

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 220/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780028517.X

[43] 公开日 2009 年 7 月 29 日

[11] 公开号 CN 101495525A

[22] 申请日 2007.8.8

[21] 申请号 200780028517.X

[30] 优先权

[32] 2006.8.8 [33] US [31] 11/500,532

[86] 国际申请 PCT/US2007/017674 2007.8.8

[87] 国际公布 WO2008/021153 英 2008.2.21

[85] 进入国家阶段日期 2009.2.1

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 W·邱

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 李进 韦欣华

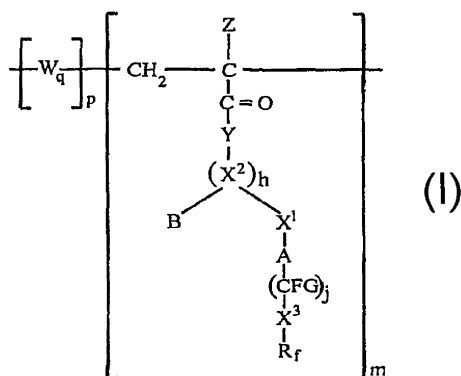
权利要求书 6 页 说明书 28 页

[54] 发明名称

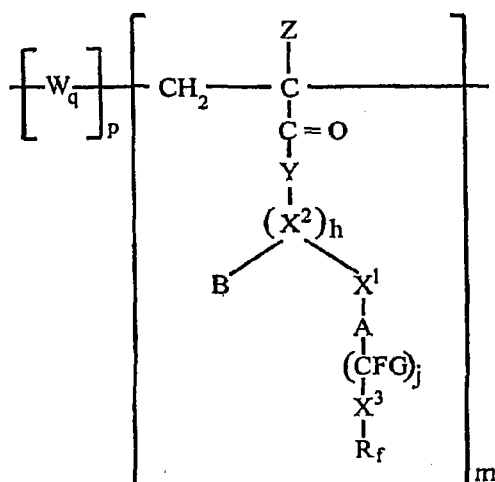
包含氟化的酰胺的聚(甲基)丙烯酸酯和聚(甲基)丙烯酸酯

[57] 摘要

一种组合物,所述组合物包含具有任意顺序式 I 重复单元的共聚物,其中 R_f 为任选被至少一个氧原子中断的具有约 1 - 约 20 个碳原子的直链或支链全氟烷基或其混合, X_3 为氧或 X_1 , 各 X_1 独立为任选包含氧、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, G 为 F 或 CF_3 , A 为酰胺, j 为零或正整数, X_2 为有机连接基, Y 为 O、N 或 S, 当 Y 为 N 时, h 为零, 当 Y 为 O 或 S 时, h 为 1, Z 为 H、具有约 1 - 约 4 个碳原子的直链或支链烷基或卤素, B 为 H 或式 (B), 其中 R_f 、 X_1 、 X_3 、G、A 和 j 如上所定义, 条件是当 B 为 H 时, j 为正整数, m 为正整数, 当 Y 为 O 时, q 为零或正整数, 当 Y 为 N 或 S 时, q 为正整数, 当 Y 为 O 时, p 为零或正整数, 当 Y 为 N 或 S 时, p 为正整数, 各 W 独立为各种共聚物单元。



1. 一种组合物, 所述组合物包含具有任意顺序式 I 重复单元的共聚物



式 1

其中

R_f 为任选被至少一个氧原子中断的具有约 1-约 20 个碳原子的直链或支链全氟烷基或其混合,

X^3 为氧或 X^1 ,

各 X^1 独立为任选包含氧、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,

G 为 F 或 CF_3 ,

A 为酰胺,

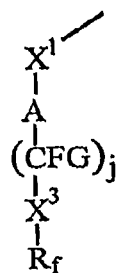
j 为零或正整数,

X^2 为有机连接基,

Y 为 O、N 或 S,

当 Y 为 N 时, h 为零, 当 Y 为 O 或 S 时, h 为 1,

Z 为 H、具有约 1-约 4 个碳原子的直链或支链烷基或卤素,



B 为 H 或

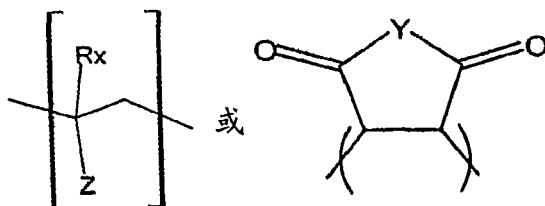
其中

R_f 、 X^1 、 X^3 、G、A 和 j 如上所定义，条件是当 B 为 H 时，j 为正整数，

m 为正整数，

当 Y 为 O 时，q 为零或正整数，当 Y 为 N 或 S 时，q 为正整数，

当 Y 为 O 时，p 为零或正整数，当 Y 为 N 或 S 时，p 为正整数，



各 W 独立为

或 $[\text{R}^1\text{-X}^1\text{-Y-C(O)-C(Z)-CH}_2]$ ，

其中

X^1 、Y 和 Z 如上文所定义，

R_x 为 $\text{C(O)O(R}^1)$ 、 $\text{C(O)N(R}^2)_2$ 、 $\text{OC(O)(R}^1)$ 、 $\text{SO}_2(\text{R}^1)$ 、 $\text{C}_6(\text{R}^3)_5$ 、 $\text{O(R}^1)$ 、卤素或 R^1 ；

各 R^1 独立为 H、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{-CH(O)CH}_2$ 、 $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_i\text{R}^4$ 、 $[\text{C}_n\text{C}_{2n}]\text{N(R}^4)_2$ 或 $[\text{C}_n\text{H}_{2n}]\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ，

n 为 1-40，

R^4 为 H 或 $\text{C}_s\text{H}_{2s+1}$ ，

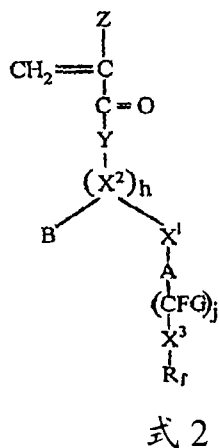
s=0-40，

i=1-200，

各 R^2 独立为 H 或 $\text{C}_t\text{H}_{2t+1}$ ，其中 t 为 1-20，

各 R^3 独立为 H、 COOR^1 、卤素、 $\text{N}(\text{R}^1)_2$ 、 OR^1 、 SO_2NHR^1 、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 或 SO_3M ，其中 R^1 如上文所定义，和
M 为 H、碱金属盐、碱土金属盐或铵。

