

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103261120 A

(43) 申请公布日 2013.08.21

(21) 申请号 201180060727.3 *C08F 220/24* (2006.01)
(22) 申请日 2011.12.19 *C08F 220/26* (2006.01)
(30) 优先权数据 *C08F 222/10* (2006.01)
61/424,219 2010.12.17 US *D06M 15/277* (2006.01)
13/300,999 2011.11.21 US
(85) PCT申请进入国家阶段日
2013.06.17
(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2011/065717 2011.12.19
(87) PCT申请的公布数据
W02012/083292 EN 2012.06.21
(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州威尔明顿
(72) 发明人 J. M. 波利诺 A. 拉哈文皮莱
B. M. 罗森 S. 谢诺伊 L. X. 胡
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001
代理人 邹雪梅 李炳爱
(51) Int. Cl.
C04B 41/48 (2006.01)

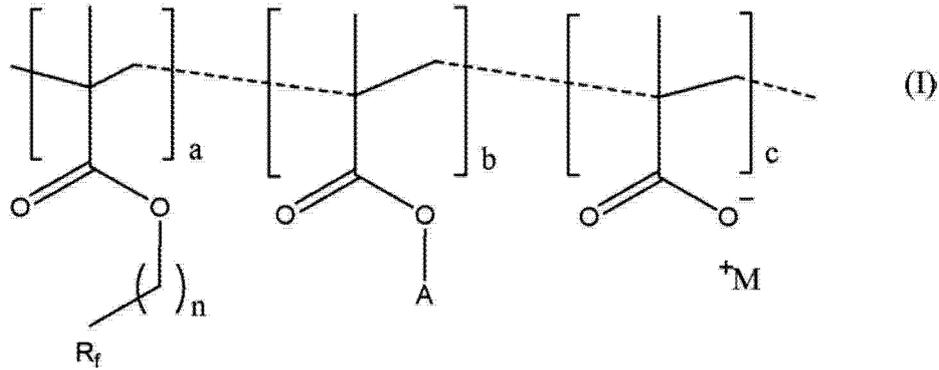
权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称
氟化共聚物

(57) 摘要

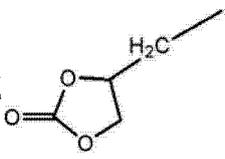
耐污、拒油和拒水组合物,所述组合物包含由氟化甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸碳酸酯和甲基丙烯酸或其盐制得的共聚物,向基底提供耐污性、拒油性和拒水性的方法,以及经处理的基底。

1. 组合物, 包含式 (I)



其中

R_f 为任选地被一个或多个 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CFH-$ 或它们的组合插入的 C_2 至 C_{10} 氟代烷基；
 n 为 1 至 10 的整数；

A 为式  或 $R^2-O-C(=O)-O-(CH_2)_m-$ 的直链、支化或环状碳酸酯, 其中 m 为

1 至 10, 并且 R^2 为 C_1 至 C_{10} 直链、支化或环状烷基或芳基；

M^+ 为 H^+ 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ 、 K^+ 、或它们的混合；

a 为 20 至 80 摩尔%；

b 为 5 至 80 摩尔%；并且

c 为 0 至 70 摩尔%；

其中 $a+b+c$ 之和等于 100%。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中 a 为 20 至 80 摩尔%； b 为 20 至 80 摩尔%；并且 c 为 0 摩尔%。

3. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中 M^+ 为 H , a 为 20 至 60 摩尔%； b 为 5 至 50 摩尔%；并且 c 为 25 至 70 摩尔%。

4. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中 M^+ 为 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ 、 K^+ 、或它们的混合, a 为 20 至 60 摩尔%； b 为 5 至 50 摩尔%；并且 c 为 25 至 70 摩尔%。

5. 根据权利要求 2 或 3 所述的组合物, 其中所述组合物为有机分散体的形式。

6. 根据权利要求 4 所述的组合物, 所述组合物为含水分散体的形式。

7. 向基底表面提供拒水性、拒油性和耐污染性的方法, 包括使所述基底表面与权利要求 1 所述的共聚物接触。

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中式 I 的共聚物为分散体的形式。

9. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中所述基底为未上釉混凝土、砖、瓷砖、石材、灰浆、灰泥、复合材料、石膏板、大理石、雕塑、标石、木材、织造和非织造纤维、纱线、织物、织物共混物、纺织品、非织造物、纸材、皮革、垫子或地毯。

10. 用权利要求 7 所述的方法处理的基底, 所述基底为未上釉混凝土、砖、瓷砖、石材、灰浆、灰泥、复合材料、石膏板、大理石、雕塑、标石、木材、织造和非织造纤维、纱线、织物、织物共混物、纺织品、非织造物、纸材、皮革、垫子或地毯。

氟化共聚物

技术领域

[0001] 本发明涉及向硬质基底和纤维基底赋予耐污性,拒油性和拒水性的共聚物,所述共聚物包括氟化甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸碳酸酯和甲基丙烯酸或其盐的共聚物。

背景技术

[0002] 在室内和室外环境中,硬质表面基底如石材、砖石结构、混凝土、未上釉瓷砖、砖、多孔粘土和各种其它基底,和纤维基底如织造和非织造纤维、纱线、织物、织物共混物、纺织品、非织造物、纸材、皮革、垫子和地毯装饰性和功能性地使用。当未处理时,这些材料易于被水、油和食品如番茄酱、芥末、咖啡、烹饪油、葡萄酒和饮料沾污。市场上存在多种用于处理这些基底的产品。石材和瓷砖处理产品通常为提供去污性和拒油性的氟化单体与提供拒水性的非氟化单体的共聚物。

[0003] Linert 等人在 W0199700230 中描述了包含含氟脂族基团、含羧基基团、氧化烯基团和任选的甲硅烷基的组合物,所述甲硅烷基向多孔基底提供对油基和水基污渍的排斥性。

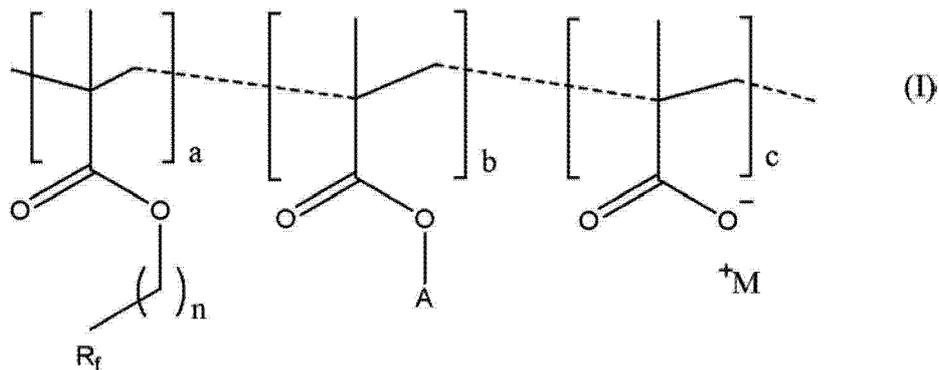
[0004] Ueda 等人在 US20070197717 中描述了砖石结构处理剂,所述处理剂包含含氟单体、具有至少一个酸性基团的单体、和具有疏水性基团的非氟化单体。

