

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

D06M 15/277 (2006.01)

D06M 15/576 (2006.01)

C08F 220/36 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780025042.9

[43] 公开日 2009年7月15日

[11] 公开号 CN 101484629A

[22] 申请日 2007.6.22

[21] 申请号 200780025042.9

[30] 优先权

[32] 2006.6.30 [33] US [31] 11/479,904

[86] 国际申请 PCT/US2007/014642 2007.6.22

[87] 国际公布 WO2008/005209 英 2008.1.10

[85] 进入国家阶段日期 2008.12.30

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 S·赖纳茨 P·M·墨菲

A·J·麦考尔 G·O·布朗

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘冬 韦欣华

权利要求书3页 说明书23页

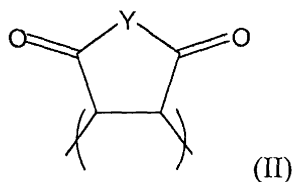
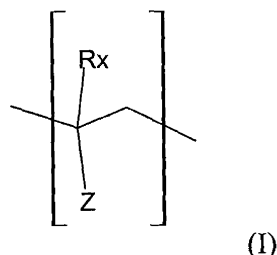
[54] 发明名称

提供排斥性的方法

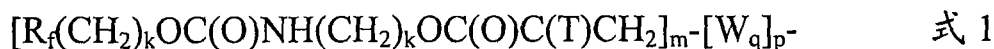
[57] 摘要

一种对基材提供斥水性、斥醇性、斥油性和斥污物性的方法，所述方法包括将所述基材与组合物接触，所述组合物包含具有任何顺序的式1的重复单元的共聚物： $[R_f(CH_2)_kOC(O)NH(CH_2)_kOC(O)C(T)CH_2]_m - [W_q]_p -$ ，其中 R_f 为具有约2-约8个碳原子的直链或支链全氟烷基或其组合，其任选被至少一个氧原子间隔， k 各自独立为1-约6的正整数， T 为氢或甲基， m 为正整数， q 为0或正整数， p 为0或正整数，且 W 为(式I)或(式II)或 $-[R_1 - X - Y - C(O) - CZ - CH_2] -$ ，其中 X 为任选包含三唑、氧、氮或硫或其组合的具有约1-约20个碳原子的有机二价连接基， Y 为 O 或 $N(R)$ ，其中 R 为 H 或 $C_1 - C_{20}$ 烷基， Z 为 H 、具有约1-约4个碳原子的直链或支链烷基、或卤素， R_x 为 $C(O)O(R_1)$ 、 $C(O)N(R_2)_2$ 、 $OC(O)(R_1)$ 、 $SO_2(R_1)$ 、 $C_6(R_3)_gH_{(5-g)}$ 、 $O(R_1)$ 、卤素或 R_1 ； R_1 各

自独立为 H 、 C_nH_{2n+1} 、 $C_nH_{2n} - CH(O)CH_2$ 、 $[CH_2CH_2O]_iR_4$ 、 $[C_nC_{2n}]N(R_4)_2$ 或 $[C_nH_{2n}]C_nF_{2n+1}$ ， n 为1-约40， R_4 为 H 或 C_sH_{2s+1} ， $s=0$ -约40， $i=1$ -约200， R_2 各自独立为 H 或 C_tH_{2t+1} ，其中 t 为1-20，各 R_3 独立为 R_4 、 $COOR_1$ 、卤素、 $N(R_1)_2$ 、 OR_1 、 SO_2NHR_1 、 $CH=CH_2$ 或 SO_3M ， g 为1-5，且 M 为 H 、碱金属离子、碱土金属离子或铵。



1.一种对基材提供斥水性、斥醇性、斥油性和斥污物性的方法，所述方法包括将所述基材与包含共聚物的组合物接触，所述共聚物具有任何顺序的式1重复单元：



其中

R_f 为具有约2-约8个碳原子的直链或支链全氟烷基或其组合，其任选被至少一个氧原子间隔，

各k独立为1-约6的正整数，

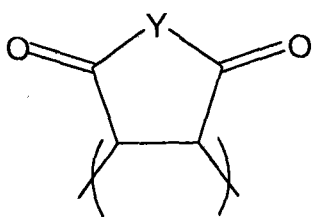
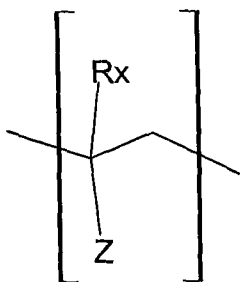
T为氢或甲基，

m为正整数，

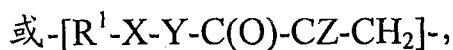
q为0或正整数，

p为0或正整数，和

W为



或



其中

X为具有约1-约20个碳原子的有机二价连接基，其任选包含三唑、氧、氮或硫或其组合，

Y为O或N(R)，其中R为H或C₁-C₂₀烷基，

Z 为 H、具有约 1-约 4 个碳原子的直链或支链烷基、或卤素 (halide),

R_x 为 C(O)O(R¹)、C(O)N(R²)₂、OC(O)(R¹)、SO₂(R¹)、C₆(R³)_gH_(s-g)、O(R¹)、卤素(halide)或 R¹;

各 R¹ 独立为 H、C_nH_{2n+1}、C_nH_{2n}-CH(O)CH₂、[CH₂CH₂O]_iR⁴、[C_nC_{2n}]N(R⁴)₂ 或 [C_nH_{2n}]C_nF_{2n+1},

n 为 1-约 40,

R⁴ 为 H 或 C_sH_{2s+1},

s = 0-约 40,

i = 1-约 200,

各 R² 独立为 H 或 C_tH_{2t+1}, 其中 t 为 1-20,

各 R³ 独立为 R⁴、COOR¹、卤素、N(R¹)₂、OR¹、SO₂NHR¹、CH = CH₂ 或 SO₃M,

g 为 1-5, 和

M 为 H、碱金属离子、碱土金属离子或铵。

2. 权利要求 1 的方法, 其中 R_f 具有约 4-约 6 个碳原子或其组合。

3. 权利要求 1 的方法, 其中 R_f 具有 6 个碳原子。

4. 权利要求 1 的方法, 其中 k 为 2, T 为甲基, 且 W 为甲基丙烯酸、甲基丙烯酸烷基酯、偏二氯乙烯和苯乙烯。

5. 权利要求 1 的方法, 其中 W 为丙烯酸十八酯或甲基丙烯酸十八酯。

6. 权利要求 1 的方法, 其中所述组合物还包含来自任选单体的重复单元, 所述单体选自(甲基)丙烯酸烷基酯、N-羟甲基(甲基)丙烯酸酰胺(N-methylol (meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸羟烷基酯、烷氧基(甲基)丙烯酸酯(alkyloxy(meth)acrylate)、氟化(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸氨烷基酯·盐酸盐、丙烯酰胺、烷基丙烯酰胺、乙酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、烷基乙烯基