2. 一种组合物，所述组合物包含式 2



其中

R_f 为任选被至少一个氧原子中断的具有约 1-约 20 个碳原子的线性全氟烷基或其混合，

X^3 为氧或 X^1 ，

各 X^1 独立为任选包含氧、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，

G 为 F 或 CF_3 ，

A 为酰胺，

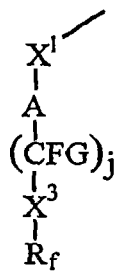
j 为零或正整数，条件是当 Y 为 N 时，j 为正整数，

X^2 为有机连接基，

Y 为 O、N 或 S，

当 Y 为 N 时，h 为零，当 Y 为 O 或 S 时，h 为 1，

Z 为 H、具有约 1-约 4 个碳原子的直链或支链烷基或卤素，和

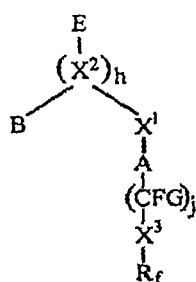


B 为 H 或

其中

R_f 、 X^1 、 X^3 、G、A 和 j 如上文所定义。

3. 一种组合物，所述组合物包含式 3



式 3

其中

R_f 为任选被至少一个氧原子中断的具有约 1-约 20 个碳原子的线性全氟烷基或其混合，

X^3 为氧或 X^1 ，

各 X^1 独立为任选包含氧、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，

G 为 F 或 CF_3 ，

A 为酰胺，

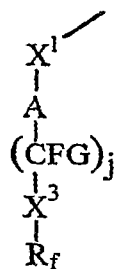
j 为零或正整数，条件是当 Y 为 N 时，j 为正整数，

X^2 为有机连接基，

Y 为 O、N 或 S，

当 Y 为 N 时，h 为零，当 Y 为 O 或 S 时，h 为 1，

Z 为 H、具有约 1-约 4 个碳原子的直链或支链烷基或卤素，和



B 为 H 或

其中

R_f 、 X^1 、 X^3 、G、A 和 j 如上文所定义，E 选自羟基、胺、卤素和硫醇，条件是当 E 为胺时，h 为零，当 E 不是胺时，h 为 1。

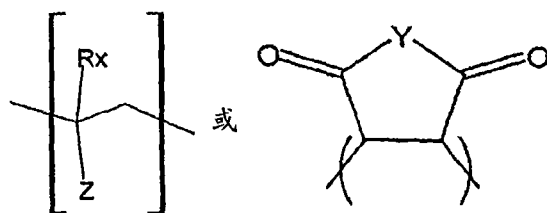
4. 权利要求 1、2 或 3 的组合物，其中 R_f 为具有式 $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n$ 的全氟烷基或其混合，其中 n 为 2-约 20。

5. 权利要求 4 的组合物，其中 n 为 3 或 6。

6. 权利要求 1、2 或 3 的组合物，其中 X^1 选自直链、支链或环状亚烷基、苯基、亚芳基、亚芳烷基、磺酰基、硫氧基、亚磺酰胺基、碳酰胺基、羰氧基、亚尿烷基、次脲基及其组合。

7. 权利要求 1、2 或 3 的组合物，其中 X^2 为 R^5C ，其中 R^5 为 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基。

8. 权利要求 1 的组合物，其中 W 为



和 R_x 为 $\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{R}^1)$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}_6(\text{R}^3)_5$ 或卤素。

9. 权利要求 1 的组合物，所述组合物为水分散体或溶液形式。

10. 权利要求 1 的组合物，所述组合物还包含以下中的至少一种

a) 提供免熨烫、易于熨烫、控制收缩、无皱、免烫、水分控制、柔软、强度、防滑、防静电、防钩伤、防起球、防沾污、去沾污、防

污迹、去污、防水、防油、气味控制、抗微生物或防晒表面效应的试剂，

b) 表面活性剂、抗氧化剂、耐光剂、色牢剂、水、pH 调节剂、交联剂、润湿剂、增量剂、发泡剂、加工助剂、润滑剂、封端的异氰酸酯、非氟化的增量剂，或

c) 其组合。

11. 权利要求 1 的组合物，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 N-羟甲基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯、(甲基)丙烯酸烷氧基酯、氟化的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯、丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸氨基烷基酯盐酸盐、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、氯乙烯和烯烃。

12. 一种给予基底防水性和防油性的方法，所述方法包括使所述基底与权利要求 1、10 或 11 的组合物接触。

13. 一种基底，所述基底已应用权利要求 1、10 或 11 的组合物。

包含氟化的酰胺的聚(甲基)丙烯酸酰胺和聚(甲基)丙烯酸酯

发明背景

已知各种组合物用作处理剂以为基底提供表面效应。表面效应包括防潮、防污迹、防沾污和其他效应，这些效应对纤维基底和例如硬表面等其他基底特别有用。许多此类处理剂为氟化的聚合物或共聚物。

大部分用作用于给予基底抗耐性的处理剂的市售氟化聚合物主要在全氟烷基链中包含八个或更多碳原子以提供所需抗耐性。Honda等在 *Macromolecules*, 2005, 38, 5699-5705 中教导了对大于 8 个碳原子的全氟烷基链而言， R_f 基团的取向被保持在平行构型，而对于具有少于 6 个碳原子的链而言，会发生再取向，这降低了表面性质，例如接触角。因此短链全氟链烃一般不能取得商业上的成功。

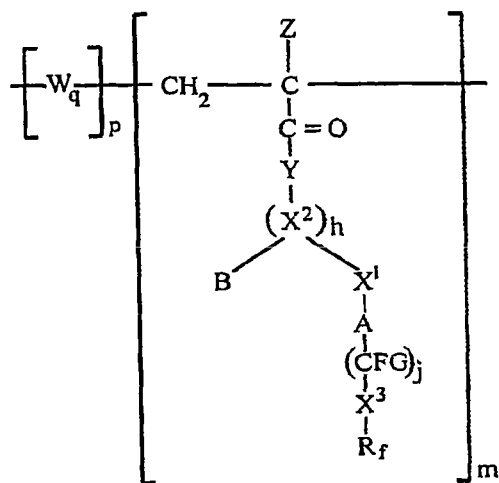
已进行各种尝试以增强特定表面效应和提高氟效率；即提高处理剂的效率或性能从而使实现同等性能所需的高成本氟化聚合物更少或者使用等量氟却具有更好的性能。要求降低全氟烷基的链长从而降低存在的氟的量，却仍获得相同或更好的表面效应。美国专利 3,576,018 公开了用作防油剂和防水剂的氟化丙烯酸酰胺单体，所述氟化丙烯酸酰胺单体包含具有 3-17 个碳原子的全氟烷基或氟化的异烷氧基烷基。没有公开聚合物或共聚物。

