

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680013944.6

[51] Int. Cl.

C08F 8/32 (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

D06M 15/295 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 4 月 23 日

[11] 公开号 CN 101166768A

[22] 申请日 2006.4.24

[21] 申请号 200680013944.6

[30] 优先权

[32] 2005.4.27 [33] US [31] 11/115,533

[86] 国际申请 PCT/US2006/015426 2006.4.24

[87] 国际公布 WO2006/116279 英 2006.11.2

[85] 进入国家阶段日期 2007.10.25

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 S·E·雅各布森 P·M·墨菲

M·R·朗利

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 范 赤

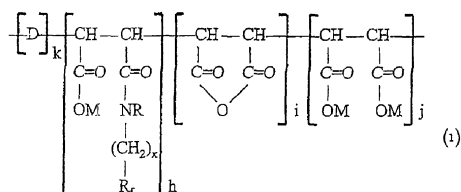
权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

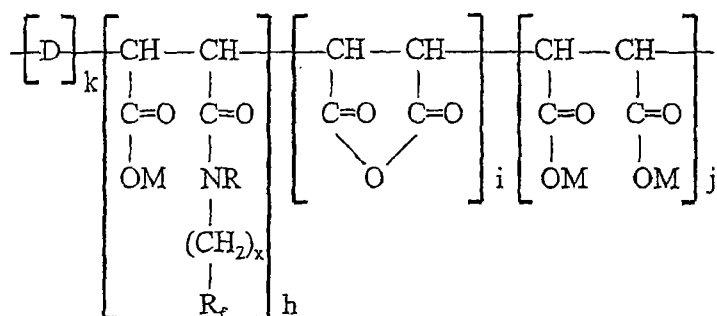
全氟酰胺化和水解的马来酸酐共聚物

[57] 摘要

披露了一种提供给基材防染色性和防污染性的组合物，其包含式(1)的共聚物，其中 D 是至少一种选自芳基烯烃、乙烯基醚、烯丙基醚、 α -烯烃和二烯烃的乙烯基单体；各个 M 独立地是 H、 NH_4 、Ca、Mg、Al 或 I 族金属；R 是 H、 $\text{C}_1 - \text{C}_{16}$ 烷基，或芳烷基； R_f 是任选地被至少一个氧原子间断的全氟化直链或支化的 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ 脂族基团，或其混合物；x 为 1 - 约 10，或其混合物；k 和 h 各自独立地为正整数；i 和 j 各自独立地为 0 或正整数，条件是 i 和 j 不同时为 0；k 与 $(h + i + j)$ 的摩尔比为约 3 : 1 - 约 1 : 3，并且 h 与 $(i + j)$ 的摩尔比为约 1 : 99 - 约 22 : 78。



1. 一种包含式 1 的单体的共聚物



式 1

其中

D 是至少一种选自芳基烯烃、乙烯基醚、烯丙基醚、 α -烯烃和二烯烃的乙烯基单体；

各个 M 独立地是 H、NH₄、Ca、Mg、Al 或 I 族金属；

R 是 H、C₁-C₁₆ 烷基，或芳烷基；

R_f 是任选地被至少一个氧原子间断的全氟化直链或支化的 C₂-C₂₀ 脂族基团，或其混合物；

x 为 1 - 约 10，或其混合物；

k 和 h 各自独立地为正整数；

i 和 j 各自独立地为 0 或正整数，条件是 i 和 j 不同时为 0；

k 与 (h+i+j) 的摩尔比为约 3: 1 - 约 1: 3，并且 h 与 (i+j) 的摩尔比为约 1: 99 - 约 22: 78。

2. 权利要求 1 的组合物，其中 R_f 是具有式 F(CF₂CF)_n 的全氟烷基，其中 n 为 1 - 约 10，或其混合物。

3. 权利要求 1 的组合物，其中 D 是苯乙烯、丁基乙烯基醚、苯基烯丙基醚、1-辛烯或 1,3-丁二烯，并且其中 M 是 H、Na 或 K，或者其中一个 M 是 H 并且另一些是 Na 或 K。

4. 权利要求 1 的组合物，其进一步包含表面活性剂、防染色剂、防污染剂、防水剂、防油剂、抗静电剂、抗菌剂、软化剂、抗氧剂、耐光剂、色牢剂或水。

5. 权利要求 1 的组合物，其通过将马来酸酐共聚物与 N-(全氟烷基烷基)胺接触而制备，其中该 N-(全氟烷基烷基)胺具有式 2



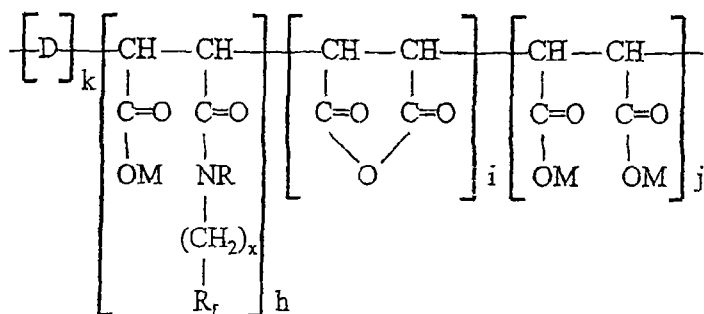
其中

R_f 是具有式 $F(CF_2CF)_n$ 的全氟烷基, 其中 n 为 1 - 约 10, 或其混合物, 并且

x 为 1 - 约 10。

6. 权利要求 1 的组合物, 其中 h 与 $(i+j)$ 的摩尔比为约 5: 95 - 约 20: 80 并且其中分子量为至少 800。

7. 一种提供给基材防染色性和防污染性的方法, 其包括在单个步骤中将式 1 的组合物涂覆在所述基材上



式 1

其中

D 是至少一种选自芳基烯烃、乙烯基醚、烯丙基醚、 α -烯烃和二烯烃的乙烯基单体;