砷、苯乙烯、乙烯基苯甲酸、烷基乙烯基醚、马来酸酐、偏二氯乙烯、氯乙烯和链烯烃。

7. 权利要求 6 的方法，其中所述(甲基)丙烯酸烷基酯包含以下烷基：甲基、乙基、丙基、丁基、异戊基、己基、环己基、辛基、2-乙基己基、癸基、异癸基、十二烷基、十六烷基或十八烷基，优选丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸十二酯和丙烯酸十八酯。

8. 权利要求 1 的方法，其中在至少一种提供表面效应的试剂存在下施用所述组合物，所述表面效应为免熨、易熨、缩水可控、无皱、免烫、湿气可控、柔软、强度、防滑、抗静电、抗缠结、抗起球、斥沾污性、去沾污、斥污物性、去污物、斥水性、斥油性、气味可控、抗菌或防晒或其组合。

9. 权利要求 1 的方法，其中在至少一种以下物质存在下施用所述组合物：表面活性剂、抗氧化剂、耐光剂、固色剂、水、pH 调节剂、交联剂、润湿剂、增量剂、发泡剂、加工助剂、润滑剂、封端异氰酸酯、非氟化增量剂(nonfluorinated and extenders)或其组合。

10. 一种已施用权利要求 1 的组合物的纤维基材。

提供排斥性的方法

发明领域

本发明涉及一种使用赋予所处理的基材斥油性、斥醇性、斥水性和斥污物性的氟化氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯共聚物处理基材的方法。

发明背景

已知各种氟化聚合物组合物可用作对基材提供表面效应的处理试剂。可用作赋予基材排斥性的处理试剂的许多市售可得的氟化聚合物包含全氟烷基，以提供所需的排斥性，所述全氟烷基在全氟烷基链中主要具有8个或更多碳原子。希望降低全氟烷基的链长，从而降低存在的氟量，同时仍能达到所需的表面效应。

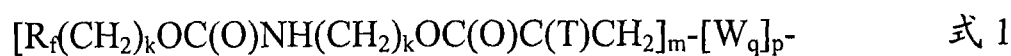
美国专利 5,256,731 公开了一种基于烯属不饱和氨基甲酸酯衍生物的聚合物，其中所述氨基甲酸酯基团在其羧基上被包含 1-12 个碳的氟化基团取代，且在其氮上被非氟化烯属不饱和基团取代。该聚合物用作生产膜、片材、纤维和其他物品的原料。

但是，根据 Koji Honda 等，“Molecular Aggregation Structure and Surface Properties of poly(fluoroalkylacrylate) Thin Films(聚(丙烯酸氟烷基酯)薄膜的分子聚集结构和表面性能)” *Macromolecules* (2005), 38(13), 第 5699-5705 页，由于在最外表面上缺少高度有序的氟烷基链，因此含有小于或等于 6 个碳的短氟烷基的聚(丙烯酸氟烷基酯)通常动态斥水性差。这表明随着氟烷基链长的下降，经处理的基材的排斥性下降。

需要一种使用聚合物组合物处理纤维基材的方法，该方法显著改进其排斥性和抗污性，同时使用较低含量的氟。本发明提供了这样的方法。

发明概述

本发明包括一种对基材提供斥水性、斥醇性、斥油性和斥污物性的方法，所述方法包括将所述基材与组合物接触，所述组合物包含具有任何顺序的式 1 重复单元的共聚物：



其中

R_f 为具有约 2-约 8 个碳原子的直链或支链全氟烷基或其组合，其任选被至少一个氧原子间隔，

各 k 独立为 1-约 6 的正整数，

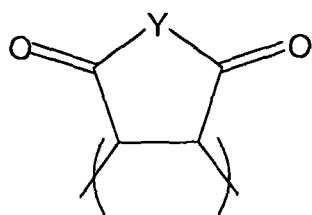
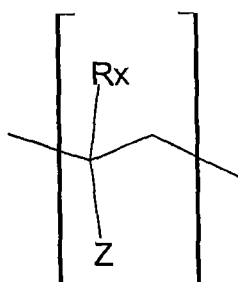
T 为氢或甲基，

m 为正整数，

q 为 0 或正整数，

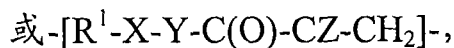
p 为 0 或正整数，和

W 为



或

其中



X 为具有约 1-约 20 个碳原子的有机二价连接基, 其任选包含三唑、氧、氮或硫或其组合,

Y 为 O 或 N(R), 其中 R 为 H 或 C₁-C₂₀ 烷基,

Z 为 H、具有约 1-约 4 个碳原子的直链或支链烷基或卤素 (halide),

R_x 为 C(O)O(R¹), C(O)N(R²)₂, OC(O)(R¹), SO₂(R¹), C₆(R³)_gH_(5-g), O(R¹), 卤素(halide)或 R¹;

各 R¹ 独立为 H, C_nH_{2n+1}, C_nH_{2n}-CH(O)CH₂, [CH₂CH₂O]_iR⁴, [C_nC_{2n}]N(R⁴)₂ 或 [C_nH_{2n}]C_nF_{2n+1},

n 为 1-约 40,

R⁴ 为 H 或 C_sH_{2s+1},

s = 0-约 40,

i = 1-约 200,

各 R² 独立为 H 或 C_tH_{2t+1}, 其中 t 为 1-20,

各 R³ 独立为 R⁴, COOR¹, 卤素, N(R¹)₂, OR¹, SO₂NHR¹, CH = CH₂ 或 SO₃M,

g 为 1-5, 和

M 为 H、碱金属离子、碱土金属离子或铵。

本发明还包括经上述式 1 的组合物处理的具有斥水性、斥醇性、斥油性和斥污物性的基材。

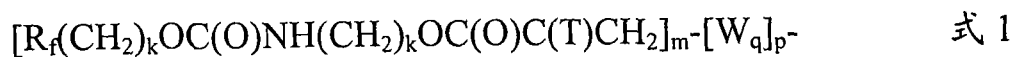
发明详述

所有的商标在本文中用大写字母表示。在本文的所有情况下, 术语“(甲基)丙烯酸酯”用于指代丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或这二者。