需要以下聚合物组合物：所述组合物显著地提高了用于纤维基底和硬表面基底的氟化聚合物处理剂的抗耐性和防污性，却使用更少的氟。本发明提供了此类组合物。

发明概述

本发明包括组合物，所述组合物包含具有任意顺序式 I 重复单元

的共聚物



式 I

其中

R_f 为任选被至少一个氧原子中断的具有约 1-约 20 个碳原子的直链或支链全氟烷基或其混合,

X^3 为氧或 X^1 ,

各 X^1 独立为任选包含氧、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,

G 为 F 或 CF_3 ,

A 为酰胺,

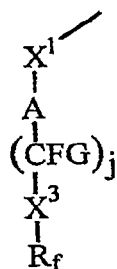
j 为零或正整数,

X^2 为有机连接基,

Y 为 O、N 或 S,

当 Y 为 N 时, h 为零, 当 Y 为 O 或 S 时, h 为 1,

Z 为 H、具有约 1-约 4 个碳原子的直链或支链烷基或卤素,



B 为 H 或

其中

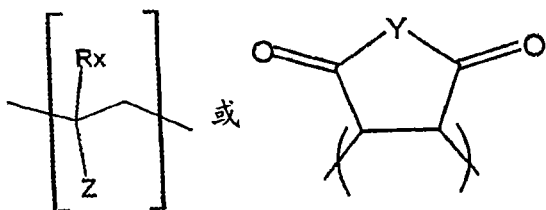
R_f 、 X^1 、 X^3 、G、A 和 j 如上所定义，条件是当 B 为 H 时，j 为正整数，

m 为正整数，

当 Y 为 O 时，q 为零或正整数，当 Y 为 N 或 S 时，q 为正整数，

当 Y 为 O 时，p 为零或正整数，当 Y 为 N 或 S 时，p 为正整数，

和



各 W 独立为

或 $[\text{R}^1-\text{X}^1-\text{Y}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{Z})-\text{CH}_2]$ ，

其中

X^1 、Y 和 Z 如上文所定义，

R_x 为 $\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{R}^1)$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{OC}(\text{O})\text{O}(\text{R}^1)$ 、 $\text{SO}_2(\text{R}^1)$ 、 $\text{C}_6(\text{R}^3)_5$ 、 $\text{O}(\text{R}^1)$ 、卤素或 R^1 ；

各 R^1 独立为 H、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ 、 $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_i\text{R}^4$ 、 $[\text{C}_n\text{C}_{2n}]\text{N}(\text{R}^4)_2$ 或 $[\text{C}_n\text{H}_{2n}]\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ，

n 为 1-40，

R^4 为 H 或 $\text{C}_s\text{H}_{2s+1}$ ，

s=0-40，

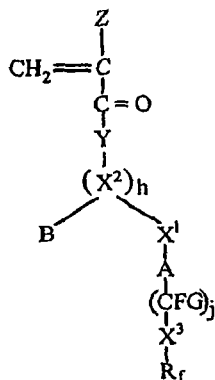
i=1-200，

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

各 R^3 独立为 H、 $COOR^1$ 、卤素、 $N(R^1)_2$ 、 OR^1 、 SO_2NHR^1 、 $CH=CH_2$ 或 SO_3M , 其中 R^1 如上文所定义, 和

M 为 H、碱金属盐、碱土金属盐或铵。

本发明还包括包含式 2 的组合物

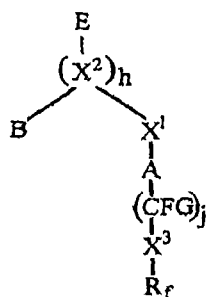


式 2

其中

R_f 、 X^1 、 X^3 、 G 、 j 、 A 、 Y 、 X^2 、 h 、 B 和 Z 各自如上文就式 1 所定义, 条件是当 Y 为 N 或 S 时, j 为正整数。

本发明还包括包含式 3 的组合物。



式 3

其中

R_f 、 X^1 、 X^3 、 G 、 j 、 A 、 B 、 X^2 和 h 各自如上文就式 2 所定义, E 选自羟基、胺、卤素和硫醇, 条件是当 E 为胺时, h 为零, 当 E 不是胺时, h 为 1。

本发明还包括给予基底防水性和防油性的方法, 所述方法包括使

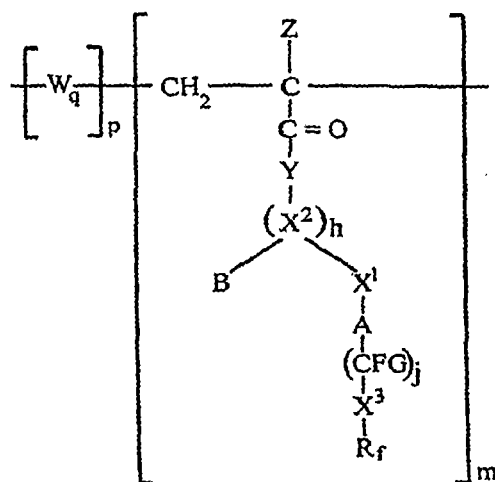
所述基底与如上文所定义的式 1 组合物接触。

本发明还包括已应用如上文所定义的式 1 组合物的基底。

发明详述

本文以大写表示所有商标。在本文所有实例中，术语“(甲基)丙烯酸酯”用于指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。术语“(甲基)丙烯酰基氯”用于指丙烯酰基氯和甲基丙烯酰基氯。术语“(甲基)丙烯酰胺”用于指丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。

本发明包括共聚物，所述共聚物具有任意顺序式 I 重复单元



式 1

其中

R_f 为任选被至少一个氧原子中断的具有约 1-约 20 个碳原子的直链或支链全氟烷基或其混合，

X^3 为氧或 X^1 ，

各 X^1 独立为任选包含氧、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，

G 为 F 或 CF_3 ，

A 为酰胺，

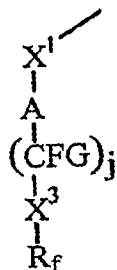
j 为零或正整数，条件是当 B 为 H 时，j 为正整数，

X^2 为有机连接基，

Y 为 O、N 或 S,

当 Y 为 N 时, h 为零, 当 Y 为 O 或 S 时, h 为 1,

Z 为 H、具有约 1-约 4 个碳原子的直链或支链烷基或卤素,



B 为 H 或

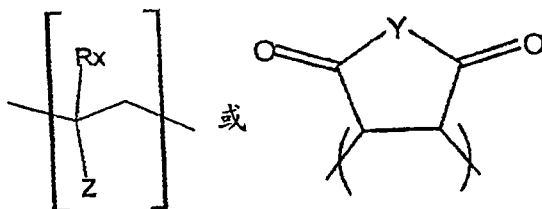
其中

R_f 、 X^1 、 X^3 、G、j 和 A 如上所定义, 条件是当 B 为 H 时, j 为正整数,

m 为正整数,

当 Y 为 O 时, q 为零或正整数, 当 Y 为 N 或 S 时, q 为正整数,

当 Y 为 O 时, p 为零或正整数, 当 Y 为 N 或 S 时, p 为正整数,



各 W 独立为

或 $[\text{R}^1-\text{X}^1-\text{Y}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2\text{Z}]$,

