBE CS-1 的 SMA 3000H	否
26	SMA 3000H	否
27	SMA 3000H	是
J	不具有 SILUBE CS-1 的 SMA 17352H	否
28	SMA 17352H	否
29	SMA 17352H	是

[0148] 表13: 实施例16-29和比较例D-J在棉上的性能

实施例	初始喷洒等级	初始去污性玉米油	初始去污性矿物油
D	0	3.5	3
16	0	3.5	3
17	0	3.5	2.5
E	70	2.5	2
18	0	3.5	3
19	0	3.5	3
F	50	3	2.5
20	0	3.5	3
21	0	4	3.5
G	70	1.5	1
22	0	3	3
23	0	3.5	3

H	80	2	1.5
24	0	3	2.5
25	0	3	3
I	80	2	1.5
26	0	3	2.5
27	0	3	3
J	80	2	1.5
28	0	3	2.5
29	0	3.5	3

[0150] 实施例30-43和比较例K

[0151] 根据表14中的固体重量比,将SMA 1000H和硅氧烷化合物混合。用氢氧化铵将pH调节至8-9。以根据表14的固体重量比将一些混合物与得自制剂1的去污性化合物共混。形成60g/L、30%固体混合物的200g浸轧浴,并根据上述测试方法进行测试。

[0152] 表14:实施例30-43和比较例K的组成(固体重量%)

实施例	硅氧烷化合物	SMA与硅氧烷化合物的比率	增加的去污性	混合物与去污性化合物的比率
30	SILUBE CS-1	50:50	否	N/A
31	SILUBE CS-1	50:50	是	50:50
32	SILUBE CS-1	50:50	是	25:75
33	SILUBE CS-1	67:33	否	N/A
34	SILUBE CS-1	67:33	是	50:50
35	SILUBE CS-1	67:33	是	25:75
[0153] 36	SILUBE CS D204	50:50	否	N/A
37	SILUBE CS D204	50:50	是	50:50
38	SILUBE CS D204	50:50	是	25:75
39	SILUBE CS D204	67:33	否	N/A
40	SILUBE CS D204	67:33	是	50:50
41	SILUBE CS D204	67:33	是	25:75
42	SILUBE CS-1	75:25	否	N/A
43	SILUBE CS-1	85:15	否	N/A
K	无	100:0	否	N/A

[0154] 表15:实施例30-43和比较例K的性能

	喷洒等级		水滴		去污性玉米油		去污性矿物油		
	初始	10HW 之后	初始	10HW 之后	初始	10HW 之后	初始	10HW 之后	
[0155]	30	0	0	25	25	4	4	4	3.5+
	31	0	0	-25	-25	4	4	3.5	3.5
	32	0	0	25	-50	4	4	3.5	3.5
	33	0	0	25+	25	4	3.5	3.5	3.5
	34	0	0	25+	25	4	5	3	3
	35	0	0	25+	-50	4	3.5	3	3
	36	0	0	25+	-25	4	4	4	3.5
	37	0	0	25	25	3.5	4	3.5	3.5
	38	0	0	25	25	4.5	5	3	4
[0156]	39	0	0	25	25	4	3.5	4	3
	40	0	0	25+	25	4.5	4.5	3.5	4
	41	0	0	50	50	4	4	3	3
	42	0	0	25	-25	4	4	3.5	3
	43	0	0	25	25	2.5	3.5	2.5	3.5
	K	0	0	25+	0	1.5	3	1.5	2

[0157] 实施例44

[0158] 将SILSURF D212 (159.3g)、水 (38g) 和SMA 1000H (802.7g) 在室温下搅拌1小时。将SILSURF D212/SMA 1000H混合物与STRODEX PK-0VOC组合并且以66:33的固体重量比混合在一起。形成60g/L、30%固体混合物的200g浸轧浴,并根据上述测试方法进行测试。

[0159] 实施例45

[0160] 以33:33:33的固体重量比,将ZELAN 8719、SILSURF D212-CG和SMA 1000H混合在一起。形成60g/L、30%固体混合物的200g浸轧浴,并根据上述测试方法进行测试。

[0161] 比较例L

[0162] 使用100%ZELAN 8719重复实施例45。

[0163] 实施例46

[0164] 以35:65的固体重量比,将SILSURF D212-CG和SMA 1000HK混合在一起。形成60g/L、30%固体混合物的200g浸轧浴,并根据上述测试方法进行测试。

[0165] 比较例M

[0166] 使用100%SMA 1000HK重复实施例46。

[0167] 表16:实施例44-46和比较例L-M的性能

	喷洒等级		水滴		去污性玉米油		去污性矿物油		
	初始	10HW 之后	初始	10HW 之后	初始	10HW 之后	初始	10HW 之后	
[0168]	44	0	0	25	0	4	4	3	2.5
	45	0	0	25	25	3.5	4	3	3
	L	0	0	50	55	3	2	2.5	2
	46	0	0	0	0	3	3	2.5	2.5
[0169]	M	0	0	0	0	2.5	3.5	2	3