本发明包括使用氟化氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯共聚物处理基材的方法, 由于在共聚物中使用更短链长的全氟烷基, 因此所述方法具有改进的氟效率。“氟效率”是指当施用于基材时使用最少量的氟

以获得所需的表面效应(例如排斥性)的能力,或使用相同含量的氟以获得更好性能的能力。与所对比的共聚物相比,具有高氟效率的共聚物使用较低量的氟产生相同或更高水平的表面效应。

用于本发明方法的共聚物包括任何顺序的式 1 重复单元。聚合物顺序包括无规、统计、嵌段、多嵌段、梯度或交替。式 I 为



其中

R_f 为具有约 2-约 8 个碳原子的直链或支链全氟烷基或其组合,其任选被至少一个氧原子间隔,

各 k 独立为 1-约 6 的正整数,

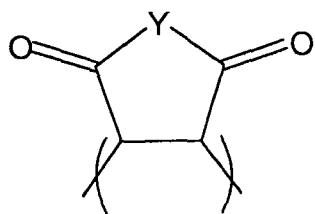
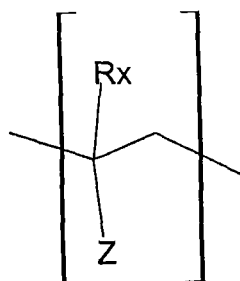
T 为氢或甲基,

m 为正整数,

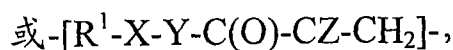
q 为 0 或正整数,

p 为 0 或正整数, 和

W 为



或



其中

X 为具有约 1-约 20 个碳原子的有机二价连接基,其任选包含三唑、氧、氮或硫或其组合,

Y 为 O、S 或 N(R)，其中 R 为 H 或 C₁-C₂₀ 烷基，

Z 为 H、具有约 1-约 4 个碳原子的直链或支链烷基、或卤素，

R_x 为 C(O)O(R¹)、C(O)N(R²)₂、OC(O)(R¹)、SO₂(R¹)、C₆(R³)_gH_(5-g)、O(R¹)、卤素或 R¹；

各 R¹ 独立为 H、C_nH_{2n+1}、C_nH_{2n}-CH(O)CH₂、[CH₂CH₂O]_iR⁴、[C_nC_{2n}]N(R⁴)₂ 或 [C_nH_{2n}]C_nF_{2n+1}，

n 为 1-约 40，

R⁴ 为 H 或 C_sH_{2s+1}，

s = 0-约 40，

i = 1-约 200，

各 R² 独立为 H 或 C_tH_{2t+1}，其中 t 为 1-20，

各 R³ 独立为 R⁴、COOR¹、卤素、N(R¹)₂、OR¹、SO₂NHR¹、CH = CH₂ 或 SO₃M，

g 为 1-5，和

M 为 H、碱金属离子、碱土金属离子或铵。

在式 1 中，R_f 优选为具有约 2-8 个碳原子的直链或支链全氟烷基或其组合；更优选具有约 4-约 6 个碳原子的直链或支链全氟烷基或其组合，其任选被至少一个氧原子间隔。最优选所述全氟烷基具有 6 个碳原子。

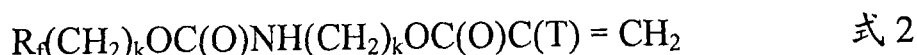
在式 1 中，m 优选为 0-约 10,000，更优选为约 5-约 2000，或其组合；p 优选为 1-约 10,000，更优选为约 5-约 2000，或其组合；且 q 优选为 0-约 100，更优选为 0-约 20，或其组合。

优选的基团 W 的实例为甲基丙烯酸、甲基丙烯酸烷基酯、偏二氯乙烯和苯乙烯。

合适的连接基 X 的实例包括直链、支链或环状亚烷基、苯基、亚芳基、亚芳烷基、磺酰基、磺酰氧基(sulfoxy)、亚磺酰氨基、甲酰氨基、羰基氧基、亚尿烷基、1,3-亚脲基，及其组合例如亚磺酰氨基亚烷基。

优选的基团 Y 的实例为 O、S 或 N(R)₂，其中 R 为 H 或 C₁-C₄ 烷基。

所述共聚物通过将氟化氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸单体与其他单体的聚合制备，所述其他单体例如为(甲基)丙烯酸烷基酯、偏二氯乙烯、丙烯酰胺、苯乙烯、十一烯酸乙酯等。例如，式 1 的共聚物为通过将单体与式 2 的氟化氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯反应制备：



其中

R_f、k 和 T 各自如以上式 1 所定义。

用于制备式 1 的共聚物的式 2 的氟化氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯单体通过将全氟烷基乙醇与具有反应性异氰酸酯基和可聚合的乙烯基双键的(甲基)丙烯酸酯反应制备。该反应的优选的条件为温度为约 -10℃ 至约 60℃。合适的任选的溶剂包括四氢呋喃、甲基异丁基酮、丙酮、己烷或乙酸乙酯。

随后式 2 的氟化氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸单体与其他单体聚合，以制备式 1 的共聚物，所述其他单体例如非氟化(甲基)丙烯酸酯、氟化(甲基)丙烯酸酯、偏二氯乙烯、丙烯酰胺、苯乙烯、十一烯酸乙酯等。

适用于制备用于本发明方法的式 1 共聚物的非氟化(甲基)丙烯酸酯单体包括(甲基)丙烯酸烷基酯，其中烷基为包含 1-20 个碳原子的直链或支链烷基或其组合，优选包含 8-18 个碳原子。(甲基)丙烯酸 C₂-C₂₀ 烷基酯(直链或支链)例如但不限于其中的烷基为甲基、乙基、丙基、丁基、异戊基、己基、环己基、辛基、2-乙基己基、癸基、异癸基、十二烷基、十六烷基或十八烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯。优选的实例为丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸十二酯和丙烯酸十八酯。

另外的任选的单体还可用于聚合反应，以制备包含另外的重复单元的式 1 共聚物。这些任选的单体包括 N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺(N-methylol(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸羟烷基酯、烷氧基(甲基)丙