其中

X^1 、Y 和 Z 如上文所定义,

R_x 为 $\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{R}^1)$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{OC}(\text{O})(\text{R}^1)$ 、 $\text{SO}_2(\text{R}^1)$ 、 $\text{C}_6(\text{R}^3)_5$ 、 $\text{O}(\text{R}^1)$ 、卤素或 R^1 ;

各 R^1 独立为 H、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ 、 $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_i\text{R}^4$ 、 $[\text{C}_n\text{C}_{2n}]\text{N}(\text{R}^4)_2$ 或 $[\text{C}_n\text{H}_{2n}]\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$,

n 为 1-40,

R^4 为 H 或 $\text{C}_s\text{H}_{2s+1}$,

$s=0-40$,

$i=1-200$,

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

各 R^3 独立为 H、 $COOR^1$ 、卤素、 $N(R^1)_2$ 、 OR^1 、 SO_2NHR^1 、 $CH=CH_2$ 或 SO_3M , 和

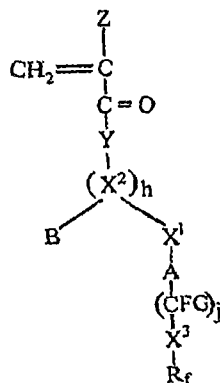
M 为 H、碱金属盐、碱土金属盐或铵。

优选 R_f 为具有约 1-约 18 个碳原子的直链或支链全氟烷基或其混合。更优选 R_f 为约 1-约 12 个碳原子或其混合。更优选 R_f 为约 1-约 6 个碳原子或其混合。

A 为酰胺。具体而言, A 为 $-CONR^5-$ 或 $-NR^5C(O)-$, 其中 R^5 为 H 或烷基。

合适的连接基团 X^1 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、硫氧基(sulfoxy)、亚磺酰胺基(sulfonamido)、碳酰胺基(carbonamido)、羰氧基、亚尿烷基(urethanylene)、次脲基(ureylene)($-NR^5CONR^5-$, 其中 R^5 为 H 或烷基)及其组合, 例如亚磺酰胺基亚烷基(sulfonamidoalkylene)。

通过使含氟化酰胺的丙烯酸单体、(甲基)丙烯酸烷基酯单体和任选的其他单体聚合制备式 1 共聚物。通过使氟化的(甲基)丙烯酸酯或非氟化的(甲基)丙烯酸酯与式 2 含氟化酰胺的氟化丙烯酸单体反应制备式 1 共聚物:

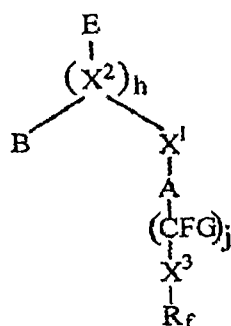


式 2

其中

R_f 、 X^1 、 X^3 、 G 、 j 、 A 、 B 、 Y 、 X^2 、 h 和 Z 各自如上文就式 1 所定义，条件是当 Y 为 N 或 S 时， j 为正整数。

用于制备式 1 共聚物的式 2 含氟化酰胺的丙烯酸单体通过使丙烯酸、丙烯酸酯或丙烯酰基氯与式 3 含氟化合物接触制备：



式 3

其中

R_f 、 X^1 、 X^3 、 G 、 j 、 A 、 X^2 和 h 各自如上文就式 2 所定义， E 选自羟基、胺、卤素和硫醇，条件是当 E 为胺时， h 为零，当 E 不是胺时， h 为 1。优选 E 为羟基或胺。

优选的反应条件为在约 0°C -约 60°C 温度。合适的溶剂包括四氢呋喃、甲基异丁基酮、丙酮或乙酸乙酯。使用叔胺作为碱以清除反应过程中形成的任何酰氯。

通过使全氟化的酯(依据美国专利 6,054,615 和美国专利 6,376,705 报道的方法制备，通过引用将其结合到本文)与三胺或二胺醇在溶剂或不在溶剂中反应制备式 3 化合物。该反应的反应条件取决于酯的结构。 α,α -二氟取代的酯与二胺的反应在约 5°C -约 35°C 温度进行。用于该反应的合适溶剂包括四氢呋喃、甲基异丁基酮、丙酮、 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 或醚。没有 α -氟取代的酯与二胺的反应在约 90°C -约 160°C 温度进行，优选约 100°C -约 140°C 。优选该反应不使用溶剂，但合适的溶剂包括氯苯、二甲基甲酰胺或 2-甲氧基乙基醚。

式3化合物也通过使全氟化的酰氟与二胺醇或胺醇反应制备。该反应在约-30℃~约40℃温度进行,优选约5℃-约25℃。用于该反应的合适溶剂包括四氢呋喃、甲基异丁基酮、丙酮、CHCl₃、CH₂Cl₂、2-甲氧基乙基醚或乙醚。

本发明式2含氟化酰胺的氟化丙烯酸单体然后与氟化的(甲基)丙烯酸酯或非氟化的(甲基)丙烯酸酯聚合制备式1共聚物。

适用于制备本发明式1共聚物的非氟化的(甲基)丙烯酸酯单体包括(甲基)丙烯酸烷基酯,其中所述烷基为包含1-约20个碳原子的直链或支链或其混合,优选约1-约18个碳原子。(甲基)丙烯酸C₁-C₂₀烷基酯(线性或支化的)的例子包括但不限于(甲基)丙烯酸烷基酯,其中所述烷基为甲基、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。优选的实例为丙烯酸2-乙基己基酯、丙烯酸十二烷基酯和丙烯酸十八烷基酯。

其他任选的单体也可用于聚合反应以制备包含其他重复单元的式1共聚物。这些任选的单体包括N-羟甲基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯、(甲基)丙烯酸烷氧基酯、氟化的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯、丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸氨基烷基酯盐酸盐、丙烯酰胺、烷基丙烯酰胺、乙酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、烷基乙烯基砵、苯乙烯、乙烯基苯甲酸、烷基乙烯基醚、马来酸酐、偏二氯乙烯、氯乙烯和烯烃。

任选的N-羟甲基单体的例子为N-羟甲基丙烯酰胺和N-羟甲基甲基丙烯酰胺。任选的(甲基)丙烯酸羟烷基酯的烷基链长为约2-约4个碳原子,其例子为丙烯酸2-羟乙基酯、甲基丙烯酸2-羟乙基酯。任选的(甲基)丙烯酸烷氧基酯的烷基链长也是约2-约4个碳原子,并如气相色谱/质谱所测包含1-约12个氧化烯烃单元/分子,优选约4-约10个氧化烯烃单元/分子,最优选约6-约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包括但不限于甲基丙烯酸2-羟乙