各个 M 独立地是 H 、 NH_4 、 Ca 、 Mg 、 Al 或 I 族金属;

R 是 H 、 C_1 - C_{16} 烷基, 或芳烷基;

R_f 是任选地被至少一个氧原子间断的全氟化直链或支化的 C_2 - C_{20} 脂族基团, 或其混合物;

x 为 1 - 约 10, 或其混合物;

k 和 h 各自独立地为正整数;

i 和 j 各自独立地为正整数, 或者 i 为 0 并且 j 为正整数;

使得 k 与 $(h+i+j)$ 的摩尔比为约 3: 1 - 约 1: 3, 并且 h 与 $(i+j)$ 的摩尔比为约 1: 99 - 约 22: 78。

8. 权利要求 7 的方法, 其中将该组合物以基材的重量计约为 100ppm - 约 1000ppm 涂覆在纤维质基材上。

9. 权利要求 7 的方法, 其中在组合物涂覆之后将基材加热。

10. 权利要求 7 的方法，其中在以下物质的存在下涂覆组合物：表面活性剂、防染色剂、防污染剂、防水剂、防油剂、抗静电剂、抗菌剂、软化剂、抗氧剂、耐光剂、色牢剂或水。

11. 其上涂覆有权利要求 1 或 6 的组合物的基材。

全氟酰胺化和水解的马来酸酐共聚物

发明背景

聚酰胺、丝绸和羊毛纤维容易受到污染 (soiling) 和染色 (staining)。目前使用的用于尼龙地毯的防污染剂中的许多是基于衍生自全氟烷基乙醇的聚合物。尽管这些氟代化学防污染剂有效地保护纤维免于污染, 但它们极少提供对由酸性染料造成的染色的保护。磺化芳族缩合物对聚酰胺和羊毛纤维对酸性染料的清洗或洗涤提供了防污染性和耐久性, 但它们具有随着时间变黄并且加速污染的趋势。这些防污染剂通常由含水介质提供。通常使用表面活性剂以有助于在低 pH 下将防污染剂分散或溶解。明显不同的防染色剂和防污染剂的共同使用可能造成问题, 例如性能的不相容和缺陷。由于在低的 pH 值下防污染剂和防染色剂在溶液中的该不相容性, 因此它们的共同使用通常不可行。

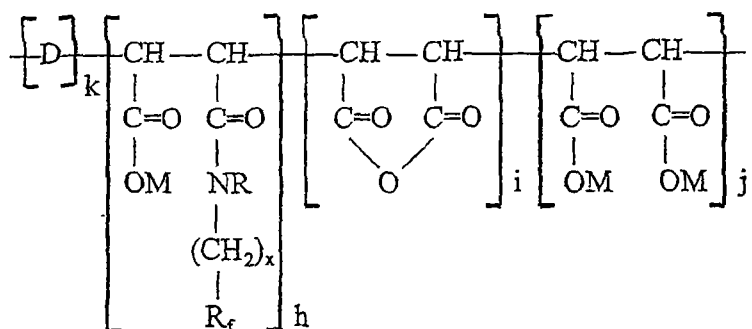
尽管已经提高了防染色组合物的性能, 但没有一种商业的防染色剂提供了可接受的对污染的保护。因此污染的改进仍然需要在单独步骤中用氟化化学物质基的化合物处理。

尽管对于单个组合物而言已经陈述了防染色性和防污染性, 但这些通常不能提供所希望程度的防染色性和防污染性。没有一种提供了优良的防污染性和防染色性。May 在美国专利 5,408,010 中披露了将末端不饱和的链烯基胺或链烯基醇 (例如烯丙基胺或烯丙基醇) 与马来酸酐共聚物反应, 并且将所得的聚合物酰胺或聚酯与 1-碘代全氟链烷烃反应。所得产品的脱氢碘化提供了其中全氟烷基通过不饱和链烯基与酰胺相连的聚合物。May 没有教导防污染性。

希望提供一种在单个步骤的应用工艺中提供优良的防染色性和防污染性的单一组合物。本发明提供了这类组合物和它们的应用方法。

发明概述

本发明包括一种包含式 1 单体的共聚物的组合物



式 1

其中

D 是至少一种选自芳基烯烃、乙烯基醚、烯丙基醚、 α -烯烃和二烯烃的乙烯基单体，

各个 M 独立地是 H、NH₄、Ca、Mg、Al 或 I 族金属，

R 是 H、C₁-C₁₆ 烷基，或芳烷基，

R_f 是任选地被至少一个氧原子间断的全氟化直链或支化的 C₂-C₂₀ 脂族基团，或其混合物，

x 为 1 - 约 10，或其混合物，

k 和 h 各自独立地为正整数，

i 和 j 各自独立地为 0 或正整数，条件是 i 和 j 不同时为 0，

k 与 (h+i+j) 的摩尔比为约 3: 1 - 约 1: 3，并且 h 与 (i+j) 的摩尔比为约 1: 99 - 约 22: 78。

本发明进一步包括一种提供给基材防染色性和防污染性的方法，其包括在单个步骤中将如上所述的式 1 组合物涂覆在所述基材上，其中 i 和 j 各自为正整数，或者其中 i 为 0 并且 j 为正整数。

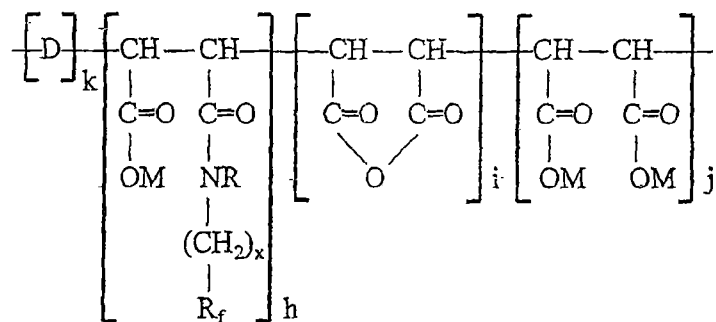
本发明进一步包括一种其上涂覆有如上所述的式 1 组合物的基材，其中 i 和 j 各自为正整数，或者其中 i 为 0 并且 j 为正整数。