烯酸酯(alkyloxy(meth)acrylate)、氟化(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸羟烷基酯盐酸盐、丙烯酰胺、烷基丙烯酰胺、乙酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、烷基乙烯基砜、苯乙烯、乙烯基苯甲酸、烷基乙烯基醚、马来酸酐、偏二氯乙烯、氯乙烯和其他链烯烃。

任选的N-羟甲基单体例如但不限于N-羟甲基丙烯酰胺和N-羟甲基甲基丙烯酰胺。任选的(甲基)丙烯酸羟烷基酯具有2-4个碳原子的烷基链长,例如为丙烯酸2-羟乙酯和甲基丙烯酸2-羟乙酯。通过气相色谱法/质谱法测定,任选的烷氧基(甲基)丙烯酸酯还具有2-4个碳原子的烷基链长,且包含1-12个氧化烯烃单元/分子,优选4-10个氧化烯烃单元/分子,最优选6-8个氧化烯烃单元/分子。聚(氧化烯烃)(甲基)丙烯酸酯的具体实例例如但不限于甲基丙烯酸2-羟乙酯与环氧乙烷的反应产物。与9摩尔环氧乙烷反应,得到甲基丙烯酸2-羟乙酯/9-环氧乙烷加合物;与6摩尔环氧乙烷反应,得到甲基丙烯酸2-羟乙酯/6-环氧乙烷加合物。其他合适的任选的非氟化单体为苯乙烯、马来酸酐和偏二氯乙烯。当这种任选的单体存在时,使用的聚合方法为本领域技术人员已知的常规方法。

在含有一种或多种表面活性剂的有机溶剂或水中,通过将式2的氟化氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸单体与以上所列的任一种其他单体的混合物进行自由基引发的聚合,制备式1的氟化氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯共聚物。在含有一种或多种表面活性剂的有机溶剂或水中,在配备搅拌装置和外部加热和冷却装置的合适的反应容器中,通过将上述单体搅拌,制备本发明的氟化共聚物。式2的氟化单体与其他单体的比率为至少0.1:1,优选为至少0.5:1,更优选为至少1:1,更优选为至少2:1或更高。加入自由基引发剂,且将温度升至约20°C-约70°C。聚合引发剂例如为2,2'-偶氮二(2-咪基丙烷)·二盐酸盐或2,2'-偶氮二(异丁基咪)·二盐酸盐。这些引发剂由杜邦纳幕尔公司(E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware)以“VAZO”为商品名

出售。合适的聚合调节剂或链转移剂的实例为十二烷硫醇。用于制备本发明式 1 共聚物的合适的有机溶剂包括四氢呋喃、丙酮、甲基异丁基酮、异丙醇、乙酸乙酯及其混合物。优选四氢呋喃。该反应在惰性气体(例如氮气)下进行,以排除氧气。任选通过沉淀分离聚合物,并任选例如通过重结晶纯化。通过蒸发除去溶剂,或者保留溶液用于稀释后施用于基材。所述反应的产物为式 1 的氟化氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯共聚物。

随后将所得到的式 1 的氟化氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯共聚物施用于基材,或用水稀释,或进一步分散或溶解于适用于最终施用于基材的溶剂(下文中称为“施用溶剂”),所述选自溶剂的简单的醇和酮。

或者,将通过使用表面活性剂的常规方法制备的水性分散体通过如下方法制备:蒸发除去溶剂并使用本领域技术人员已知的乳化或均化方法。优选这种无溶剂乳液,以使可燃性和挥发性有机化合物(VOC)的忧虑最小。

施用于基材的最终产物为式 1 的氟化氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯共聚物的分散体(如果使用水)或溶液(如果使用不为水的溶剂)。

本发明包括一种对基材提供斥油性、斥水性、斥醇性或斥污物性的方法,所述方法包括将上述式 1 的氟化氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯共聚物溶液或分散体与基材接触。合适的基材包括如下定义的纤维基材。

通过任何合适的方法将氟化氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯共聚物溶液或分散体施用于基材。这些方法包括但不限于通过抽空、发泡、高给液量浸轧(flex-nip)、压轧、浸轧、吻涂辊、染槽、绞丝、绞盘、液体注射、溢流、辊、刷、辊筒、喷雾、蘸涂、浸没等施用。还可通过使用绳状染色法、连续染色法或丝-条施用法(thread-line application)来施用。

将氟化氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯共聚物溶液或分散体原样施用于基材或与其他任选的纺织品整理剂或表面处理试剂组合使用。

这种任选的另外的成分包括为获得另外的表面效应的处理试剂或整理剂，或通常与这些试剂或整理剂共同使用的添加剂。这种另外的成分包括提供表面效应的化合物或组合物，所述表面效应例如免熨、易熨、缩水可控、无皱、免烫、湿气可控、柔软、强度、防滑、抗静电、抗缠结、抗起球、斥沾污性、去沾污、斥污物性、去污物、斥水性、斥油性、气味可控、抗菌、防晒、清洁性和类似的效应。在施用式 I 共聚物之前、之后或同时，将一种或多种这种处理试剂或整理剂施用于基材。例如对于纤维基材，当处理合成织物或棉织物时，使用润湿剂是合乎需要的，例如 ALKANOL 6112(得自杜邦纳幕尔公司，Wilmington, DE)。当处理棉或棉混纺织物时，可使用抗皱树脂，例如 PERMAFRESH EFC(得自 Omnova Solutions, Chester, SC)。

还任选存在与这种处理试剂或整理剂共同使用的其他添加剂，例如表面活性剂、pH 调节剂、交联剂、润湿剂、蜡增量剂和本领域技术人员已知的其他添加剂。合适的表面活性剂包括阴离子、阳离子、非离子、N-氧化物和两性表面活性剂。优选阴离子表面活性剂，例如十二烷基硫酸钠，其可作为 DUPONOL WAQE 或 SUPRALATE WAQE(得自 Witco Corporation, Greenwich, CT)，或 SUPRALATE WAQE(得自 Witco, Houston TX)得到的。这种添加剂的实例包括加工助剂、发泡剂、润滑剂、抗污剂等。在制造工厂、零售商或安装和使用前、或使用地点施用所述组合物。

本发明的式 1 的氟化氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯共聚物溶液或分散体的施用速率取决于基材的孔隙率。经处理的纤维基材通常具有约 100 $\mu\text{g/g}$ -约 10,000 $\mu\text{g/g}$ 的按重量计的含氟量。优选含氟量为约 1,000 $\mu\text{g/g}$ -约 4,000 $\mu\text{g/g}$ 。