基酯环氧乙烷的反应产物。与 9 摩尔环氧乙烷反应得甲基丙烯酸 2-羟乙基酯/9-环氧乙烷加合物, 与 6 摩尔环氧乙烷反应得甲基丙烯酸 2-羟乙基酯/6-环氧乙烷加合物。其他任选的非氟化的单体可为苯乙烯、马来酸酐和偏二氯乙烯。当存在此类任选的单体时, 所使用的聚合方法为本领域熟练技术人员所知的传统方法。

在有机溶剂中通过自由基引发的式 2 含氟化酰胺的丙烯酸单体和(甲基)丙烯酸酯的混合物与上示任意任选的单体的聚合制备本发明式 1 氟化共聚物。本发明氟化的共聚物通过在装有搅拌装置与外部加热和冷却装置的合适反应容器中, 在有机溶剂里搅拌上述单体制备。加入自由基引发剂, 升温至约 40°C-约 60°C。可加入聚合调节剂或链转移剂以控制所得聚合物的分子量。聚合引发剂的例子为[2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)]。这些引发剂由 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware 以“VAZO”名称售出。聚合调节剂或链转移剂的实例为十二烷基硫醇。用于制备本发明式 1 共聚物的合适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。在惰性气体例如氮气中进行反应以排除氧气。可保持溶液以稀释和应用至基底。或者, 可通过用甲醇沉淀分离聚合物, 然后溶解在合适溶剂例如四氢呋喃中以应用至基底。反应产物为式 1 含氟化酰胺的共聚物。

可利用约 25-约 80%重量式 2 含氟化酰胺的丙烯酸酯、约 1-约 40%重量(甲基)丙烯酸酯和 0-约 75%重量任选的单体制备式 1 含氟化酰胺的共聚物。

然后将所得式 1 含氟化酰胺的共聚物倒入水中。将收集的聚合物溶解在选自简单(simple)醇、酮或四氢呋喃的溶剂中, 这些溶剂适于用作最终应用至基底的溶剂(下文称作“应用溶剂”)。用于应用至基底的最终产物为式 1 含氟化酰胺的共聚物的溶液。

本发明还包括如上文所定义的式 2 组合物, 其中 R_f 是线性的。该组合物如上文所述通过使丙烯酸、丙烯酸酯或丙烯酰氯与如上文所

定义的式3含氟化合物(其中 R_f 是线性的)接触制备。该组合物用于制备其中 R_f 是线性的式1组合物。

本发明还包括如上文所定义的式3组合物, 其中 R_f 是线性的。该组合物如上文所述通过三胺或二胺醇与其中全氟基团是线性的全氟化的酯反应制备。该组合物用于制备其中 R_f 是线性的式2组合物。

本发明还包括给予基底防油性和防水性的方法, 所述方法包括使本发明式1含氟化酰胺的共聚物溶液与基底接触。合适的基底包括如下文所定义的纤维或硬表面基底。利用传统方法进行接触。通过本领域熟练技术人员所知的许多方法将式1共聚物有效应用至纤维基底上, 例如: 搓涂(padding)、喷、与发泡剂一起发泡、挠曲夹(flex-nip)、夹(nip)、辊式舐涂(kiss-roll)、尽染(exhaustion)、绞盘染槽(beck)、绞(skein)、绞盘(winch)、液体喷射(liquid injection)、溢流(overflow flood)、在绳状染色(beck dyeing)设备中尽染(exhaust)或在连续染色操作过程中连续尽染。通过此类方法将其应用于染色或未染色基底上。对硬表面基底而言, 应用方法包括例如利用刷子、滚筒、搓涂用丝棉团、垫子、海绵、梳子、手动泵分配器、压缩空气驱动的喷枪、电或静电喷雾器、背包式喷雾应用设备、布、纸、羽毛、铁笔、刀和其他传统应用工具。如果将浸渍用作应用共聚物的方法, 则不需要特殊设备。

将本发明式1含氟化酰胺的共聚物溶液直接应用于基底, 或与其他任选的织物整理剂或表面处理剂结合。此类任选的其他组分包括目的在于获得其他表面效应的处理剂或整理剂, 或通常与此类试剂或整理剂一起使用的添加剂。此类其他组分包括提供例如免熨烫、易于熨烫、控制收缩、无皱、免烫(permanent press)、水分控制、柔软、强度、防滑、防静电、防钩伤、防起球、防沾污、去沾污、防污迹、去污、防水、防油、气味控制、抗微生物、防晒和类似效应的表面效应的化合物或组合物。可在本发明共聚物之前、之后或同时将一种或多种此类处理剂或整理剂应用于基底。例如对纤维基底而言, 当处理混合纤维或棉织物时, 可能需要使用润湿剂, 例如来自 E. I. du Pont de

Nemours and Company, Wilmington, DE 的 ALKANOL 6112。当处理棉织物或棉混织物时,可使用防皱树脂,例如来自 Omnova Solutions, Chester, SC 的 PERMAFRESH EFC。

也可存在通常与此类处理剂或整理剂一起使用的其他添加剂,例如表面活性剂、pH 调节剂、交联剂、润湿剂、蜡增补剂和本领域熟练技术人员所知的其他添加剂。合适的表面活性剂包括阴离子、阳离子和非离子表面活性剂。优选阴离子表面活性剂,例如来自 Witco Corporation, Greenwich, CT 的作为商品 DUPONOL WAQE 销售的十二烷基磺酸钠。此类整理剂或试剂的实例包括加工助剂、发泡剂、滑润剂和防污剂等。在生产车间、零售场所、安装和使用之前或在消费场所应用所述组合物。

取决于基底的多孔性,本发明式 1 含氟化酰胺的共聚物溶液的用量为约 10-约 1000 g/m²。处理过的纤维基底的氟含量通常为约 0.05%-约 1.0%重量。一般而言,氟含量越高,提供的防油性和防水性越强,但经济上行不通。依据基底种类对载氟量进行优化。

给定基底的最佳抗耐处理取决于(1) 氟化共聚物的特性,(2) 基底表面的特性,(3) 应用于所述表面的氟化共聚物的量,(4) 将氟化共聚物应用于表面的方法以及许多其他因素。某些氟化共聚物抗耐剂适用于许多不同基底,并对油、水和许多其他液体具有抗耐性。其他氟化共聚物抗耐剂在某些基底上表现出更优异的抗耐性或者需要更高的上载量。

本发明还包括用本发明式 1 含氟化酰胺的氟化共聚物溶液处理的基底。合适的基底包括纤维或硬表面基底。纤维基底包括织造和无纺纤维、织物、混纺织物、纺织品、无纺布、纸、皮革和毯。其由包括棉花、纤维素、羊毛、丝、聚酰胺、聚酯、聚烯烃、聚丙烯腈、聚丙烯、人造丝、尼龙、芳族聚酰胺和乙酸酯或其混合物的天然或合成纤维制备。“混纺织物”指由两种或多种纤维制成的织物。一般而言,这些混纺织物为至少一种天然纤维和至少一种合成纤维的组合,但也