[0005] 需要涂层共聚物,所述共聚物向硬质基底以及纤维基底提供耐污、拒油和拒水的优异性能。此外,需要改性分散于有机或水性溶剂中的共聚物。本发明满足这些需要。

发明内容

[0006] 本发明包括式 (I) 的共聚物

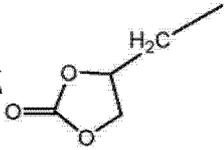
[0007]



[0008] 其中

[0009] R_f 为任选被一个或多个 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CFH-$ 或它们组合插入的 C_2 至 C_{10} 氟代烷基;

[0010] n 为 1 至 10 的整数;

[0011] A 为具有式  的直链、支化或环状碳酸酯, 或 $R^2-O-C(=O)-O-(CH_2)_m-$

其中 m 为 1 至 10, 并且 R^2 为 C_1 至 C_{10} 直链、支化或环状烷基或芳基;

[0012] M^+ 为 H^+ 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ 、 K^+ 、或它们的混合物;

[0013] a 为 20 至 80 摩尔%;

[0014] b 为 5 至 80 摩尔% ; 并且

[0015] c 为 0 至 70 摩尔% ;

[0016] 其中 $a+b+c$ 之和等于 100%。

[0017] 本发明还包括处理基底的方法, 所述方法包括使所述基底接触式 I 的共聚物。

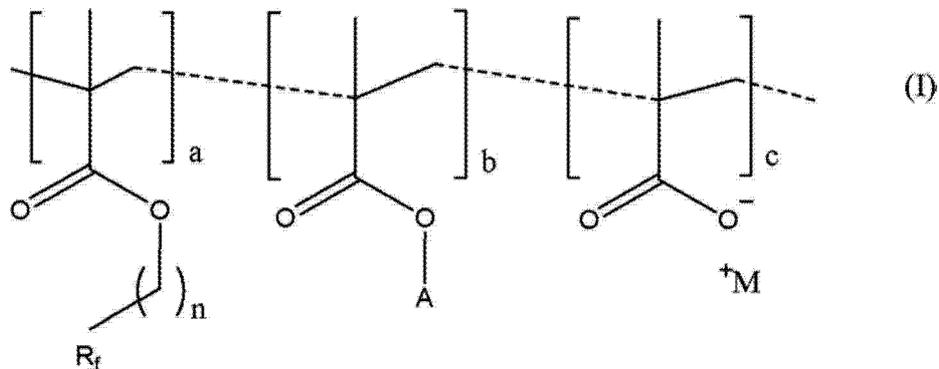
[0018] 本发明还包括根据上述方法处理的基底。

具体实施方式

[0019] 本文商标以大写体示出。

[0020] 本发明包括式 (I) 的共聚物

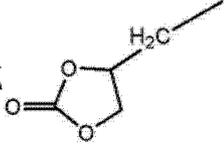
[0021]



[0022] 其中

[0023] R_f 为任选被一个或多个 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CFH-$ 或它们组合插入的 C_2 至 C_{10} 氟代烷基;

[0024] n 为 1 至 10 的整数;

[0025] A 为具有式  或 $R^2-O-C(=O)-O-(CH_2)_m-$ 的直链、支化或环状碳酸酯,

其中 m 为 1 至 10, 并且 R^2 为 C_1 至 C_{10} 直链、支化或环状烷基或芳基;

[0026] M^+ 为 H^+ 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ 、 K^+ 、或它们的混合物;

[0027] a 为 20 至 80 摩尔%;

[0028] b 为 5 至 80 摩尔% ; 并且

[0029] c 为 0 至 70 摩尔% ;

[0030] 其中 $a+b+c$ 之和等于 100%。

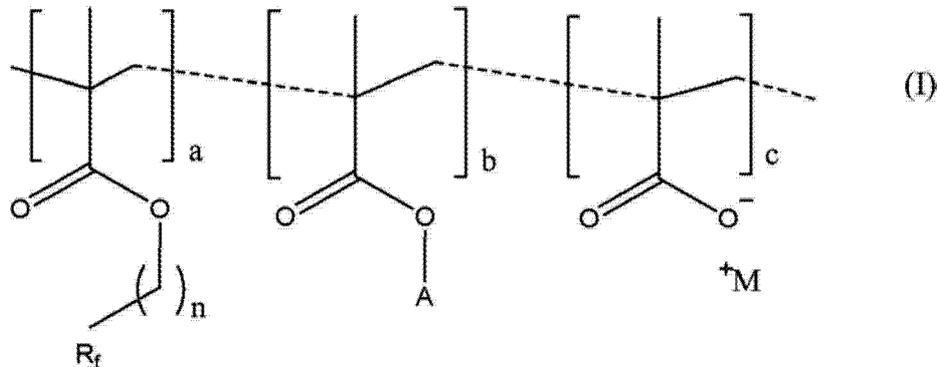
[0031] 在本发明的所有实施例中, a 、 b 和 c 代表用于制备本发明共聚物的每种单独组分的摩尔百分比。式 I 的共聚物以由虚线表示的共聚物中无规顺序的单体示出。选择每种反应物 (a 、 b 和 c) 的摩尔百分比, 使得它们等于上文指定摩尔范围内的任何单独数字, 并且合并组分之和等于 100%。本领域技术人员可易于选择所述范围内每种单体的摩尔百分比, 使得总和等于 100%。例如, a 为 20、21、22、23 等至至多 80 的任一个; b 为 5、6、7、8 等至至多 80; 而 c 为 0、1、2、3、4 等至至多 70。20 至 80 的 a 的任何单独值、5 至 80 的 b 的任何单

独值、和 0 至 70 的 c 的任何单独值的组合包括在本发明内,其总和为 100。

[0032] 在下述特定实施例中,a、b 和 c 各自等于 a、b 和 c 各自所述范围内的任何单独值,并且本发明包括总和为 100 的 a、b 和 c 单独值的任何组合。

[0033] 在一个实施例中,本发明包括式 I 的共聚物,

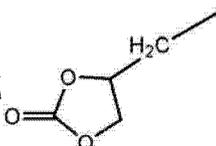
[0034]



[0035] 其中

[0036] R_f 为任选被一个或多个 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CFH-$ 或它们组合插入的 C_2 至 C_{10} 氟代烷基;

[0037] n 为 1 至 10 的整数;

[0038] A 具有式  或 $R^2-O-C(=O)-O-(CH_2)_m-$ 的直链、支化或环状碳酸酯,其

中 m 为 1 至 10,并且 R^2 为 C_1 至 C_{10} 直链、支化或环状烷基或芳基;