任选将进一步促进持久性的封端异氰酸酯加至式 1 组合物中(即，作为共混的异氰酸酯)。用于本发明的合适的封端异氰酸酯的实例为 HYDROPHOBOL XAN(得自汽巴精化(Ciba Specialty

Chemicals), High Point, NJ)。其他市售可得的封端异氰酸酯也适用于本文。加入封端异氰酸酯的需求取决于共聚物的具体应用。对于大多数目前预想的应用,不需要存在封端异氰酸酯,即可获得令人满意的链之间的交联或与基材的粘合。当作为共混的异氰酸酯加入时,加入的量至多为约20%重量。

非氟化增量剂组合物也任选包括在施用组合物中,以可能地进一步提高氟效率。这种任选的另外的增量剂聚合物组合物的实例为在2005年7月6日提交的共同待审的美国专利申请2006/0052556A1(CH2996)和在2005年7月6日提交的美国专利申请序列号11/175680(CH3048)中所公开的那些。

对于给定基材的最优排斥处理取决于(1)氟化共聚物的特性、(2)基材表面的特性、(3)施用于表面的氟化共聚物的量、(4)在表面上施用氟化共聚物的方法,以及许多其他因素。一些氟化共聚物防护剂在许多不同的基材上排斥效果好,且对油、水和宽范围的其他液体具有排斥性。其他氟化共聚物防护剂在一些基材上具有优异的排斥性或需要较高的负载水平。

本发明还包括经上述式1的氟化氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯共聚物溶液或分散体处理的基材。合适的基材包括纤维基材。纤维基材包括纤维、纱、织物、混纺织物、纺织品、非织造织物、纸、皮革和地毯。这些基材由天然或合成纤维制成,包括棉、纤维素、羊毛、丝、人造丝、尼龙、芳族聚酰胺、乙酸酯、丙烯酸类、黄麻、剑麻、海草、椰壳纤维、聚酰胺、聚酯、聚烯烃、聚丙烯腈、聚丙烯、聚芳族聚酰胺或其共混物。“混纺织物”是指由两种或更多种类型的纤维制成的织物。通常这些共混物为至少一种天然纤维和至少一种合成纤维的组合,但还可包括两种或更多种天然纤维的共混物或两种或更多种合成纤维的共混物。非织造基材例如包括射流喷网非织造织物(spunlaced nonwoven),例如 SONTARA(得自杜邦纳幕尔公司, Wilmington, DE),和纺粘-熔体喷射-纺粘非织造织物,本发明的经处理的基材具有优异

的斥水性、斥油性、斥醇性和斥污物性。然而，纺粘-熔喷-纺粘非织造织物(例如由聚丙烯制成)未经处理时也具有良好的固有斥水性和斥醇性。

本发明方法还用于对经处理的基材提供优异的斥水性、斥醇性、斥油性和斥污物性中的一种或多种。用于本发明方法的氟化氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯共聚物允许使用包含约 2-约 8 个碳原子的较短的氟烷基，因此具有较高的氟效率。如果氟烷基包含小于 8 个碳原子，则常规市售可得的(甲基)丙烯酸酯通常斥油性和斥水性差。本发明的经处理的基材用于各种应用和产品，例如衣服、防护服、地毯、室内装饰、家具和其他应用。优异的排斥性能有助于保持表面清洁，因此可更长时间使用。

测试方法

测试方法 1

使用浸轧浴(pad bath)(浸渍)法，使用用于乳液浸轧施用的共聚物分散体处理织物。将包含 0.2-2%的在各实施例的表中详述的氟化产物的染浴用于处理织物基材，通常与在各测试中指定的封端增量剂和/或柔软剂组合使用。还包括润湿剂。施用后，将织物干燥。处理和固化后，让织物冷却至室温。

使用根据在各实施例中所述的步骤制备的氟化氨基甲酸酯共聚物处理织物。将氟化氨基甲酸酯共聚物施用于各种基材，包括 100%棉织物、100%尼龙织物、纺粘熔喷纺粘聚丙烯(spunbonded meltdown spunbonded polypropylene)(SMS PP)非织造织物和 SONTARA 非织造织物。将织物切割成约 12 英寸×12 英寸(30.5cm×30.5cm)的正方形片。将根据在各实施例中所述的步骤制备的共聚物在四氢呋喃中稀释，并使用滴液吸移管施用于织物。施用于织物的液滴的数量恰好使织物饱和。调节氟化氨基甲酸酯共聚物在四氢呋喃溶液中的浓度，以在织物上获得氟的目标施用量。施用后，让织物风干至少 18 小时。使用如

下所述的测试方法 2 和 3 测试织物的斥水性和斥油性。

测试方法 2-斥异丙醇性/斥水性

根据 AATCC 标准测试方法 193-2004 和在 TEFLON 全球说明书和质量控制测试信息包中概述的 DuPont 技术实验室方法，测量经处理的基材的斥醇性和斥水性。该测试确定经处理的基材对含水液体润湿的耐性。将具有不同表面张力的水-醇混合物放置在基材上，并目视确定表面润湿的程度。

斥水性测试液体的组成示于表 1。

表 1

斥水性评级编号	组成, %体积	
	异丙醇	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

将 3 滴测试液体 1 放置在经处理的基材上。10 秒后，使用真空吸气除去液滴。如果未观察到液体渗透或部分吸收(在基材上出现较暗的湿斑)，用测试液体 2 重复测试。用测试液体 3 重复测试，并逐渐用更高编号的测试液体重复测试，直至观察到液体渗透(在基材上出现较暗的湿斑)。测试结果为不渗透至基材中的测试液体的最高编号。分数越高，说明排斥性越高。

测试方法 3-斥油性

通过修改的 AATCC 标准测试方法 118, 对经处理的织物样品测试斥油性, 如下实施该方法。将经如前所述的聚合物的水性分散体处理的织物样品在 23°C+20%相对湿度及 65°C+10%相对湿度中保持至少 2 小时。随后将在下表 2 中指定的一系列有机液体逐滴施用于织物样品。开始使用最低编号的测试液体(排斥性评级为 1), 在至少间隔 5mm 的三个位置中的每一个上放置 1 滴(直径约 5mm 或体积 0.05ml)。对各滴观察 30 秒。如果在该过程结束时, 3 滴中的 2 滴仍为球形且在液滴周围无芯吸, 则将 3 滴下一个更高编号的液体放置在相邻的位置, 并同样观察 30 秒。继续该过程, 直至测试液体结果中的一种使 3 滴中的 2 滴不能保持球形至半球形, 或发生润湿或芯吸。