可包括两种或多种天然纤维或两种或多种合成纤维的混合。这些基底一般用于许多用途,包括例如纺织品、衣物、家具和地毯。硬表面基底包括多孔和无孔矿物表面,例如玻璃、石头、砖石、水泥、无釉瓷砖、砖、多孔粘土和表面多孔的各种其他基底。此类基底的具体实例包括无釉水泥、砖、瓷砖、石头(包括花岗岩和石灰石)、薄浆、灰浆、大理石、石灰石、雕像、纪念碑、木材、复合材料例如水磨石以及墙壁和顶棚镶板(包括用石膏板制成的墙壁和顶棚镶板)。其用于建造建筑物、道路、停机坪、车道、地板、壁炉、壁炉地面、工作台以及用于内部和外部应用的其他装饰物。本发明基底具有优异的防水性和防油性。

本发明全氟烷基链为 1-约 20 个碳原子的含氟化酰胺的共聚物组合物用于为处理过的基底提供优异的防水性和防油性中的一种或多种。本发明含氟化酰胺的共聚物允许使用包含 6 个或更少碳原子的较短全氟烷基,而如果全氟烷基包含少于 8 个碳原子,传统的市售丙烯酸酯通常表现出很差的防油性和防水性。

材料和测试方法

四氢呋喃(THF)和甲基丙烯酸十八烷基酯(SMA)来自 Sigma-Aldrich, St Louis, MO。用于本文实施例的 THF 指四氢呋喃。

全氟-2-甲基-3-氧杂己酰氟和 $\text{CF}_3(\text{OCF}_2)_n\text{CO}_2\text{CH}_3$ 来自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE。

棉织物为来自 INVISTA, Wilmington, DE 的 100% Levi's 棉织物(中靛料(medium tan))。

100%尼龙织物来自 Burlington Industries (ITG), Greensboro, NC。

测试方法 1-纤维基底的处理

用共聚物分散体或溶液利用以下方法处理纤维基底(例如织物)。在四氢呋喃中制备共聚物溶液以包含 2000 mg/kg 的氟。通过移液共

聚物溶液至基底将所述溶液应用于棉和尼龙基底直至饱和。应用后，在空气中干燥基底，约 150℃ 固化约 2 分钟。进行防油性和防水性测定前，冷却基底至室温。

测试方法 2-防水性

依据 AATCC 标准测试法 No. 193-2004 和 TEFLON 总说明书和品质控制测试(TEFLON Global Specifications and Quality Control Tests)信息包所述 DuPont 技术实验室法(DuPont Technical Laboratory Method)测量处理过的基底的防水性。所述测试确定处理过的基底对水性液体润湿的抗耐性。将几滴表面张力不同的水-醇混合物置于基底上，目测表面润湿程度。所述测试提供了防水沾污性的大致指标。

防水性受试液体的组成见表 1。

表 1. 防水性受试液体

防水性 评定等级编号	组成， 异丙醇	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

测试方法：

将三滴受试液体 1 置于处理过的基底上。10 秒后, 利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(基底上出现较暗的湿块), 则利用受试液体 2 重复所述测试。利用受试液体 3 和逐渐变大的受试液体编号重复测试直至观察到液体渗透(基底上出现较暗的湿块)。测试结果为没有渗透进入基底的最大的受试液体编号。得分越高表明抗耐性越强。

测试方法 3-防油性

利用如下进行的改进 AATCC 标准测试法 No 118 测试处理过的织物样品的防油性。如上所述利用聚合物溶液处理织物样品。然后将下表 2 所示系列有机液体逐滴应用于织物样品。从最小受试液体编号开始(抗耐性评定等级编号 1), 将一滴(约 5 mm 直径或 0.05 mL 体积)置于至少隔开 5 mm 的三个位置的每个位置上。观察液滴 30 秒。如果在最后, 三滴液滴中的两滴在形状上仍为球形且没有在液滴周围芯吸, 则将三滴紧接着的更高编号的液体置于相邻位置, 并同样地观察 30 秒。继续所述方法直至一种受试液体引起三滴液滴中的两滴没能保持球形至半球形或者发生润湿或芯吸。

织物的防油性评定等级为三滴液滴中的两滴持续 30 秒保持球形至半球形且没有芯吸的最大编号的受试液体。一般而言, 认为评定等级为 5 或更高的处理过的织物是良好至优异的; 评定等级为 1 或更大的织物可用于某些应用。

利用如下进行的改进的 AATCC 标准测试法 No 118 测试处理过的硬表面基底样品的防油性。将三滴表 2 中的受试油 1 置于处理过的基底上。30 秒后，利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(基底上出现较暗的湿块)，利用受试油 2 重复所述测试。利用受试油 3 和数值逐渐变大的受试油重复测试直至观察到液体渗透(基底上出现较暗的湿块)。测试结果为没有表现出液体渗透进入基底的最大的受试油编号。得分越高表明抗耐性越强。

表 2. 防油性受试液体

防油性 评定等级编号	受试溶液
1	NUJOL 纯化的矿物油
2	体积比 65/35 的 NUJOL/正十六烷, 21℃
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

备注：NUJOL 为 Plough, Inc.的商标，矿物油，38℃时的 Saybolt 粘度为 360/390 s，15℃时的比重为 0.880/0.900。

实施例

实施例 1

向 50-mL 烧瓶加入 2,2,3,3-四氢全氟壬酸甲酯(9.0 g，依据 US 6,054,615 的方法制备)和 1,3-二氨基-2-丙醇(1.0 g)。140℃搅拌所得混合物 8 h。冷却至室温后反应混合物固化，完全真空干燥 8 h 得固体 (8.95 g)。以下分析表明所述产物为 N,N'-二(2,2,3,3-四氢全氟壬酰基)-1,3-二氨基-2-丙醇。H NMR (CDCl₃) 2.52 (m, 9H), 3.36 (m, 4H),

3.80 (五重峰, $J = 5$ Hz, 1H), 6.36 (br. s, 2H) ppm。F NMR -81.2 (tt, $J = 10$, 3 Hz, 6F), -114.9 (m, 4F), -122.3 (m, 4F), -123.3 (m, 4F), -123.9 (m, 4F), -126.5 (m, 4F) ppm。对该实施例和本文所有实施例的 HNMR 和 FNMR 而言, ppm 表示频移百万分之一。