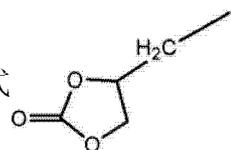
[0039] M^+ 为 H^+ ;

[0040] a 为 20 至 80 摩尔%;

[0041] b 为 20 至 80 摩尔% ;并且

[0042] c 为 0 摩尔%。

[0043] 就第一实施例而言, R_f 优选为 C_4 至 C_8 全氟烷基, R_f 更优选为 C_6 全氟烷基。 n 优选为 2 至 6, n 更优选为 2。优选地, a 为 30 至 70 摩尔%, b 为 30 至 70 摩尔%,并且 c 为 0 摩尔%,更优选地, a 为 40 至 60 摩尔%, b 为 40 至 60 摩尔%,并且 c 为 0 摩尔%,最优选地,

a 为 50 摩尔%, b 为 50 摩尔%,并且 c 为 0 摩尔%。优选地, a 为具有式  的

环状碳酸酯。优选地, a 为具有式 $R^2-O-C(=O)-O-(CH_2)_m-$ 的直链或支化碳酸酯,其中 m 为 1 至

10,并且 R^2 为 C_1 至 C_{10} 。优选地, a 为具有式 $R^2-O-C(=O)-O-(CH_2)_m-$ 的直链碳酸酯,其中 m 为

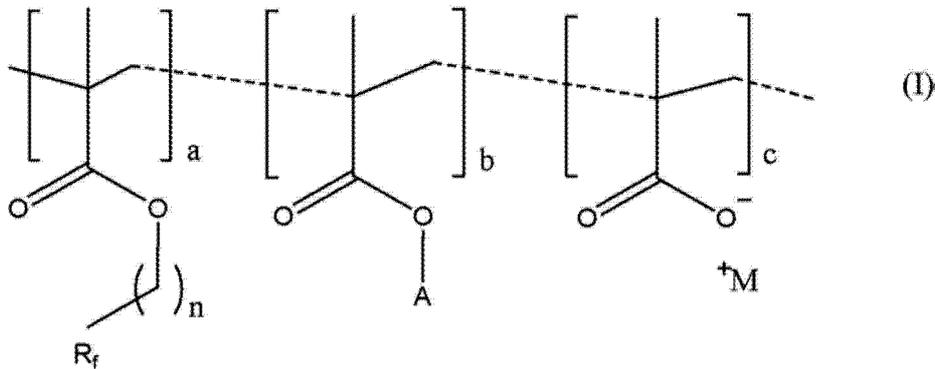
1 至 10,并且 R^2 为 C_1 至 C_{10} 。优选地, a 为具有式 $R^2-O-C(=O)-O-(CH_2)_m-$ 的支化碳酸酯,其中

m 为 1 至 10,并且 R^2 为 C_1 至 C_{10} 。 m 优选为 2 至 8, m 更优选为 2 至 6。 R^2 优选为 C_2 至 C_8 ; R^2

更优选为 C₂ 至 C₆。

[0044] 在第二实施例中,本发明包括具有式 (I) 的共聚物

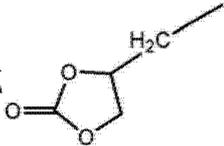
[0045]



[0046] 其中

[0047] R_f 为任选被一个或多个 -O-, -CH₂-, -CFH- 或它们组合插入的 C₂ 至 C₁₀ 氟代烷基;

[0048] n 为 1 至 10 的整数;

[0049] A 为具有式  或 $R^2-O-C(=O)-O-(CH_2)_m-$ 的直链、支化或环状碳酸酯,

其中 m 为 1 至 10, 并且 R² 为 C₁ 至 C₁₀ 直链、支化或环状烷基或芳基;

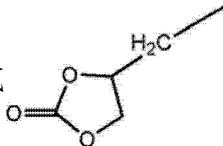
[0050] M⁺ 为 H⁺;

[0051] a 为 20 至 60 摩尔%;

[0052] b 为 5 至 50 摩尔% ;并且

[0053] c 为 25 至 70 摩尔%。

[0054] 就第二实施例而言, R^f 优选为 C₄ 至 C₈ 全氟烷基, R_f 更优选为 C₆ 全氟烷基。M⁺ 优选为 H⁺。n 优选为 2 至 6, n 更优选为 2。优选地, a 为 15 至 50 摩尔%, b 为 15 至 40 摩尔%, 并且 c 为 25 至 60 摩尔%, 更优选地, a 为 30 至 45 摩尔%, b 为 10 至 35 摩尔%, 并且 c 为

30 至 45 摩尔%。优选地, A 为具有式  的环状碳酸酯。优选地, A 为具有式

$R^2-O-C(=O)-O-(CH_2)_m-$ 的直链或支化碳酸酯, 其中 m 为 1 至 10, 并且 R² 为 C₁ 至 C₁₀。优选地,

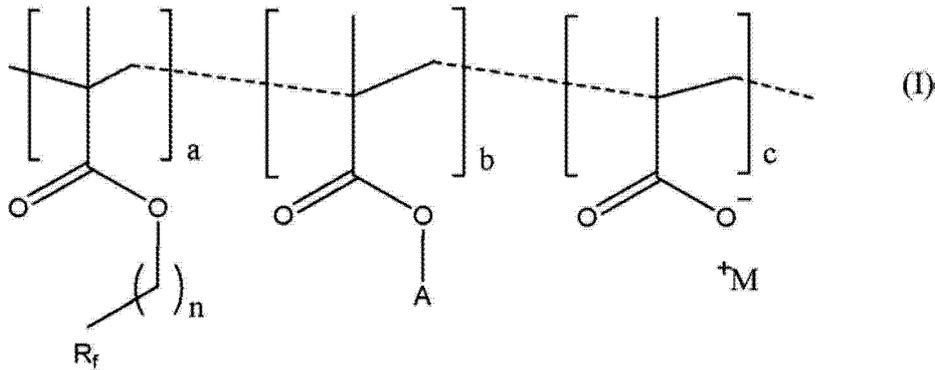
A 为具有式 $R^2-O-C(=O)-O-(CH_2)_m-$ 的直链碳酸酯, 其中 m 为 1 至 10, 并且 R² 为 C₁ 至 C₁₀。优选

地, A 为具有式 $R^2-O-C(=O)-O-(CH_2)_m-$ 的支化碳酸酯, 其中 m 为 1 至 10, 并且 R² 为 C₁ 至 C₁₀。

m 优选为 2 至 8, m 更优选为 2 至 6。R² 优选为 C₂ 至 C₈; R² 更优选为 C₂ 至 C₆。

[0055] 在第三实施例中,本发明包括具有式 (I) 的共聚物

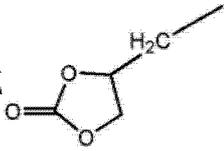
[0056]