织物的斥油性评级为其中 3 滴中的 2 滴保持球形至半球形、无芯吸 30 秒的最高编号的测试液体。通常, 认为评级为 5 或更高的经处理的织物为良好至优异; 评级为 1 或更高的织物可用于某些应用。

表 2. 斥油性测试液体

斥油性评级编号	测试溶液
1	NUJOL 纯化矿物油
2	65/35 体积的 Nujol/正十六烷, 21°C
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

注: NUJOL 为 Plough, Inc.的商标, 为于 38°C 下的赛波特粘度为 360/390, 于 15°C 下的比重为 0.880/0.900 的矿物油。

测试方法 4-加速染污测试

筒式研磨机(在辊筒上)用于将合成污物滚抹(tumble)至地毯样品上。合成污物如 AATCC 测试方法 123-2000, 第 8 章所述制备。如下制备涂覆污物的珠。将 3 g 合成污物和 1 升直径为 1/8-3/16 英寸

(0.32-0.48cm)的干净的尼龙树脂珠(SURLYN 离聚物树脂珠)放置在干净的空罐中。SURLYN 为乙烯/甲基丙烯酸共聚物(得自杜邦纳慕尔公司, Wilmington DE)。将罐盖盖上,并用管道胶带密封,将罐在辊筒上旋转 5 分钟。从罐中除去涂覆污物的珠。

如下制备插入转鼓的地毯样品。用于这些测试的地毯样品总尺寸为 8×25 英寸(20.3×63.5cm)。同时测试一个测试样品和一个对照样品。以相同的方向放置所有样品的地毯堆。纵向切割各地毯样品的较短一侧(具有簇绒的条(with the tuft rows))。将强力粘合胶带放置在地毯片的背后使其紧固在一起。将地毯样品放置在干净的空筒式研磨机中,使簇绒面向转鼓中心。用刚性金属丝将地毯在筒式研磨机中固定于原位。将 250 cc 涂覆污物的树脂珠和 250 cc 球轴承(直径 5/16 英寸, 0.79cm)放置在筒式研磨机中。将筒式研磨机盖盖上,并用管道胶带密封。将转鼓在辊筒上以 105rpm 运转 2.5 分钟。停止辊筒,反转筒式研磨机的方向。将转鼓在辊筒上以 105rpm 再运转 2.5 分钟。除去地毯样品,均匀抽真空,以除去多余的灰尘。将涂覆污物的珠丢弃。

将经污染的地毯与初始未经污染的地毯相比测量衡量测试和对照物品的 ΔE 色差。进行加速染污测试后,对各地毯进行颜色测量。对于各对照和测试样品,测量地毯的颜色,将样品污染,测量经污染的地毯的颜色。 ΔE 为经污染和未经污染样品的颜色差异,用正数表示。使用 Minolta Chroma Meter CR-310 对各物品进行色差测量。在地毯样品的 5 个不同的区域进行颜色读取,记录平均 ΔE 。各测试物的对照地毯与测试物的颜色和构造相同。对照地毯未用任何含氟化学品处理。

通过下式计算在转鼓污染后所排斥(blocked)污物的百分比,用“在转鼓污染后排斥的污物%”表示:

$$\text{在转鼓污染后排斥的污物\%} = \frac{[(\text{污染的未经处理的地毯的 } \Delta E) - (\text{污染的经处理的地毯的 } \Delta E)] \times 100\%}{(\text{污染的未经处理的地毯的 } \Delta E)}$$

实施例

除非另外具体说明，否则对于在实施例部分中的所有的表格，测得的氟为氟与经处理的织物或地毯的总重量的重量比。用于各实施例的单体 A、B 和 C 如下制备。

单体 A

向配备顶部搅拌器、2 个加料漏斗、热电偶和氮气流体系的 1000ml 四颈圆底烧瓶中加入 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟-1-辛醇 (81.1g, 0.223mol, 1.05 当量)和无水己烷(175ml)。冷却至-10℃后，滴加购自 Sigma-Aldrich 的甲基丙烯酸 2-异氰酸根乙酯(30ml, 0.212mol, 1.0 当量)的无水己烷(175ml)溶液，保持温度低于 0℃。接着，滴加二月桂酸二丁锡(1.0ml, 0.0017mol, 0.008 当量)的无水己烷(35ml)溶液，保持温度低于 0℃。让反应物温热至室温(约 20℃)。得到澄清的无色溶液。在 1 小时时，取出样品用于 GC 和 LC/MS(API-ES+)。GC 表明不含原料 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟-1-辛醇。LC/MS 表明存在所需的产物 2-丙烯酸 2-甲基-2-[[[(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基)氧基]羰基]氨基]乙酯(M+H 和 M+Na)。2 小时后，将反应混合物冷却至-10℃，以沉淀产物。将浆料搅拌 30 分钟，随后通过中等玻璃料(medium frit)过滤。被分离的固体用少量冷己烷冲洗，在氮气阀帽下干燥。中途通过干燥处理，用研钵和研杵研磨固体，以促进干燥和破裂大碎片。干燥至恒重后，得到 100.8g(92%)蜡状白色固体状的产物 2-丙烯酸 2-甲基-2-[[[(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基)氧基]羰基]氨基]乙酯，熔点 35-36℃。NMR (1H、13C 和 19F-NMR, 在 CDCl₃ 中)、LC/MS (API-ES+) 和(APCI+)证实了所需的产物。GC 表明仅 1 个峰。

单体 B

使用单体 A 的步骤进行反应，使用甲基丙烯酸 2-异氰酸根乙酯，且使用 3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟-1-己醇代替 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-

十三氟-1-辛醇。产生的产物为 2-丙烯酸 2-甲基-2-[[[(3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基)氧基]羰基]氨基]乙酯，收率 81%。

单体 C

使用单体 A 的步骤进行反应，使用甲基丙烯酸 2-异氰酸根乙酯，且使用 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟-1-癸醇代替 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟-1-辛醇。产生的产物为 2-丙烯酸 2-甲基-2-[[[(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基)氧基]羰基]氨基]乙酯，收率 92%。