向 25-mL 烧瓶加入依据上述方法制备的 N,N'-二(2,2,3,3-四氢全氟壬酰基)-1,3-二氨基-2-丙醇(6.0 g)、三乙胺(1.42 g)和四氢呋喃(20 mL)。约 10°C 向上述混合物滴加甲基丙烯酰氯(1.45 g)/四氢呋喃(3 mL)。室温搅拌混合物 15 h。将混合物倒入水(40 mL)中, 用醚(2 x 100 mL)提取。用水(3 x 50 mL)和饱和 NaCl 溶液(10 mL)洗涤醚溶液, Na₂SO₄ 干燥, 浓缩, 真空干燥得 6.35 g 蜡状产物。所述产物为 N,N'-二(2,2,3,3-四氢全氟壬酰基)-1,3-二氨基-2-丙基甲基丙烯酸酯。

加热 N,N'-二(2,2,3,3-四氢全氟壬酰基)-1,3-二氨基-2-丙基甲基丙烯酸酯(2.0 g)、甲基丙烯酸十八烷基酯(0.8 g)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(VAZO 52)(25 mg)和四氢呋喃(5 mL)的混合物至 60°C 15 h。将混合物倒入甲醇(100 mL)中。用甲醇(2 x 30 mL)洗涤沉淀的聚合物, 真空干燥得聚合物(1.28 g)。其为共聚物, NMR 表明包含约 38.7% 的 F。

制备共聚物的溶液, 利用测试方法 1 的方法将其应用至棉和尼龙织物。分别利用测试方法 2 和 3 测试处理过的织物的防水性和防油性。结果见表 3。

实施例 2

向 100-mL 瓶子加入二亚乙基三胺(6.64 g)和 52.6 g 2,2,3,3-四氢全氟壬酸甲酯(依据 US 6,054,615 的方法制备)。加热所得混合物至 120°C 20 h。70°C 真空干燥反应混合物 2 h 得固体(54 g)。以下分析表明所述产物为 1,7-二(2,2,3,3-四氢全氟壬酰基)-1,4,7-三氮杂庚烷。H NMR (CDCl₃) 1.66 (br. s, 1H), 2.51 (m, 8H), 2.78 (t, $J = 6$ Hz, 4H), 3.35 (q, $J = 6$ Hz, 4H), 6.20 (br. s, 2H) ppm。F NMR (CDCl₃) -81.3 (tt, $J = 10$, 3 Hz,

6F), -115.1 (m, 4F), -122.4 (m, 4F), -123.4 (m, 4F), -124.0 (m, 4F), -126.6 (m, 4F) ppm.

向 100-mL 烧瓶加入 1,7-二(2,2,3,3-四氢全氟壬酰基)-1,4,7-三氮杂庚烷(15.7 g)、三乙胺(2.49 g)和四氢呋喃(22 mL)。约 10°C 向上述混合物滴加甲基丙烯酰氯(2.58 g, 溶解在 7 mL 四氢呋喃中)。室温搅拌混合物 2 h。将反应混合物倒入水(200 mL)中,用二氯甲烷(250 mL)提取。用水(3 x 50 mL)洗涤二氯甲烷提取物。用醚(200 mL)提取最初的水层,用水(3 x 50 mL)和饱和 NaCl 溶液洗涤该醚提取物。Na₂SO₄ 干燥合并的二氯甲烷和溶液,浓缩,真空干燥得固体(14.8 g)。以下分析表明所述产物为 1,7-二(2,2,3,3-四氢全氟壬酰基)-4-甲基丙烯酰基-1,4,7-三氮杂庚烷。H NMR (CDCl₃) 1.89 (m, 3H), 2.51 (m, 8H), 3.55 (m, 8H), 4.90 (m, 1H), 5.16 (m, 1H), 6.31 (br. s, 1H), 7.51 (br. s, 1H) ppm. F NMR (CDCl₃) -81.3 (t, J = 10 Hz, 6F), -115.1 (m, 4F), -122.4 (m, 4F), -123.4 (m, 4F), -124.0 (m, 4F), -126.6 (m, 4F) ppm.

加热甲基丙烯酸十八烷基酯(1.6 g)、1,7-二(2,2,3,3-四氢全氟壬酰基)-4-甲基丙烯酰基-1,4,7-三氮杂庚烷(4.0 g)、四氢呋喃(10 mL)和 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(45 mg)的混合物至 60°C 36 h。将混合物倒入甲醇(100 mL)中。用甲醇(2 x 30 mL)洗涤沉淀的聚合物,真空干燥得固体(1.85 g)。其为共聚物,并包含约 9.4%的氟。

制备共聚物的溶液,利用测试方法 1 的方法将其应用至棉和尼龙织物。分别利用测试方法 2 和 3 测试处理过的织物的防水性和防油性。结果见表 3。

实施例 3

向 25-mL 瓶子加入 1,3-二氨基-2-丙醇(0.61 g)和四氢呋喃(4 mL)。在约 10°C 滴加 3,3,4,4-四氢全氟辛酸乙酯(5.0 g)(依据 US 6,376,705 的方法制备)/四氢呋喃(2 mL)。室温搅拌所得混合物 15 h。浓缩反应混合物,真空干燥得 5.0 g 固体。以下分析表明所述产物为 N,N'-二

(3,3,4,4-四氢全氟辛酰基)-1,3-二氨基-2-丙醇。H NMR (CDCl₃) 1.53 (br. s, 1H), 2.41 (m, 8H), 3.45 (m, 4H), 3.97 (五重峰, J = 5 Hz, 1H), 6.99 (br. s, 2H) ppm。F NMR -81.5 (tt, J = 10, 3 Hz, 6F), -107.1 (m, 4F), -115.1 (m, 4F), -124.7 (m, 4F), -126.4 (m, 4F) ppm。

向 50-mL 烧瓶加入依据上述方法制备的 N,N'-二(3,3,4,4-四氢全氟辛酰基)-1,3-二氨基-2-丙醇(4.8 g)、三乙胺(0.80 g)和四氢呋喃(20 mL)。室温向上述混合物滴加甲基丙烯酰氯(0.82 g)/四氢呋喃(3 mL)。室温搅拌混合物 15 h。GC 分析反应混合物表明产物的生成和约 4%的起始醇。向反应混合物加入甲基丙烯酰氯(0.1 g)和三乙胺(0.10 g)。在 35°C 继续搅拌所得混合物 15 h。浓缩反应混合物，真空干燥得 5.0 g 固体。以下分析表明所述产物为 N,N'-二(3,3,4,4-四氢全氟辛酰基)-1,3-二氨基-2-丙基甲基丙烯酸酯。H NMR (四氢呋喃-d₈) 2.00 (m, 3H), 2.54 (m, 8H), 3.60 (m, 4H), 5.26 (m, 1H), 5.69 (m, 1H), 6.19 (m, 1H), 8.45 (br. s, 2H) ppm。F NMR -81.5 (tt, J = 10, 3 Hz, 6F), -106.9 (ABq t, J = 258, 15 Hz, 4F), -114.7 (m, 4F), -124.2 (m, 4F), -126.1 (m, 4F) ppm。