[0057] 其中

[0058] R_f 为任选被一个或多个 -O-、-CH₂-、-CFH- 或它们组合插入的 C₂ 至 C₁₀ 氟代烷基；

[0059] n 为 1 至 10 的整数；

[0060] A 为具有式  或 $R^2-O-C(=O)-O-(CH_2)_m-$ 的直链、支化或环状碳酸酯，

其中 m 为 1 至 10，并且 R² 为 C₁ 至 C₁₀ 直链、支化或环状烷基或芳基；

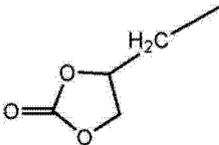
[0061] M⁺ 为 NH₄⁺、Na⁺、Li⁺、Cs⁺、K⁺、或它们的混合物；

[0062] a 为 20 至 60 摩尔%；

[0063] b 为 5 至 50 摩尔%；并且

[0064] c 为 25 至 70 摩尔%。

[0065] 就第三实施例而言，R_f 优选为 C₄ 至 C₈ 全氟烷基，R_f 更优选为 C₆ 全氟烷基。M⁺ 优选为 NH₄⁺。M⁺ 优选为 Na⁺。M⁺ 更优选为 NH₄⁺ 和 Na⁺ 的混合物。n 优选为 2 至 6，n 更优选为 2。优选地，a 为 15 至 50 摩尔%，b 为 15 至 40 摩尔%，并且 c 为 30 至 60 摩尔%，更优选地，a 为 30 至 45 摩尔%，b 为 10 至 35 摩尔%，并且 c 为 30 至 45 摩尔%。优选地，A 为具有式

 的环状碳酸酯。优选地，A 为具有式 $R^2-O-C(=O)-O-(CH_2)_m-$ 的直链或支化碳

酸酯，其中 m 为 1 至 10，并且 R² 为 C₁ 至 C₁₀。优选地，A 为具有式 $R^2-O-C(=O)-O-(CH_2)_m-$ 的直

链碳酸酯，其中 m 为 1 至 10，并且 R² 为 C₁ 至 C₁₀。优选地，a 为具有式 $R^2-O-C(=O)-O-(CH_2)_m-$

的支化碳酸酯，其中 m 为 1 至 10，并且 R² 为 C₁ 至 C₁₀。m 优选为 2 至 8，m 更优选为 2 至 6。R² 优选为 C₂ 至 C₈，R² 更优选为 C₂ 至 C₆。

[0066] 在本发明的所有实施例中，a、b 和 c 代表用于制备本发明共聚物的每种单独组分的摩尔百分比。选择每种反应物 (a、b 和 c) 的摩尔百分比，使得它们在上文指定摩尔范围内，并且合并组分之总和等于 100%。本领域技术人员可易于选择所述范围内每种单体的摩尔百分比，使得总和等于 100%。

[0067] 通过在自由基引发剂存在下使氟化甲基丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸碳酸酯单体、

和任选的甲基丙烯酸单体或其盐接触在一起,由自由基聚合反应制得本发明的共聚物。

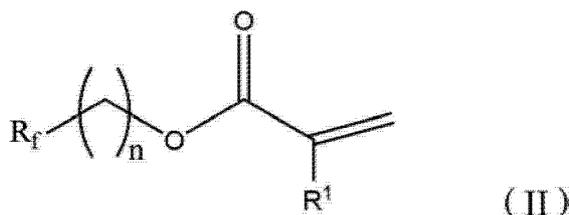
[0068] 式 I 的共聚物经由聚合反应制得,并且在一种或多种自由基引发剂存在下实施。相对于所用单体的重量,自由基引发剂的含量为 0.1 至 2.0 重量%。可使用的引发剂为过氧化物如过氧化苯甲酰、过氧化双月桂酰、过氧化丁二酸、和过氧化新戊酸叔丁酯,或偶氮化合物如 2,2'-偶氮双异丁腈、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)和偶氮二酰胺。此类偶氮引发剂可以商品名“VAZO”67、52 和 64,从 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE) 商购获得,以及以商品名“V-501”从 Wako Pure Industries, Ltd. (Osaka, Japan) 商购获得。所述方法也可在紫外线辐射和光引发剂如二苯甲酮、2-甲基蒽醌或 2-氯噻吨酮存在下实施。

[0069] 反应温度在广泛范围内变化,即介于室温和反应混合物沸点之间。所述方法优选在介于约 50°C 至约 90°C 之间,更优选在 60 至 80°C 下进行。

[0070] 就第三实施例的共聚物而言,其中 M^+ 为 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ 、 K^+ 、或它们的混合物,所述盐通过将相应的碱加入到聚合的聚合物中而形成。例如,为形成其中 M^+ 为 NH_4^+ 的式 I 共聚物,将相对于所用甲基丙烯酸单体摩尔数一个摩尔当量的氨加入到反应中。就其中 M^+ 为 K^+ 的共聚物而言,加入一个摩尔当量或更多的氢氧化钾。适宜碱的例子包括但不限于氨、氢氧化铵、氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化铯、氢氧化钾、或它们的混合物。

[0071] 用于制备式 I 共聚物的氟化甲基丙烯酸酯单体具有式 (II)

[0072]



[0073] 其中 R_f 为任选被一个或多个 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CFH-$ 、或它们组合插入的 $_2$ 至 C_{10} 氟代烷基, n 为 1 至 10 的整数,并且 R^1 为氢或 CH_3 。 R_f 的例子包括但不限于 $CF_3(CF_2)_x-$ 、 $CF_3(CF_2)_x(CH_2CF_2)_y-$ 、 $CF_3(CF_2)_yO(CF_2)_z-$ 、和 $CF_3(CF_2)_yOCFH(CF_2)_z-$, 其中每个 x 独立地为 1 至 9, 每个 y 独立地为 1 至 3, 并且每个 z 独立地为 1 至 4。 R_f 优选为 C_4 至 C_8 氟代烷基, R_f 更优选为 C_6 氟代烷基。 n 优选为 2 至 6, n 更优选为 2。

[0074] 式 (II) 的氟化(甲基)丙烯酸酯由对应的醇合成。这些氟化甲基丙烯酸酯化合物通过用对应的醇与丙烯酸或甲基丙烯酸的酯化反应或通过用丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯酯交换来制备。这些制备是熟知的,并且描述于美国专利 3,282,905 中,所述文献以引用方式并入本文。

[0075] 可用于本发明的氟化(甲基)丙烯酸酯由具有式 $CF_3(CF_2)_x(CH_2)_nOH$ 的醇制得,其中每个 x 单独为 1 至 9, 并且 n 为 1 至 10 的整数,所述醇可从 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE) 商购获得。这些醇也可根据 WO 95/11877 中所述的方法,通过对应的全氟烷基碘与发烟硫酸反应并且水解而制得,所述文献以引用方式并入本文。这些醇可以同系物分布混合物的形式获得,或分馏成各个链长。