实施例 1

在配备冷凝器、机械搅拌器、气体入口和气体出口的 500ml 四颈圆底烧瓶中，加入单体 A(4.20g, 0.00809mol)、丙烯酸十八酯(1.31g, 0.00405mol)、十二烷硫醇(0.30g)、VAZO 67 (0.75g)和 THF(95g)。于 20℃下搅拌 1 小时，同时将干燥的氮气轻轻鼓泡通过溶液，以除去任何的氧气。用氮气层代替氮气鼓泡，并将反应混合物加热至 70℃，同时搅拌 12 小时。冷却后，通过气相色谱法分析反应混合物，证实大于 95%的单体已聚合。无需进一步鉴定，如实施例 2-18 所述，使用测试方法 1 将共聚物溶液施用于织物。使用测试方法 2 和 3 测试经处理的织物的斥水性和斥油性。结果列于表 4。

实施例 2-25

对于实施例 2-实施例 25 的各实施例，使用实施例 1 的步骤制备列于表 3 的共聚物。使用测试方法 1，由最终负载为约 4000 μg 氟/g 织物的四氢呋喃溶液，将所得到的共聚物实施例 2-18 各自施用于在下表 4 中所述的各种织物。用于测试的棉织物为织造棉织物，染色但未涂饰，由 Avondale Mills (Warrenville, SC)制造，织物重量为 210g/m²。用于测试的尼龙织物为织造尼龙织物，染色但未涂饰，由 Avondale Mills (Warrenville, SC)制造，织物重量为 76g/m²。用于测

试的非织造织物为非织造纺粘-熔喷-纺粘聚丙烯织物(SMS PP)，由 Kimberly-Clark (Roswell, GA)制造，织物重量为 39g/m^2 。织物重量为 80g/m^2 的 SONTARA 织物为射流喷网聚酯-纤维素，由杜邦纳幕尔公司 (Nashville, TN)制造。使用测试方法 2 和 3 测试经处理的织物的斥水性和斥油性。结果见表 4。

表 3

实施例	单体 B(g)	单体 A(g)	单体 C(g)	共聚单体	
				名称	(g)
实施例 2		4.20		甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯 (diethylaminoethyl methacrylate)	0.75
实施例 3		4.20		甲基丙烯酸 2-乙基己酯	0.80
实施例 4		4.20		氯乙烯	0.39
				丙烯酸十八酯	1.31
实施例 5		4.20		甲基丙烯酸丁酯	1.21
实施例 6		4.20		丙烯酰胺	0.29
实施例 7		4.20		甲基丙烯酸十二烷基酯	1.14
实施例 8		4.20		甲基丙烯酸缩水甘油酯	0.57
				丙烯酸十八酯	1.31
实施例 9			3.83	丙烯酸十八酯	1.41
实施例 10	4.90			丙烯酸十八酯	1.90
实施例 11		1.92	2.10	丙烯酸十八酯	1.31
实施例 12			0.21	丙烯酸十八酯	1.31
实施例 13			4.31	丙烯酸十八酯	0.33
实施例 14			3.38	苯乙烯	0.42
实施例 15			3.38	甲基丙烯酸羟丁酯	0.64
实施例 16			3.38	十一烯酸乙酯	0.86
实施例 17			3.38	甲基丙烯酸	0.35
实施例 18			3.38	甲基丙烯酸磷酸乙二醇酯	0.85
实施例 19		4.20		硬脂酸乙烯酯	1.20
实施例 20		4.20		甲基丙烯酸十八酯	1.37
实施例 21		4.20		乙酸乙烯酯	0.35
实施例 22		4.20		乙基乙烯基醚	0.29
实施例 23		8.40		甲基丙烯酸甲酯	1.62
实施例 24	4.90			甲基丙烯酸十八酯	1.37
实施例 25	2.45	2.10		丙烯酸十八酯	1.31

表 4

实施例	斥 IPA*性/斥水性			斥油性			
	棉	尼龙	SONTARA	棉	尼龙	SMS PP*	SONTARA
1	4	4	5	3	3	2	5
2	5	4	4	5	4	3	6
3	4	4	3	5	3	1	6
4	5	5	5	4	2	2	5
5	5	4	4	5	3	2	6
6	5	4	4	6	4	5	6
7	4	4	4	3	2	1	4
8	5	5	5	4	2	2	4
9						5	
10						4	
11						4	
12						0	
13						5	
14						6	
15						6	
16						5	
17						6	
18						6	
19	5	4.5	4.5	6	2	4.5	6
20	4.5	3	4	5	0.5	2.5	4.5
21	3.5	3	1.5	6	4	0.5	6
22	5	4.5	4	6	5.5	4.5	6
23	4	4	3	6	2	2.5	6
24	3	3	0.5	2	0.5	0	1
25	4	4	4	4.5	0.5	2.5	4
未经处理的	0	0	0	0	0	0	0

*IPA = 异丙醇

+ SMS PP 为纺粘-熔喷-纺粘聚丙烯非织造织物。

表 4 中的数据表明,用于本发明方法的宽范围的共聚物提供斥水性、斥醇性和斥油性。各种共聚物显示了在棉和尼龙织物和 SONTARA 射流喷网非织造织物上的良好至优异的斥水性/斥 IPA 性。用于本发明方法的各种共聚物显示了在棉织物和 SONTARA 非

织造织物上的良好至优异的斥油性。对于尼龙,与未经处理的对照物相比,所有的实施例改进斥油性。与未经处理的对照物相比,本发明所使用的共聚物在纺粘-熔喷-纺粘聚丙烯非织造织物上改进了斥油性。实施例 12 表明在该非织造织物上的斥油性结果差,可能是由于使用了非常低含量的单体 C,然而包含较高含量的含有相同共聚单体的单体 C 的实施例 13 和 14 显示了优异的排斥性。

将实施例 3 的共聚物的四氢呋喃溶液以一系列不同的处理速率施用于 SONTARA 织物。结果见表 5。

表 5 在 SONTARA 上的含氟量系列

实施例	氟与 SONTARA 的目标重量比(ppm*)	斥油性	斥 IPA 性/斥水性
3	200	4	0
3	500	5	0
3	1000	5	1
3	2000	6	3
3	4000	6	3
3	6000	6	3
未经处理的	0	0	0

*ppm = $\mu\text{g/g}$

表 5 中的数据表明,用于本发明方法的共聚物在较低施用水平下是有效的。实施例 3 表明在 200-6000ppm 的氟(以重量计)之间 SONTARA 非织造织物具有明显的斥油性,且在 2000-6000ppm 的氟(以重量计)之间 SONTARA 非织造织物具有良好的斥 IPA 性/斥水性。