发明详述

在本文中，商品名以大写字母表示。

本文中使用的术语“份每百万”或“ppm”是指微克/克。

本发明包括一种包含式 1 单体的全氟烷基烷基酰胺化共聚物。



式 1

其中

D 是至少一种选自芳基烯烃、乙烯基醚、烯丙基醚、 α -烯烃和二烯烃的乙烯基单体；

各个 M 独立地是 H、 NH_4 、Ca、Mg、Al 或 I 族金属；

R 是 H、 C_1 - C_{10} 烷基，或芳烷基例如苄基；

X 是 1 至约 10 或其混合物，优选是约 2-约 3；

R_f 是任选地被至少一个氧原子间断的全氟化直链或支化的 C_2 - C_{20} 脂族基团，或其混合物；

k 和 h 各自独立地为正整数；

i 和 j 各自独立地为 0 或正整数，条件是 i 和 j 不同时为 0；

k 与 $(h+i+j)$ 的摩尔比为约 3: 1 - 约 1: 3；

并且 h 与 $(i+j)$ 的摩尔比为约 1: 99 - 约 22: 78。

式 1 是共聚物的示意图并且表示单体而不是单体在链中的顺序。

h 与 $(i+j)$ 的比例为约 1: 99 - 约 22: 78，优选约 5: 95 - 约 20: 80，更优选约 10: 90 - 约 20: 80。存在的 N-(全氟烷基乙基)胺的摩尔量为约 1% - 约 22%，优选约 5% - 约 20%，更优选约 10% - 约 20%/mol 马来酸基团。“马来酸基团”包括在任何与胺的反应之前初始聚合物中的所有原始马来酸酐；即 $(h+i+j)$ 。

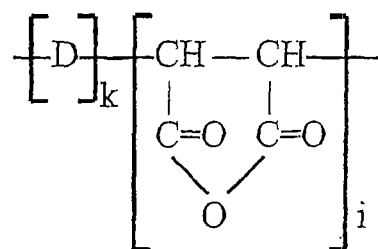
总和 $(h+k+i+j)$ 足以提供至少 800，优选至少 1000，并且更优选至少 4000 的共聚物分子量。式 1 是马来酸酐共聚物防污染性前体与至少一种 N-(全氟烷基烷基)胺的反应产物。一般而言，酰胺化反应不完全，因此 $(i+j)$ 大于 0。

对于式 1 而言，基团 M 独立地为 H、I 族金属、铵、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 或其他阳离子。优选地 M 为 H 或 I 族金属，优选 Na 或 K。在水解的式 1 中对于出现 j 次的单体而言，更优选一个 M 是 H 并且另一个是

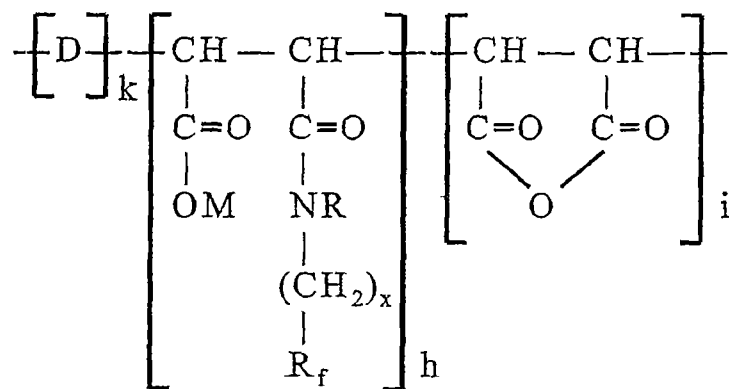
Na 或 K。M 与 H 的比例将取决于水解介质和 pH 而变化。优选用于本发明和用于涂覆基材的是至少 75% 并且优选至少 95% 水解的式 1 共聚物。

对于式 1 的基团 D 而言, 芳基烯烃的优选例子是苯乙烯。烯丙基醚或乙烯基醚的优选例子是 C₄-C₁₂ 烷基乙烯基醚或芳基乙烯基醚。一种更优选的乙烯基醚是丁基乙烯基醚。更优选的烯丙基醚是苯基烯丙基醚。 α -烯烃的优选例子是 1-辛烯、二烯烃的优选例子是 1,3-丁二烯。

式 1 共聚物通过依次将马来酸酐共聚物起始原料



与至少一种 N-(全氟烷基烷基)胺反应随后水解而制备。与胺的初始反应得到以下中间体



该中间体的水解得到式 1。

可用于制备式 1 的共聚物的马来酸酐共聚物起始原料是至少一种乙烯基单体和马来酸酐的共聚物, 并且被本领域那些技术人员所公知。这些马来酸酐共聚物具有 h 和 j 等于 0 的式 1 的通式结构。这类共聚物的例子以及它们的制备方法例如被 Fitzgerald 等在美国专利 4,883,839 中和 Pechhold 在美国专利 5,346,726 和 5,707,708 中描述。用于它们的制备的其他方法包括在高压釜中在高压条件下不含溶剂的微波加热反应, 和通过熔体挤出。

可用于制备式 1 共聚物的 N-(全氟烷基烷基)胺具有式 2 的结构:



其中

R_f 、 x 和 R 如上面式 1 的定义。

可用于本发明的实践中的 N-(全氟烷基乙基)胺通过本领域那些技术人员公知的常规方法制备。例如，通过在四丁基溴化铵的存在下使全氟烷基乙基碘化物与叠氮化钠反应以形成全氟烷基乙基叠氮化物，随后在惰性溶剂中催化氢化以得到 N-(全氟烷基乙基)胺而制备 N-(全氟烷基乙基)胺。例如，N-(全氟己基乙基)胺由全氟己基乙基碘化物制备。