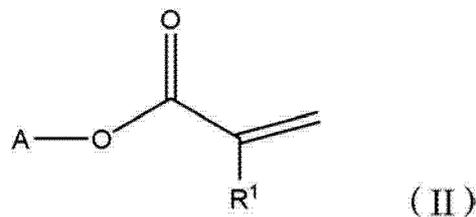
[0076] 可用于本发明的氟化(甲基)丙烯酸酯由具有式 $CF_3(CF_2)_x(CH_2CF_2)_p(CH_2)_nOH$ 的醇制得,其中每个 x 独立地为 1 至 4, 每个 p 独立地为 1 至 2, 并且 n 为 1 至 10 的整数。这些

醇由全氟烷基碘与偏二氟乙烯调聚,接着掺入乙烯而制得。偏二氟乙烯反应的详细论述描述于 Balague 等人的“Synthesis of Fluorinated telomers”部分 1 “Telomerization of vinylidene fluoride with perfluoroalkyl iodides”(J. Fluor. Chem. ” (1995), 70(2), 215-23) 中。乙烯掺入反应的反应详情描述于美国专利 3,979,469 中。如上所述,采用发烟硫酸和水解制得所述醇。

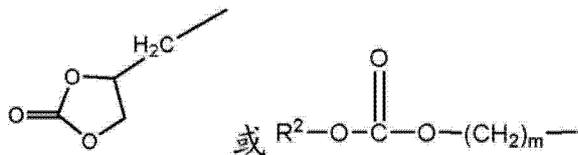
[0077] 可用于本发明的氟化(甲基)丙烯酸酯由具有式 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_y\text{O}(\text{CF}_2)_y(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 的醇制得,其中每个 y 独立地为 1 至 3,并且 n 为 1 至 10 的整数。这些醇由具有式 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_y\text{O}(\text{CF}_2)_y\text{I}$ 的对应全氟烷基碘化物制得,其中每个 y 独立地为 1 至 3。这些碘化物根据美国专利 5,481,028 中所述的方法,通过全氟乙烯醚与 ICl/HF 和 BF_3 反应制得,由此所述文献以引用方式并入。乙烯掺入和醇转化如上文所述。

[0078] 用于制备式 I 共聚物的甲基丙烯酸碳酸酯单体具有式 II

[0079]



[0080] 其中 a 为直链、支化或环状碳酸酯,并且 R^1 为氢或 CH_3 。优选地, a 为具有式



的碳酸酯,其中 m 为 1 至 10,并且 R^2 为 C_1 至 C_{10}

直链、支化或环状烷基或芳基。可用于本发明的这些碳酸酯通过在卤素受体如胺存在下,由包含醇基的有机碳酸酯与(甲基)丙烯酸酰氯反应而制得。作为另外一种选择,使氯甲酸烷基酯与丙烯酸羟烷基酯在卤素受体存在下反应。可用于本发明的碳酸酯的合成由 Chen 描述于美国专利 4,344,982 中。可用于本发明的环状碳酸酯的合成由 D' Alelio 等人描述于“Preparation and Polymerization of Some Vinyl Monomers Containing the 2-Oxo-1,3-Dioxolane Group”(Journal of Polymer Science :A-1 部分 (1967), 第 5 卷,307-321) 中。

[0081] 式 I 的共聚物优选为分散体形式。它通常以溶剂分散体或含水分散体形式使用。就其中 a 为 20 至 80 摩尔%,b 为 20 至 80 摩尔%,并且 c 为 0 摩尔%的式 I 共聚物的第一实施例而言,所述分散体优选在有机溶剂如四氢呋喃中制得,或为含水分散体形式。在其中 M^+ 为 H, a 为 20 至 60 摩尔%;b 为 5 至 50 摩尔%;并且 c 为 25 至 70 摩尔%的第二实施例中,所述分散体优选在有机溶剂如四氢呋喃中制得,或为具有一种或多种表面活性剂的含水分散体形式。就其中 M^+ 为 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ 、或 K^+ 、或它们的混合物, a 为 20 至 60 摩尔%;b 为 5 至 50 摩尔%;并且 c 为 25 至 70 摩尔%的第三实施例而言,分散体优选在水中制得。

[0082] 可用于本发明中如第一和第二实施例中的表面活性剂为通常用于制备含水分散体的那些表面活性剂中的任何一种。适宜表面活性剂的例子是乙氧基化烷基胺的甲基氯化物盐,如具有 15 摩尔环氧乙烷的 18- 碳烷基胺,以及环氧乙烷与 C_{12} 至 C_{18} 脂肪醇缩合产物; C_{12} 至 C_{18} 脂肪酸;烷基中具有 8 至 18 个碳原子的烷基酚; C_{12} 至 C_{18} 烷基硫醇和 C_{12} 至

C₁₈ 烷基胺的缩合产物。适宜表面活性剂的优选例子可以商品名 ETHOQUAD 18/25 从 Akzo Nobel (Chicago, IL) 商购获得, 以及以商品名 TWEEN 20 从 Sigma Aldrich (St. Louis, MO) 商购获得。

[0083] 本发明还包括处理基底以提供耐污性, 拒油性和拒水性的方法, 所述方法包括使所述基底表面接触式 I 的共聚物。本发明的共聚物为有机分散体或含水分散体形式, 并且可任选包含一种或多种表面活性剂。所述分散体单独加入, 或可任选包含添加剂或处理剂。由已知方法将本发明的共聚物施用至基底, 所述方法包括但不限于刷涂、喷涂、滚涂、浸渍、浸轧、刮刀、擦拭、浸渍法、和湿碰湿工艺。本领域的技术人员理解, 基底类型即硬质表面或纺织品将决定施用的适宜方式。例如, 就硬质表面如砖材而言, 共聚物的施用通过刷涂或喷涂实施。就纤维基底如棉或尼龙而言, 选择浸轧或浸渍将共聚物施用于基底。

[0084] 本发明还包括一种或多种根据本发明方法处理的基底。这些基底包括硬质表面基底或纤维基底。硬质表面基底例子包括但不限于未上釉混凝土、砖、瓷砖、石材如石灰石和萨尔提略瓷砖、灰浆、灰泥、复合材料如水磨石、墙壁和顶棚镶板 (包括用石膏板、大理石、雕塑、标石和木材加工成形的那些)。适宜的纤维基底包括但不限于织造和非织造纤维、纱线、织物、织物共混物、纺织品、非织造物、纸材、皮革、垫子和地毯。这些由天然或合成纤维制成, 包括棉、纤维素、羊毛、丝绸、聚酰胺、聚酯、聚烯烃、聚丙烯腈、聚丙烯、人造丝、尼龙、芳纶和醋酸纤维。处理过的基底对水、油和油脂具有改善的拒斥性, 并且提供抗沾污防护。

[0085] 本发明的共聚物、方法、和处理过的基底可用于向多种基底提供耐污性以及拒水性和拒油性。所述共聚物易于适合多种应用, 并且用作有机或含水分散体, 并且任选包含一种或多种表面活性剂。所述共聚物在洗涤循环后也提供耐污性。