用实施例 17、21、22 和 23 的共聚物处理染成黄色的商品地毯尼龙-6,6 四孔空心 INVISTA-ANTRON level loop 28oz/yd²(0.9kg/m²)地毯,并如上所述使用测试方法 2、3 和 4 测试染污和排斥性能。结果见表 6。

表 6

用实施例的共聚物处理	斥 IPA 性/斥水性	斥油性	测得的氟与织物的重量比(ppm)*	%在转鼓污染后排斥的污物
17	2	1	780	28%
23	3	2	130	19%
22	4	4	380	18%
21	4	4	510	8%
未经处理的	0	0	10	"0"

*通过 AATCC 测试方法#189 测定氟量。ppm = $\mu\text{g/g}$ 。

表 6 中的数据表明，甚至当以低至地毯纤维的 130ppm 重量的含氟量施用于地毯时，本发明方法所使用的共聚物赋予有效的斥干污物性。

实施例 26

在塑料烧杯中混合 36.7g 去离子水、2.0g 十三烷醇-5EO(ETHAL TDA-5，其为用于稳定乳液的非离子表面活性剂，得自 Ethox Chemicals, Greenville, SC)、7.1g 十八烷基甲基[聚氧乙烯(15)]氯化铵(ETHOQUAD 18/25，其为用于稳定乳液的阳离子表面活性剂，得自 Akzo-Nobel, Chicago, Illinois)、0.6g 7EO 甲基丙烯酸酯(BLEMMER 350，共聚单体形式，得自 NOF-America, White Plains, NY)、5.2g 甲基丙烯酸十八酯、0.6g 羟甲基丙烯酰胺、0.3g 甲基丙烯酸羟乙酯、0.16g 十二烷硫醇、8.6g 一缩二丙二醇和 24.4g 如前所述制备的单体 B。将反应混合物加热至 55℃，并在超声波破碎仪中乳化 2 分钟，直至得到均匀的牛奶状的白色乳液。将该溶液装入配备氮气层、冷凝器、顶部搅拌器和温度探头的 250ml 烧瓶中，设定氮气喷射，并于 170rpm 下搅拌。当温度降至低于约 30℃时，将烧瓶转换为氮气层，并加入 1.8g 偏二氯乙烯。将溶液搅拌 15 分钟。15 分钟后，加入 0.18g VAZO-50 引发剂(得自杜邦纳慕尔公司，Wilmington, DE)的 6.77g 去离子水溶液。随后在 30 分钟内将反应混

合物加热至 50℃。将溶液于 50℃下搅拌 8 小时。8 小时后，将溶液冷却至室温，并加入 0.19g SUPRALATE WAQE (得自 Witco, Houston TX) 的 21.25g 去离子水溶液，同时搅拌 15 分钟。随后使用重力过滤器，通过滤乳器将溶液过滤至小颈瓶中。

使用测试方法 1 的浸轧浴(浸渍)法，将所得到的共聚物分散体施用于 100%棉织物和 35%/65%棉/聚酯混纺织物。计算用于浸轧浴的氟化共聚物分散体的量，使得在织物上的含氟量为 1500-2000 μg 氟/g 织物。约 10g/l 封端异氰酸酯用于浸轧浴。使用的封端异氰酸酯为 HYDROPHOBOL XAN(得自汽巴精化, High Point, NC)。包括 70g/l 的抗皱剂 PERMAFRESH EFC(得自 Omnova Solutions, Chester, SC)。施用后，将织物于约 160℃下固化约 3 分钟。处理和固化后，让织物“静置(rest)”。如上所述，使用测试方法 2 和 3 测试棉织物的斥水性和斥油性。结果见表 7。

实施例 27

使用实施例 26 的步骤，不同之处在于在乳液共聚中用 19.5g 如前所述制备的单体 A 代替单体 B。使用测试方法 1 的浸轧浴(浸渍)法，将所得到的共聚物分散体施用于 100%棉织物和 35%/65%棉/聚酯混纺织物。计算用于浸轧浴的氟化共聚物分散体的量，使得在织物上的含氟量为 1500-2000 μg 氟/g 织物(以重量计)。将约 10g/l 封端异氰酸酯用于浸轧浴。使用的封端异氰酸酯为 HYDROPHOBOL XAN(得自汽巴精化, High Point, NC)。包括 70g/l 的抗皱剂 PERMAFRESH EFC(得自 Omnova Solutions, Chester, SC)。施用后，将织物于约 160℃下固化约 3 分钟。处理和固化后，让织物“静置”。如上所述，使用测试方法 2 和 3 测试棉织物的斥水性和斥油性。结果见表 7。

实施例 28

使用实施例 26 的步骤，不同之处在于在乳液共聚中用 19.5g 如前所述制备的单体 C 代替单体 B。使用测试方法 1 的浸轧浴(浸渍)法，将所得到的共聚物分散体施用于 100%棉织物和 35%/65%棉/聚酯混纺织物。计算用于浸轧浴的氟化共聚物分散体的量，使得在织物上的含氟量为 1500-2000 μg 氟/g 织物(以重量计)。将约 10g/l 封端异氰酸酯用于浸轧浴。使用的封端异氰酸酯为 HYDROPHOBOL XAN(得自汽巴精化, High Point, NC)。包括 70g/l 的抗皱剂 PERMAFRESH EFC(得自 Omnova Solutions, Chester, SC)。施用后，将织物于约 160 $^{\circ}\text{C}$ 下固化约 3 分钟。处理和固化后，让织物“静置”。如上所述，使用测试方法 2 和 3 测试棉织物的斥水性和斥油性。结果见表 7。

表 7 乳液共聚物的排斥性能评价

实施例	聚酯/棉		棉		测得的氟与织物的重量比 (ppm)*
	斥油性	斥 IPA 性/ 斥水性	斥油性	斥 IPA 性/ 斥水性	
26	1	5	1	4	1640
27	4	8	4	5	1990
28	3	6	3	4	1520
未经处理的	0	0	0	0	

*通过 AATCC 测试方法#189 测定氟量。ppm = $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

表 7 中的数据表明，当施用于聚酯/棉或 100%棉织物时，通过氟化氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯单体的乳液共聚制备的用于本发明的共聚物得到有效的斥油性、斥水性和斥醇性。