作为选择，通过从全氟烷基乙基碘化物中消除碘化氢以得到全氟烷基乙烯，随后加入 HCN 以形成全氟烷基丙腈而制备 N-(全氟烷基丙基)胺。该腈的催化氢化得到 N-(全氟烷基丙基)胺。适用于制备 N-(全氟烷基丙基)胺的各种全氟烷基丙基碘化物也可从 Fluorous Technologies Inc., Pittsburgh, PA 获得。N-(全氟己基甲基)胺可从 Fluorochem Ltd, Old Glossop, UK 获得。该 N-(全氟烷基烷基)胺优选是式 2 的同系物的混合物。

通过使马来酸酐共聚物例如 1-辛烯/马来酸酐共聚物溶液与至少一种式 2 结构的 N-(全氟烷基烷基)胺反应而制备本发明的式 1 的全氟烷基烷基酰胺化共聚物。优选的 N-(全氟烷基烷基)胺是具有结构 $R_fCH_2CH_2NH_2$ 的 N-(全氟烷基乙基)胺，其中 R_f 是 $F(CF_2CF_2)_n-$ ， n 为 1 - 10 并且优选 2 - 8。优选 N-(全氟烷基乙基)胺的混合物。特别优选由具有表 1 中所示组成的全氟烷基乙基碘化物混合物制备的混合物。

表 1

全氟烷基乙基碘化物	以重量计的组成			
	混合物1	混合物2	混合物3	混合物4
$\text{F}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$	0.3	0.7	0.4	--
$\text{F}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$	56.1	44.9	31.0	1.8
$\text{F}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$	33.4	29.3	30.4	49.6
$\text{F}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$	7.1	13.3	18.3	28.0
$\text{F}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$	1.0	4.7	9.4	11.5
$\text{F}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_7-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$	0.1	1.5	3.9	3.3
$\text{F}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_8-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$	--	0.4	1.5	1.0
$\text{F}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_9-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$	--	0.0	0.5	0.2
平均MW	408	422	468	507

合适的溶剂是对反应条件惰性的有机溶剂例如酮。基于沸点和容易随后除去，甲基异丁酮（MIBK）是优选的溶剂。使用的N-(全氟烷基乙基)胺的摩尔量为约1% - 约99%，优选约1% - 约80%，更优选约5% - 约30%，并且更优选约10% - 约20%/每mol酐基团。反应在约25℃ - 约120℃的温度下进行直到N-(全氟烷基乙基)胺含量不再被气相色谱检测到。在一个典型例子中，将MIBK用作溶剂并且90℃和4小时的组合足以完成反应。然后用稍微过量的含水碱溶液例如10%含水氢氧化钠溶液处理反应物质。当通过在约400mmHg（约50kPa）和80℃下蒸馏时，MIBK作为MIBK/水共沸物被除去。调节最终的水溶液以得到含有约20% - 约35%固体并且氟含量约0.1% - 约2.0%的溶液。

全氟烷基烷基酰胺化共聚物中间体的完全水解得到其中i为0的水解的防污染性和防染色性式1共聚物。其中i为0并且j为正整数的式1在本文中被称为“水解的式1”。

全氟烷基烷基酰胺化共聚物中间体的部分水解得到其中i和j各自独立地为正整数的部分水解的防污染性和防染色性式1共聚物。其中i和j各自独立地为正整数的式1在本文中被称为“部分水解的式1”。

其中j为0的式1在本文中被称为“未水解的式1”。对于水解的式1和部分水解的式1，j不可以为0。

水解的式1或部分水解的式1是本发明的被涂覆在基材上以提供优

良防染色性和防污染性的组合物。

本发明的式 1 组合物作为于水中的分散液或溶液制备，因为水溶解度取决于氟含量和 pH。当氟含量增加时，水溶解度降低。较低的 pH 值例如小于 4 的 pH 也降低了水溶解度。对于分散液或溶液而言，涂覆方法是相同的。

可以将常规添加剂加入到本发明的式 1 组合物的分散液或溶液中，例如以下物质的至少一种：防染色剂和防污染剂、防水剂和防油剂、抗静电剂和抗菌剂、阴离子和非离子表面活性剂、软化剂、抗氧化剂、耐光剂和色牢剂，以及水。

本发明进一步包括一种提供给基材防污染性和防染色性的方法，其包括将如上所述的水解的式 1 或部分水解的式 1 组合物涂覆在基材上。水解的式 1 与其中 i 为 0 并且 j 为正整数的式 1 相当，部分水解的式 1 与其中 i 和 j 各自独立地为正整数的式 1 相当。本发明的分散液或溶液被常规地涂覆在基材上。合适的基材包括纤维质基材和硬面基材。

纤维质基材的涂覆方法包括喷射、泡沫、伸缩夹、衬垫、润湿辊、绞盘染槽、套箍和绞盘。所有这些涂覆方法任选地采用热和在干蒸汽到饱和蒸汽（100%相对湿度）的湿度而使用。在本发明的选择性实施方案中，采用夹子（浸渍和挤压）、液体注射、溢流和本领域那些技术人员公知的其他涂覆方法。对于涂覆在地毯基材上而言，“吸湿量”是基于地毯的干重涂覆在预先润湿的地毯上的本发明分散液或溶液的数量。低吸湿量溶液体系可与低吸湿量喷射或起泡体系互换，高吸湿量溶液体系可与其他高吸湿量体系例如伸缩夹体系、泡沫、衬垫或溢流互换。采用的方法决定了合适的吸湿量和由地毯的一侧（喷射和泡沫涂覆）还是两侧（伸缩夹和衬垫）进行涂覆。下表 2 提供了用于涂覆地毯基材的典型工艺规格。