[0086] 实例

[0087] 材料和测试方法

[0088] 环状甲基丙烯酸碳酸酯的制备

[0089] 在配备磁力搅拌棒的三颈烧瓶中使 4-羟甲基-1,3-二氧戊环酮 (10.164g, 84mmol, 可从 SigmaAldrich, St. (Louis, MO) 商购获得)、三乙基胺 (9.27g, 92mmol)、和乙酸乙酯 (100mL) 反应, 并且用氮气持续吹扫, 制备环状甲基丙烯酸碳酸酯 2-甲基丙烯酸 2-氧代-[1,3]-二氧戊环-4-基甲基酯。将烧瓶浸没于冰水浴中, 以保持反应温度低于 5°C。在一个半小时内将甲基丙烯酰氯溶液 (9.445g, 91mmol 于 20mL 乙酸酯中) 缓慢加入到反应混合物中, 然后加入苯甲醚 (0.002g), 并且在室温下反应过夜。随后经由真空辅助过滤去除所得产物 (三乙基胺盐)。用饱和碳酸氢钠溶液将所得产物洗涤三次, 用 1 重量% 含水盐酸溶液洗涤三次, 并且用饱和氯化钠溶液洗涤三次, 随后在硫酸钠上干燥过夜。经由真空辅助过滤去除硫酸钠后, 经由旋转蒸发去除溶剂, 获得 2-甲基丙烯酸 2-氧代-[1,3]-二氧戊环-4-基甲基酯 (12.4g, 67mmol)。该环状甲基丙烯酸碳酸酯用于制备下列实例 1 至 8。

[0090] 直链甲基丙烯酸碳酸酯的制备

[0091] 根据 Fischer 和 Eisenbach 的“Makromol. Chem., Rapid Commun.”(9, 503-511) 中实例 17a, 通过在 -70°C 和氮气下, 使甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 (10g, 76.8mmol)、氯甲酸甲酯 (10.89g, 115.2mmol) 和三乙基胺 (8.78g, 86.8mmol) 在 100mL 二氯甲烷中反应, 制备甲基丙烯酸 ω-甲氧基羰氧基乙酯单体。将反应混合物升至室温过夜。然后用额外的二氯甲烷稀释反应混合物, 并且用水洗涤, 接着用盐酸 (1N)、碳酸钠 (1N) 洗涤, 然后再用水洗涤。所得

混合物甲基丙烯酸 ω -甲氧基羰氧基乙酯和未反应的甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 (9.35g) 用于制备实例 9。

[0092] 聚合物在天然石材表面上的施用和测试

[0093] 将本发明的共聚物以分散体形式施用,并且在石灰石和萨尔提略瓷砖天然石材上测试。用潮湿 SONTARA 擦拭物(可从 E. I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington, DE) 商购获得)擦拭天然石材。使石材在室温下干燥过夜,并且用粘合带分成 9 个相等部分。使用刷毛刷将本发明的共聚物以分散体形式施用至每个部分。通过在施用前后,记录聚合物原液的重量差值,确定施用的聚合物量。用分散体刷洗每个部分以形成一个均匀的涂层。通常采用四个主刷洗行程来覆盖表面。15 分钟后,通过用擦拭物擦拭表面,去除表面上任何多余的共聚物。使涂层干燥过夜,然后由下述测试方法评定性能。

[0094] 施用到纺织品织物上:

[0095] 采用下列方法,用氟化聚合物溶液处理纺织品织物配制聚合物的四氢呋喃溶液,以包含 2000mg/kg 氟。通过将所述聚合物溶液吸移到基底上至饱和,将所述溶液施用至织物基底。施用后,使基底风干,并且在约 150°C 下固化约 2 分钟。使基底冷却至室温,然后由下述测试方法评定性能。

[0096] 耐洗性测试

[0097] 在瓷砖上测试本发明共聚物的耐洗性,以评定清洁后共聚物保持耐污性以及拒油性和拒水性的能力。根据下文列出的 24 小时染污测试,测定处理过的瓷砖的耐污性。处理过的瓷砖首先用水洗涤,并且用包裹于尼龙网中的海绵擦拭十次,用无味水冲洗,并且使其干燥 24 小时并且测定耐污性。在单独的瓷砖部分中,处理过的瓷砖用肥皂和水洗涤,并且用包裹于尼龙网中的海绵擦拭十次,用无味水冲洗,并且使其干燥 24 小时并且测定耐污性。

[0098] 测试方法 1 水珠化和油珠化测试

[0099] 使用玻璃移液管将单独的水滴和植物油滴(约 4 至 5mm 直径,或 0.04 至 0.05mL 体积)放置在涂层表面上。使液滴在表面上静置五分钟,并且目视测定珠化度(即接触角)。从 0 至 5 评分珠化度,如下表 1 中所示。较高的评分是优异拒斥性能的象征。

[0100] 表 1:水和油接触角测量

[0101]

评分	接触角(°)	显著性
0	< 10	液体渗透
1	10 至 25	珠化差
2	25 至 45	珠化一般
3	45 至 75	珠化好
4	75 至 90	珠化非常好
5	90 至 120	珠化优异

[0102] 测试方法 2:24 小时染污测试:

[0103] 将一滴各种常见室内污渍（芥末、番茄酱、植物油、咖啡）单独放置在处理过的瓷砖表面上，并且使其静置 24 小时。通过用水和尼龙刷毛刷洗涤去除污渍。使处理过的石材在室温下干燥（72 至 78 °F），直至石材完全干燥（约 12 至 24 小时）。按如下 0 至 4，目视评分保留在瓷砖表面上的污渍残余物。不留下可见表面污渍但是深深渗透入基底的液体污渍获得 4 分。评分越低，表示性能越好。将染污方法重复 4 次并且取平均。

[0104] 表 2:24 小时染污评分

[0105]

评分	目视观察
0	无污渍
1	非常轻度的污渍
2	轻度污渍
3	中度污渍
4	重度污渍或者液体污渍深层渗透入基底

[0106] 通过将测试样品的所有染污得分加和，计算染污得分总分，并且将性能与总最大可能得分进行比较（即就 4 种污渍而言，最高得分为 16）。

[0107] 测试方法 3:拒水性测试

[0108] 根据 AATCC（美国纺织染化工作者协会）标准测试方法 No. 193-2004，测定所处理天然石材基底和纤维基底的拒水性。所述测试测定所处理基底对含水测试溶液（测试溶液共聚物参见表 3）润湿的抗性。将具有不同表面张力的水-醇混合物测试溶液液滴（约 5mm 直径或 0.05mL 体积）放置在所处理基底上，并且目视测定表面润湿程度。将三滴测试溶液 #1 放置在基底上。10 秒后，通过使用真空抽吸去除液滴。如果没有观察到液体渗透或部分吸收（基底上更深的湿斑外观），则用测试液体 2 重复测试，并且测试液体编号逐渐增高，直至观察到液体渗透（基底上更深的湿斑外观）。得分为不渗入基底的测试液体最高编号。得分越高表明拒水性越好，并且性能优异。