表 2

涂覆	典型的吸湿量范围 (%)	优选的吸湿量范围 (%)
防染色剂		
伸缩夹	150 - 350	200 - 300
溢流	100 - 500	200 - 300
泡沫	20 - 200	50 - 150
衬垫	100 - 500	200 - 300
喷射	20 - 200	50 - 150
含氟化学物质防污染剂		
泡沫	5 - 50	10 - 15
喷射	5 - 50	10 - 15

喷射、泡沫、伸缩夹、溢流和衬垫涂覆的许多条件变化是本领域那些技术人员公知的并且前述条件作为例子提供并且不意在是唯一的。

典型的涂覆使用含有约 8.6%固体和氟含量约 0.34%的本发明的分散液或溶液。将本发明的分散液或溶液以约 20% - 约 60%的吸湿量涂覆在预先润湿的地毯上，在约 150°F - 约 180°F (66°C - 82°C) 下干燥并且优选在约 250°F - 约 300°F (121°C - 149°C) 下固化。作为选择，可以将处理的地毯空气干燥，但这并不优选。为了将地毯预先润湿，将地毯浸入水中并且将过量的水吸出。“吸湿量”是基于地毯的干重涂覆在预先润湿的地毯上的本发明分散液或溶液的数量。在干燥之后，基于干燥的地毯的重量，处理的地毯优选含有约 100ppm - 约 1000ppm 氟 (约 100 - 约 1000 微克/g 氟)。

为了将本发明的分散液或溶液涂覆在硬面上，本发明的分散液或溶液可以任选地进一步包含至多 10wt%但优选不超过 3wt%的一种或多种水混溶的有机溶剂例如醇、酮和酯以提高乳液的渗透性、干燥性和稳定性。例子包括乙醇、甲基异丁酮和乳酸异丙酯。出于健康、安全、污染和生态因素，优选将混合物中的有机溶剂保持在最小值。

将分散液或溶液稀释直到基于分散液或溶液的重量计，分散液或溶液中总的氟百分比为约 0.25 - 约 7.5wt%，优选约 1 - 约 6.8wt%，最优选约 2.5 - 约 6.5wt%。

在如上所述的含有全部氟的涂覆浓度下，通过常规的方式包括但不限于刷涂、喷涂、辊涂、刮刀涂覆、擦涂、浸涂和浸渍技术将本发明的

组合物涂覆在基材表面上。优选地，在第一次涂覆之后是采用湿对湿技术的至少一个另外的涂层。更多孔的基材可能需要随后的另外涂层。该湿对湿方法包括涂覆使其浸入基材但不干燥的第一涂层（例如约 10 - 30 分钟）并且然后涂覆第二涂层。任意的随后涂层采用与描述用于第二涂层的相同技术涂覆。然后在环境条件下使基材表面干燥或者如果需要可以通过热空气加速干燥。湿对湿涂覆方法提供了使更多保护涂层分布或构建在基材表面上的方式。湿对湿涂覆是优选的，因为如果使前一涂层干燥，则其会排斥随后的涂层。对于多孔基材而言，涂层将使基材表面饱和。

本发明进一步包括其上涂覆有如上定义的水解的式 1 或部分水解的式 1 组合物的基材。水解的式 1 与其中 i 为 0 并且 j 为正整数的式 1 相当，部分水解的式 1 是其中 i 和 j 各自独立地为正整数的式 1。适用于本文中的基材包括纤维质基材和硬面基材。合适的纤维质基材包括纤维、织物、纺织品、地毯和皮革。这些基材是天然或合成的或者其共混物。天然纤维包括羊毛、棉、黄麻、剑麻、海草、椰皮纤维和其共混物。合成纤维包括聚酰胺、聚芳纶、聚酯、聚烯烃、丙烯酸和其共混物。

在另一个实施方案中，本发明的分散液或溶液可用于处理硬面基材，包括多孔矿物表面例如石头、砖石、混凝土、无釉砖、砖块、多孔粘土和各种具有表面孔隙度的其它基材。这类基材的特定例子包括无釉混凝土、砖块、瓷砖、石头（包括花岗岩和石灰石）、水泥浆、灰浆、大理石、石灰石、雕塑、纪念碑、木质复合材料例如水磨石，以及墙壁和天花板，包括用石膏板制造的那些。这些用于构造建筑、道路、停机坪、车道、地板、壁炉、壁炉地面、柜台顶面和用于内部和外部应用的其他装饰物。

本发明的处理的基材具有优良的防染色性和防污染性。这些性能通过本发明的水解的式 1 或部分水解的式 1 组合物的单个步骤涂覆而获得。本发明以本文中定义的组合物的有效一步涂覆提供给基材优良的防染色性和防污染性。

原料和测试方法

以下原料用于本文中的实施例中。

实验室化学品包括四丁基溴化铵、叠氮化钠、聚(苯乙烯-共-马来酸

酐)和烯丙基苯基醚可从实验室化学品供应商例如 Aldrich, Milwaukee WI 获得。

聚(苯乙烯-共-马来酸酐)和聚(1-辛烯-共-马来酸酐)的制备描述于美国专利 Nos.4,883,839; 5,346,726 和 5,708,087 中。

如表 1 中所示的全氟烷基乙基碘化物的混合物可从 E.I. du Pont de Numours and Company, Wilmington DE 获得。

地毯原料。使用的地毯原料是商业水准环 (LL) 1245 旦尼尔、1/10 规格 (0.1 英寸或 2.5mm 丛分)、26oz/yd² (0.88kg/m²)、染的淡黄色并且可从 Invista Inc., Wilmington DE 获得。

测试方法 1

将地毯样品—6.76×6.76 英寸 (17.2×17.2cm) 正方形染色地毯切割并且堆叠放置在未吸收表面上。通过真空处理清理该堆层的任何未粘附材料。将可从 Maxwell House Coffee Co., Tarrytown NY 获得的 ORIGINAL MAXWELL HOUSE 磨碎咖啡 (33.8g) 置于标准的 10-杯咖啡滤器中。加入去离子水 (1266.2g) 并且根据生产商的指导煮制咖啡。根据需要使用包含 30%含水硫酸氢钠或 10%氢氧化钠的水溶液将咖啡的 pH 调节至 5.0。将咖啡倒入能够分配 50mL 份额的合适容量分配器中, 并且将分配器置于 62℃ 下的热水浴中。使咖啡达到 140°F±5°F (60℃±2.8℃) 的温度并且在染色之前保持于该温度下 30±5 分钟。使用形状为开口圆筒或倒置锥头体的较小开口的直径为 2.75 英寸 (7cm) 的环。该环描述于 AATCC 测试方法 175-1993 中用于不同的目的。将环置于地毯样品的中心, 较小直径的开口对着堆层。将咖啡分配器设置为度量 50mL, 并且在染色之前吹扫一次。伴随着将环向下压到堆层中, 将 50mL 咖啡转移到容器中并且立即倒入环中并且倒在地毯上。借助于杯底, 咖啡均匀并且彻底地进入地毯。使咖啡将地毯染色 4 小时±20 分钟。

测试方法 2

根据 American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC) Test Method #171 “Cleaning of Carpets: Hot Water (Steam) Extraction Method” 进行地毯样品的热水萃取清洗, 除了不使用洗涤剂

之外。

测试方法 3

使用 Minolta Chroma Meter CR-210 比色计 (Minolta Corporation, Ramsey NJ) 将染色的地毯样品与对照的 (未染色) 地毯相比而定级, 以测量色差 (“ ΔE ” 值)。在定级之前将任何未粘附的材料从堆层上除去。测量 ΔE 的细节在 AATCC 测试方法 #153 “Color Measurements of Textile: Instrumental” 中提供。根据需要对于不同的地毯颜色、结构和风格而重复测试。 ΔE 值度量了两种样品之间的色差并且比肉眼更敏感。普通人可以在 ΔE 测量值为 1.0 或更大的两个物体的颜色之间区分。地毯的初始颜色 (L^* 、 a^* 、 b^*) 在地毯的未染色或未污染的区域中测量。 ΔE 度量了该点与随后染色或污染的区域之间的色差。 ΔE 值为 0 表示两个样品之间没有色差。较大的 ΔE 值表示两个样品之间较大的色差。采用测试方法 3 (ΔE) 度量咖啡染色和污染。

测试方法 4. 加速污染圆筒试验

使用 2-面粘合带和/或机械夹将地毯样品置于金属圆筒的内部, 堆层对着圆筒的中心, 直到内表面完全被地毯覆盖。使用不同的金属圆筒用于评价加快的地毯机械磨损。这些金属圆筒中的许多适合于评价加快的地毯污染。被广泛使用的两个元件是 Hexapod 圆筒和 Vetterman 圆筒。通过计量地毯、染色和染色时间的数量, 可以在许多不同的金属圆筒元件中获得类似的加快染色结果。

金属圆筒元件	Hexapod	Vetterman
内部圆筒直径	8 英寸 (20.3 cm)	31.25 英寸 (79.4 cm)
内部圆筒深度	3.5 英寸 (8.9 cm)	10.5 英寸 (26.7 cm)
染污的树脂片	250 mL	1000 mL
污染时间	3 min.	45 min.

然后向圆筒中放置一定体积的“染污的 SURLYN 离聚物树脂球”和 250mL 体积的 5/16 英寸 (0.79cm) 滚珠轴承。“染污的 SURLYN 离聚物树脂球”通过将 1L SURLYN 8528 离聚物树脂球与 20g 合成污物共

混而制备 (AATCC 方法 123-1988)。SURLYN 8528 离聚物是乙烯/甲基丙烯酸共聚物的偏钠或锌盐, 并且可从 E.I. du Pont de Numours and Company, Wilmington, DE 获得。然后将圆筒关闭并且在辊式圆筒研磨机上辊压几分钟。然后将地毯样品从圆筒中取出并且用 canister 型真空清洗机清洗。采用 Minolta Chroma Meter CR200 通过测量未染色的对照样品和染色的地毯样品之间的暗度差值作为“ ΔE ”而度量污染程度。根据生产商的指导测量“E”值。当与肉眼评价相比时, 1 个单位的“ ΔE ”是明显的。“ ΔE ”越低, 污染性越低。

实施例

实施例 1

将其中全氟烷基为 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n$ 并且 n 为 3 - 15 的全氟烷基乙基碘化物 (1L) 置于装有 10 个塔板的塔和蒸馏头的 2L 圆底烧瓶中。施加 50 托 (6.7kPa) 的真空并且将溶液加热至 100 - 125°C 的罐装温度。在 52 - 71°C 的头部馏分温度下将主要含有全氟丁基乙基碘化物馏分的前馏分取出, 并丢弃。在 92°C 头部馏分温度下和 125°C 溶液温度在 120 托 (16kPa) 下收集第二馏分 (260g)。通过气相色谱分析表明该第二馏分为 90% 的全氟己基乙基碘化物和 10% 的全氟辛基乙基碘化物。

将主要的全氟己基乙基碘化物馏分 (如上制备, 109g, 0.23mol) 装入装有加热套、顶式搅拌器、回流冷凝器、温度计和添加漏斗的 1L 圆底烧瓶中。将四丁基溴化铵 (3.9g, 0.012mol) 加入溶液。开始搅拌并且将烧瓶内容物加热至 100°C。将叠氮化钠 (22.1g, 0.34mol) 加入到单独烧瓶中的 68g 水中并且加热至 75 - 80°C 以溶解。在 5 分钟内通过添加漏斗将含水叠氮化钠溶液加入烧瓶。伴随着搅拌在 100°C 下将反应混合物加热 8 小时, 然后将有机层取样并且通过气相色谱检验起始原料消失。如果起始原料被消耗, 则将有机层和水层分离, 否则使该反应反应更长的时间。将底部有机层返回到烧瓶中并且用 100ml 份额的热 (60°C) 水萃取 3 次。然后通过气相色谱、FTIR 和质子 NMR 检验最终产品全氟己基乙基叠氮化物的纯度。