[0109] 拒水性测试液体的组成示于下表 3 中。

[0110] 表 3

[0111]

测试溶液#	组成, 体积%		等级数
	异丙醇	蒸馏水	
1	2	98	1

[0112]

2	5	95	2
3	10	90	3
4	20	80	4
5	30	70	5
6	40	60	6
7	50	50	7
8	60	40	8
9	70	30	9
10	80	20	10
11	90	10	11
12	100	0	12

[0113] 测试方法 4 拒油性测试

[0114] 采用修正的 AATCC 标准测试方法 No. 118, 测定所处理天然石材基底和纤维基底的拒油性, 并且如下修正。将下表 4 中标示的一系列有机液体滴加施用到基底上。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。如果这段时间结束时, 三滴液体中的两滴仍呈液滴周围没有芯吸的球形, 则将三滴下一最高编号的液体置于邻近位置, 同样观察 30 秒。将所述过程持续进行, 直至一种测试液体出现三滴液体中的两滴无法保持球形至半球形, 或发生润湿或芯吸的情况。

[0115] 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。值越高表明拒油性越强。

[0116] 表 4

[0117]

等级数	测试溶液
0	Fails NUJOL*纯化的矿物油
1	NUJOL*纯化的矿物油
2	21C 下按体积计 65/35 的 Nujol [®] /正十六烷
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

[0118]

[0119] *NUJOL (从 Plough, Inc. (Memphis, Tennessee) 商购获得) 是 38°C 下的赛氏粘度为 360/390, 15°C 下的比重为 0.880/0.900 的矿物油。

[0120] 实例[0121] 实例 1

[0122] 在有机溶剂中制备式 I 的共聚物。将具有式 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 的甲基丙烯酸全氟烷基酯 (2.846g, 6.59mmol, 可从 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE) 商购获得)、2-甲基丙烯酸 2-氧代-[1,3]-二氧戊环-4-基甲基酯单体 (2.02g, 10.86mmol) 和四氢呋喃 (THF, 25g) 加入到氮气吹扫的配备磁力搅拌棒和冷

凝器的反应容器中。然后室温下（约 23℃）用氮气将反应容器吹扫一小时。然后将反应容器放置于 60℃热浴中，并且使用注射器将引发剂（0.125g, 0.65mmol, VAZO 67, 可从 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE) 商购获得）加入到反应烧瓶中。将反应容器的温度升至 68℃，并且在 68℃下保持 16 小时。各个单体的摩尔浓度列于表 5 中。使反应产物冷却并且施用到萨尔提略瓷砖、石灰石、棉和尼龙基底上，并且根据上述方法测定。

[0123] 实例 2

[0124] 在具有表面活性剂的水中制备式 I 共聚物。将具有式 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 的甲基丙烯酸全氟烷基酯（1.01g, 2.34mmol）、2-甲基丙烯酸 2-氧代-[1,3]-二氧戊环-4-基甲基酯单体（0.751g, 4.038mmol）、去离子水（18.18g）、表面活性剂（Tween 20, 0.546g, 和 Ethoquad 18/25, 1.272g）加入到氮气吹扫的配备磁力搅拌棒和冷凝器的反应容器中。然后室温下（约 23℃）用氮气将反应容器吹扫一小时。然后将反应容器放置于 60℃热浴中，并且使用注射器将引发剂水溶液（0.044g, VAZO 56, 可从 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE) 商购获得）加入到反应烧瓶中。将反应容器的温度升至 56℃，并且保持 16 小时。各个单体的摩尔浓度列于表 5 中。使反应产物冷却并且施用到萨尔提略瓷砖、石灰石、棉和尼龙基底上，并且根据上述方法测定。

[0125] 实例 3

[0126] 在有机溶剂中制备式 I 共聚物，其中 M^+ 为 H^+ 。将具有式 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 的甲基丙烯酸全氟烷基酯（2.79g, 6.45mmol）、2-甲基丙烯酸 2-氧代-[1,3]-二氧戊环-4-基甲基酯单体（1.0g, 5.37mmol）、甲基丙烯酸（0.462g, 5.37mmol）和 THF（20g）加入到氮气吹扫的配备磁力搅拌棒和冷凝器的反应容器中。然后室温下（约 23℃）用氮气将反应容器吹扫一小时。然后将反应容器放置于 60℃热浴中，并且使用注射器将引发剂的 THF（1mL）溶液（0.121g, 0.63mmol, VAZO 67, 可从 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE) 商购获得）加入到反应烧瓶中。将反应容器的温度升至 68℃，并且在 68℃下保持 16 小时。各个单体的摩尔浓度列于表 5 中。使反应产物冷却并且施用到萨尔提略瓷砖、石灰石、棉和尼龙基底上，并且根据上述方法测定。

[0127] 实例 4 和 5

[0128] 在有机溶剂中制备式 I 共聚物，其中 M^+ 为 H^+ 。实例 4 和 5 重复实例 3 的方法，但是甲基丙烯酸全氟烷基酯、环状甲基丙烯酸碳酸酯、和甲基丙烯酸的 THF 溶液的量不同。使反应产物冷却并且施用到萨尔提略瓷砖、石灰石、棉和尼龙基底上，并且根据上述方法测定。

[0129] 实例 6、7 和 8

[0130] 由下列方法制备实例 6、7 和 8 的式 I 共聚物，其中 M^+ 为 NH_4^+ ，每个实例中各个单体的摩尔浓度列于表 5 中。

[0131] 将具有式 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 的甲基丙烯酸全氟烷基酯（2.79g, 6.45mmol）、2-甲基丙烯酸 2-氧代-[1,3]-二氧戊环-4-基甲基酯单体（1.0g, 5.37mmol）、甲基丙烯酸（0.462g, 5.37mmol）和 THF（20g）加入到氮气吹扫的配备磁力搅拌棒和冷凝器的反应容器中。然后室温下（约 23℃）用氮气将反应容器吹扫一小时。然后将反应容器放置于 60℃热浴中，并且使用注射器将引发剂的 THF（1mL）溶液（0.121g, 0.63mmol, VAZO 67, 可从 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE) 商购获得）加入到反应烧瓶中。将反应容器的温度升至 68℃，并且在 68℃下保持 16 小时。将热的氢氧化

铵 (0.394g (6.5mmol), 28 重量% NH_3) 水 (25g) 溶液加入到 60°C 下的反应混合物中, 并且在 60°C 下持续搅拌 45 分钟。然后通过真空蒸馏去除 THF, 并且用水稀释所得分散体, 获得所期望的浓度。将稀释过的分散体施用到萨尔提略瓷砖和石灰石基底上, 并且根据上述方法测定。

[0132] 表 5: 单体的摩尔浓度和溶剂选择

[0133]