将全氟己基乙基叠氮化物 (100g, 如上制备) 溶于二氯甲烷 (250g) 中并且加入 5% 碳载钨 (2g, Engelhard ESCAT162 (可从 Engelhard Corporation, Seneca SC 获得))。在管式压力反应器中用氢气将溶液加

压至 400psig (2860kPa) 并且在室温下将溶液搅拌 5 小时。将碳载钯滤出, 得到淡黄色溶液。在旋转蒸发器上除去二氯甲烷, 得到根据由质子 NMR、FTIR 和气相色谱表征的含有 94%N-(全氟己基乙基)胺和 6%N-(全氟辛基乙基)胺的油。

在装有顶式搅拌器、温度计、滴液漏斗和加热套的 500mL 圆底烧瓶中将得自 E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington DE 的 1-辛烯-马来酸酐聚合物溶液 (32g, 于甲基异丁酮(MIBK)中为 61.5%, 0.094mmol) 溶于 20.0g MIBK 中。将溶液加热至 90°C 并且通过滴液漏斗在 5 分钟内加入 N-(全氟己基乙基)胺 (5.5g, 0.015mol, 如上制备)。进行衍生物的形成, 随后是通过气相色谱检测 N-(全氟己基乙基)胺消失。在 4 小时后胺消失。加入氢氧化钠溶液 (10%, 33g) 和 250g 水。通过在 400mm Hg 真空 (约 50kPa) 下在 80°C 下真空蒸馏除去 MIBK-水共沸物。最终的水溶液含有 8.6%固体和 0.34%F, 对应于掺入 12mol% 的 $R_4CH_2CH_2NH_2$ 。

通过在 pH 6-8 下喷涂在 1245LL 商业的地毯—染成浅黄色并且胶乳衬垫的地毯上而进行防污染性和防染色性测试。基于干地毯 (堆层) 重量, 将浓度为 600ppm (600mg/kg) 的氟涂覆在地毯上用于防污染性测试。将 4''×4'' (10×10cm) 地毯样品用 3g 水预先润湿并且用 6.0g 溶液喷射 (~50%吸湿量)。借助于辊子操作溶液并且在约 170°F (76.7°C) 下烘干, 然后在 300°F (149°C) 下固化。咖啡防染色性试验的色度 ΔE 表明阻隔了来自酿造的咖啡 (如测试方法 1 中制备) 的 47%的染色。将该色度 ΔE 与用水解的 1-辛烯/马来酸酐聚合物获得的-11%阻隔值和水解的苯乙烯/马来酸酐聚合物的 20%阻隔值的对照实验相比。%染色阻隔值被计算为

$$100(\Delta E_{\text{未处理}} - \Delta E_{\text{处理}}) / \Delta E_{\text{未处理}}$$

防污染性试验通过测试方法 4 (加快的圆筒试验) 进行。结果数据列于表 3 中。

实施例 2

重复实施例 1 的步骤并且通过气相色谱监控 N-(全氟己基乙基)胺。在 N-(全氟乙基己基)胺从上述溶液中消失之后通过将 MIBK 溶液倒入搅拌的 50:50 甲苯:己烷混合物中使聚合物沉淀。将该沉淀的并且胺官能化

的 1-辛烯/马来酸酐聚合物过滤并且在 60℃下在真空下干燥。通过元素分析, 固体含有 5.5%的氟。IR 分析表明在 1720cm^{-1} 和 1200cm^{-1} 下有新的吸收, 这分别是指酰胺基团和 C-F 键。如实施例 1 中那样在含水氢氧化钠溶液中将聚合物水解, 并且如实施例 1 中那样涂覆在地毯上并且测试防污染性和防染色性。结果示于表 3 中。

实施例 3-4

如实施例 1 中那样在四氢呋喃溶剂中将 1-辛烯-马来酸酐聚合物与不同数量的 N-(全氟己基乙基)胺反应以将不同数量 (mol%) 的氟掺入如表 3 中所示并且具有如实施例 2 中特征的聚合物中。如实施例 1 中那样将这些聚合物水解并且如实施例 1 中那样在商业地毯上测试防污染性和防染色性。下表 3 给出了结果。使用的对照实验是表 3 中的未官能化的 1-辛烯-马来酸酐聚合物 (OCT-MA) 聚合物, 其随后水解 (作为比较例 C 表示)。如实施例 2 中那样测试该对照实验。

实施例 5

将马来酸酐 (15.0g, 0.15mol, 可从 Aldrich Chemicals, Milwaukee WI 获得)、烯丙基苯基醚 (21.0g, 0.16mol, 得自 Aldrich) 和异丙苯 (100g, 得自 Aldrich) 称量到装有温度计、顶式搅拌器、加热套、冷凝器和氮气吹洗器的 250mL 圆底烧瓶中。在室温下将混合物搅拌直到溶解完全。将溶液加热至 70℃ 并且用氮气吹洗 1 小时, 之后加入过氧化苯甲酰 (0.4g)。在 4 小时后加入另外的过氧化苯甲酰 (0.5g)。然后将反应混合物保持在 70℃ 下 2 小时, 冷却至室温, 将从异丙苯溶液中沉淀出的不溶性聚合物过滤并且用己烷 (200mL) 清洗。在真空烘箱中在 70℃ 下将滤出的固体干燥。将白色粉末 (27.3g, 75% 产率) 回收。 ^1H NMR 表明该聚合物是 1: 1 摩尔比的烯丙基苯基醚和马来酸酐。

将如上所述制备的烯丙基苯基醚和马来酸酐的共聚物 (3.0g) 与 N-(全氟己基乙基)胺 (1.1g) 合并并且在研钵中用钵杵研磨, 直到两种化合物彻底混合。将该混合物置于 50mL 耐热玻璃烧杯中, 该烧杯连同含有约 800mL 环境温度水的烧杯一起处于 1000-瓦常规微波炉 (General Electric 型号 JVM1660WB, General Electric Co., Fairfield CT) 的转盘上。在高功率下将该混合物加热 5 分钟之后, 用约 800mL 环境温度水代

替热水并且重复 5 分钟的微波加热周期直到获得总共 60 分钟的微波加热时间。使用二氧化硅和乙醇/三乙胺溶剂混合物的薄层色层分离 (TLC) 表明 N-(全氟己基乙基)胺完全消失。如实施例 1 中那样在含水氢氧化钠溶液中将聚合物水解, 并且如实施例 1 中那样涂覆在地毯上并且测试防污染性和防染色性。结果示于表 3 中。

比较例 A1 和 A2

比较例 A1 和 A2 表示复制对照实验(其中对于防污染性和防染色性而言未将地毯处理)以说明两种基本相同的地毯的染色性的微小差异。如实施例 1 中那样采用测试方法 1-4 进行测试。比较例 A1 和 A2 是没有任何局部处理的用于实施例 1 中的尼龙地毯。测试结果示于表 3 中。

比较例 B1/B2

比较例 B1 和 B2 代表使用可商购获得的防污染剂。在比较例 B1 和 B2 中, 使用与实施例 1 中相同的涂覆方法在基于干地毯重量为约 600 微克/g 的氟浓度下将与实施例 1 中相同的地毯用防污染剂 1——一种可商购获得的可从 E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 获得的防污染剂处理。如实施例 1 中那样采用测试方法 1-4 测试这些比较样品。结果在表 3 中并且表明单独的防污染剂不能提供对咖啡染色的防染色性。

比较例 C

在比较例 C 中, 采用实施例 3-4 的步骤用没有与 N-(全氟烷基乙基)胺反应的辛烯-马来酸酐共聚物——并且该辛烯-马来酸酐共聚物被水解(其中 h 和 i 为 0 的式 1)将地毯处理。同时采用如实施例 1 中的测试方法测试实施例 3-4。结果列于表 3 中。

比较例 D、E 和 F

在比较例 D 中, 采用实施例 3-4 的步骤用没有与 N-(全氟烷基乙基)胺反应的苯乙烯-马来酸酐共聚物——该苯乙烯-马来酸酐共聚物被水解(其中 h 和 i 为 0 的式 1)将与实施例 3-4 中相同的地毯处理。在比较例 E 和 F 中, 采用实施例 3-4 的步骤用已经在四氢呋喃溶剂中与一定

数量的 N-(全氟己基乙基)胺反应以如表 3 中所示那样将一定数量 (mol%) 的氟掺入聚合物中的苯乙烯-马来酸酐聚合物将与实施例 3-4 中相同的地毯处理。采用如同实施例 1 中的测试方法测试这些例子。结果列于表 3 中。与比较例 D 相比, 比较例 E 和 F 对咖啡具有更差的抗性, 这表明掺入较高数量的 $R_fCH_2CH_2NH_2$ 在本发明中并不有效。

表 3

实施# 例号	防染色性 聚合物 (a)	防污 染剂	Mole % $R_fCH_2CH_2NH_2$ 掺入量/每mol 马来酸基团	阻隔的咖啡染 色量(%, 测试 方法1-3) (c)	染色 ΔE (测试方 法4) (d)
比较例 A1	无	无	无	0%	21.4
比较例 B1	无	防污染 剂1	无	0%	13.1
1	Oct/MA	无	10%	36%	12.7
2	St/MA	无	12%	43%	13.9
比较例 A2	无	无	无	0%	16.3
比较例 B2	无	防污染 剂1	无	0%	13.8
比较例 C	Oct/MA	无	0%	15%	11.4
3	Oct/MA	无	17%	17%	13.8
4	Oct/MA	无	22%	22%	12.2
比较例 D	St/MA	无	0%	17%	14.0
比较例 E	St/MA	无	25%	11%	12.0
比较例 F	St/MA	无	65%	4%	13.4
5	APE/MA	无	20%	33%	NT (b)

(a) Oct/MA 是聚(1-辛烯-共-马来酸酐), St/MA 是聚(苯乙烯-共-

马来酸酐)。APE/MA 是聚(烯丙基苯基醚-共-马来酸酐)。

(b) NT 表示没有测试。不同的测试组由粗线隔开。

(c) 对于阻隔的咖啡污染而言，较高的百分比表示优良的性能。

(d) 对于污染 ΔE 而言，较低的值表示优良的性能。

表3表明通过将单个组合物涂覆在基材上，本发明的组合物提供了防染色性和防污染性。传统的防染色剂和防污染剂提供了优良的防染色性或防污染性，但通常不能同时提供两者。表3表明当与现有技术防污染剂相比时，本发明的组合物表现出优良的咖啡防染色性以及可比或改进的防污染性。这通过将实施例1和2与比较例A1(对照)和B1(传统防污染剂)相比，和通过将实施例3和4与比较例A2(对照)和B2(传统防污染剂)相比而表现出来。表3还表明当与现有技术的防染色剂相比时，本发明的组合物表现出可比的防污染性以及改进的防染色性。这通过将实施例3和4与比较例C(传统防染色剂)相比表现出来。比较例E和F与比较例D(传统防染色剂)相比表明较高含量的 $R_fCH_2CH_2NH_2$ 的掺入并不有效。实施例5表明使用掺入了 $R_fCH_2CH_2NH_2$ 的聚(烯丙基苯基醚-共-马来酸酐)，咖啡染色阻隔有效。