实例	甲基丙烯酸全氟烷基酯 (摩尔%)	环状甲基丙烯酸碳酸酯 (摩尔%)	甲基丙烯酸或盐 (摩尔%)	溶剂
1	38	62	0	THF
2	38	62	0	水/表面活性剂
3	37	32	31	THF
4	46	18	36	THF
5	47	9	44	THF
6	37	32	31	水
7	46	18	36	水
8	47	9	44	水

[0134] 实例 9

[0135] 在有机溶剂中制备式 I 共聚物, 其中 M 为 NH_4^+ 。将具有式 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 的甲基丙烯酸全氟烷基酯 (11.15g, 25.8mmol)、甲基丙烯酸 ω -甲氧基羰氧基乙酯 / 甲基丙烯酸羟甲酯单体 (1.445g, 7.7mmol)、甲基丙烯酸羟乙酯 (0.619g, 4.8mmol)、和甲基丙烯酸 (2.46g, 28.6mmol) 的 THF (75g) 溶液加入到氮气吹扫的配备磁力搅拌棒和冷凝器的反应容器中。然后室温下 (约 23°C) 用氮气将反应容器吹扫一小时。然后将反应容器放置于 60°C 热浴中, 并且使用注射器将引发剂的 THF (2mL) 溶液 (0.6g, 0.293mmol, VAZO 67, 可从 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE) 商购获得) 加入到反应烧瓶中。使反应容器的温度升至 68°C, 并且在 68°C 下保持 16 小时, 以获得共聚物的 THF 溶液。将 21.5g 聚合物的 THF 溶液 (THF 中 ~ 30% 的聚合物重量%) 转移到中和反应器中, 并且加热至 60°C。将热的氢氧化铵 (0.432g (7.151mmol), 28 重量% NH_3) 水 (25g) 溶液加入到 60°C 下的反应混合物中, 并且在 60°C 下持续搅拌 45 分钟。然后通过蒸馏去除 THF, 并且用水稀释所得分散体, 获得所期望的浓度。将稀释过的分散体施用到萨尔提略瓷砖和石灰石基底上, 并且根据上述方法测定。

[0136] 将实例 1 至 9 施用于萨尔提略瓷砖和石灰石表面上, 并且根据上述方法, 根据测试方法 1 测定油珠化和水珠化, 根据测试方法 3 测定拒水性, 并且根据测试方法 4 测定拒油性。也测定未处理过的萨尔提略瓷砖和石灰石, 作为比较。油珠化和水珠化结果列于下表 6 中, 测试方法 3 和 4 结果列于下表 7 中。

[0137] 表 6: 石材和砖材油珠化和水珠化得分 (按 0 至 5 评分, 5 为最佳)

实例	油		水	
	萨尔提略瓷砖	石灰石	萨尔提略瓷砖	石灰石
未处理的	0	0	0	0
1	4	5	4	5
2	0	5	0	4
3	4	5	4	5
4	4	4	4	4
5	4	4	5	5
6	4	5	4	5
7	4	4	2	2
8	4	4	4	2
9	3	3	3	3

[0138] 表 7 :石材和砖材特氟隆试剂盒测试得分 (油 :0-8,8 为最佳 ;水 :按 0-12 评分,12 为最佳)

实例	油		水	
	萨尔提略瓷砖	石灰石	萨尔提略瓷砖	石灰石
未处理的	0	0	0	0
1	7	7	12	12
2	0	8	0	9
3	6	6	10	9
4	6	8	11	12
5	7	8	11	12
6	6	6	10	9
7	8	8	5	12
8	8	8	11	12
9	8	12	3	8

[0140] 当与未处理石材比较时,所有实例的石灰石基底油珠化和水珠化、拒油性和拒水性均表现良好。当与未处理石材比较时,实例 1、3 至 9 的萨尔提略瓷砖基底油珠化和水珠化、拒油性和拒水性表现良好。

[0141] 将实例施用至萨尔提略瓷砖和石灰石砖材,然后根据上述测试方法 2 测定染污性。萨尔提略瓷砖的结果列于表 8 中,而石灰石的结果列于表 9 中。

[0142] 表 8 :染污评分 (按 0-4 评分,0 为最佳,4 为最差,或代表污渍深渗透),萨尔提略瓷砖

[0145]

实例	芥末	蕃茄酱	植物油	咖啡	总计
未处理的	3	3	4	4*	14
1	2	0.5	0	1	3.5
2	2	0.5	4	0.25	6.75

3	1	2	0	2	5
4	1	1	0	2	4
5	1.75	0	0	2	3.75
6	1	2	0	2	5
7	2	3	0	1	6
8	1	2	1	1	5
9	1	1	0	1	3

[0146] * 代表污渍对基底深层渗透

[0147] 表 9 : 染污评分 (按 0-4 评分, 0 为最佳, 4 为最差, 或代表污渍深渗透), 石灰石

[0148]

实例	芥末	蕃茄酱	植物油	咖啡	总计
未处理的	3	3	4	3	13
1	0.5	1	0	0	1.5
2	2	0.5	0	0	2.5
3	0	1.25	0	0	1.25
4	2	0.5	0	0.5	3
5	2	1.5	0	0.5	4
6	3	0	0	1	4
7	3	0	0	0	3
8	4	0	0	0	4
9	1	2	0	1	5

[0149]

[0150] 当施用至萨尔提略瓷砖和石灰石时, 与未处理的砖材相比, 实例 1 至 9 表现良好。在一些情况下, 污渍未留下明显痕迹, 如石灰石基底上的植物油和咖啡。

[0151] 将实例 1 至 5 施用至棉和尼龙样本, 并且根据测试方法 3 和 4 测定拒油性和拒水性。结果列于表 10 中。

[0152] 表 10 : 拒油性和拒水性评分 (按 0-12 评分, 12 为最佳)

实例	油		水	
	棉	尼龙	棉	尼龙
未处理的	0	0	0	0
[0153] 1	6	6	10	9
2	1	0	1	1
3	6	5	9	10
4	6	7	11	11
5	5	6	9	10

[0154] 与未处理基底相比,实例 1、3 至 5 在所测两种纤维基底上表现良好。

[0155] 表 11:洗涤测试后石灰石上的染污得分

	污渍	未洗	水洗	肥皂和水洗涤
实例 4				
	芥末	1	2	3
	蕃茄酱	0	0	0
	红酒	1	2	2
[0156]	咖啡	0	1	0
	蓝墨水	2	2	3
未处理的				
	芥末	3	3	3
	蕃茄酱	2	2	2
	红酒	3	3	3
[0157]	咖啡	3	3	3
	蓝墨水	4	4	4

[0158] 石灰石砖材用实例 4 的共聚物处理,并且测定 1) 洗涤前,2) 用水洗涤后,和 3) 用肥皂和水洗涤后的耐污性。用水洗涤后,实例 4 在石灰石上的耐污性表现良好。在除芥末以外的所有污渍中,用肥皂和水洗涤后,耐污性比未处理的好。