加热 N,N'-二(3,3,4,4-四氢全氟辛酰基)-1,3-二氨基-2-丙基甲基丙烯酸酯(2.0 g)、甲基丙烯酸十八烷基酯(0.80 g)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(25 mg)和四氢呋喃(5 mL)的混合物至 60°C 15 h。将混合物倒入甲醇(100 mL)中。用甲醇(2 x 30 mL)洗涤沉淀的聚合物，真空干燥得白色固体(2.44 g)。其为共聚物，NMR 表明包含约 44.6%的 F。

制备共聚物的溶液，利用测试方法 1 的方法将其应用至棉和尼龙织物。分别利用测试方法 2 和 3 测试处理过的织物的防水性和防油性。结果见表 3。

实施例 4

向 25-mL 瓶子加入二亚乙基三胺(0.85 g)和四氢呋喃(4 mL)。在约 10°C 滴加 3,3,4,4-四氢全氟辛酸乙酯(6.25 g, 依据 US 6,376,705 的方法制备)/四氢呋喃(2 mL)。室温搅拌所得混合物 15 h。浓缩反应混合物，

真空干燥得 6.27 g 固体。以下分析表明所述产物为 1,7-二(2,2,3,3-四氢全氟辛酰基)-1,4,7-三氮杂庚烷。H NMR (CDCl₃) 1.55 (br. s, 1H), 2.39 (m, 8H), 2.85 (t, J = 6Hz, 4H), 3.42 (q, J = 6 Hz, 4H), 6.80 (br. s, 2H) ppm. F NMR -81.5 (tt, J = 10, 3 Hz, 6F), -107.3 (t, J = 16Hz, 4F), -115.2 (m, 4F), -124.8 (m, 4F), -126.5 (m, 4F) ppm.

向 25-mL 烧瓶加入 1,7-二(2,2,3,3-四氢全氟辛酰基)-1,4,7-三氮杂庚烷(3 g)、三乙胺(0.49 g)和四氢呋喃(5 mL)。在约 10°C 向上述混合物滴加甲基丙烯酰氯(0.50g)/四氢呋喃(2 mL)。室温搅拌混合物 3 h。将反应混合物倒入水(40 mL)中, 用二氯甲烷(50 mL)提取。用水(2 x 30 mL)洗涤有机层, Na₂SO₄ 干燥, 浓缩, 真空干燥得蜡状产物(3.3 g)。以下分析表明所述产物为 1,7-二(2,2,3,3-四氢全氟辛酰基)-4-甲基丙烯酰基-1,4,7-三氮杂庚烷。H NMR (CDCl₃) 1.93 (s, 3H), 2.38 (m, 8H), 3.57 (m, 4H), 3.62 (m, 4H), 5.01 (m, 1H), 5.22 (m, 1H), 6.23 (br. s, 2H) ppm. F NMR -81.5 (tt, J = 10, 3 Hz, 6F), -107.3 (m, 4F), -115.2 (m, 4F), -124.7 (m, 4F), -126.5 (m, 4F) ppm.

加热 1,7-二(2,2,3,3-四氢全氟辛酰基)-4-甲基丙烯酰基-1,4,7-三氮杂庚烷(2.0 g)、甲基丙烯酸十八烷基酯(0.8 g)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(25 mg)和四氢呋喃(3 mL)的混合物至 60°C 15 h。将混合物倒入甲醇(100 mL)中。用甲醇(2 x 30 mL)洗涤沉淀的聚合物, 真空干燥得白色固体(0.85 g)。其为共聚物, NMR 表明包含约 5.1%的 F。

制备共聚物的溶液, 利用测试方法 1 的方法将其应用至棉和尼龙织物。分别利用测试方法 2 和 3 测试处理过的织物的防水性和防油性。结果见表 3。

实施例 5

向 25-mL 瓶子加入 1,3-二氨基-2-丙醇(0.5 g)和四氢呋喃(2 mL)。在约 15°C 滴加 3,3,4,4-四氢全氟癸酸乙酯(5.45 g)(依据 US 6,376,705 的方法制备)/四氢呋喃(2 mL)。室温搅拌所得混合物使 3 小时, 然后在

50℃搅拌 2 h。浓缩和真空干燥反应混合物得 5.08 g 白色固体，产率为约 96%。以下分析表明所述产物为 N,N'-二(3,3,4,4-四氢全氟癸酰基)-1,3-二氨基-2-丙醇。H NMR 2.49 (m, 8H), 2.78 (br. s, 1H), 3.37 (m, 4H), 3.95 (五重峰, J = 6Hz, 1H), 8.07 (br. s, 2H) ppm。F NMR -82.2 (tt, J = 10, 3 Hz, 6F), -107.9 (m, 4F), -115.3 (m, 4F), -122.9 (m, 4F), -123.8 (m, 4F), -124.2 (m, 4F), -127.2 (m, 4F) ppm。

向 25-mL 烧瓶加入 N,N'-二(3,3,4,4-四氢全氟癸酰基)-1,3-二氨基-2-丙醇(2.0 g)、三乙胺(0.33 g)和四氢呋喃(3 mL)。在约 10℃滴加甲基丙烯酰氯(0.33 g)/四氢呋喃(3 mL)。室温搅拌所得混合物 15 h。过滤去除所得固体，用约 50 mL 二氯甲烷洗涤。然后将合并的滤液和洗涤液倒入约 25 mL 水中。分离有机层，再次用水(2 x 30 mL)洗涤，Na₂SO₄ 干燥，浓缩，真空干燥过夜得固体(2.03 g)。以下分析表明所述产物为 N,N'-二(3,3,4,4-四氢全氟癸酰基)-1,3-二氨基-2-丙基甲基丙烯酸酯。F NMR (丙酮-d₆) -82.2 (tt, J = 10, 3 Hz, 6F), -107.8 (ABq m, J = 255 Hz, 4F), -122.9 (m, 4F), -123.8 (m, 4F), -124.2 (m, 4F), -127.2 (m, 4F) ppm。H NMR (丙酮-d₆) 1.89 (m, 3H), 2.47 (m, 8H), 3.36 (m, 4H), 5.22 (m, 1H), 5.62 (m, 1H), 6.08 (m, 1H), 8.39 (br. s, 2H) ppm。

在 60℃加热 N,N'-二(3,3,4,4-四氢全氟癸酰基)-1,3-二氨基-2-丙基甲基丙烯酸酯(2.0 g)、甲基丙烯酸十八烷基酯(1.2 g)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(25 mg)和四氢呋喃(10 mL)的混合物 15 h。将反应混合物倒入甲醇(80 mL)中。使聚合物沉淀，用甲醇(20 mL)洗涤，然后真空干燥得白色固体(2.36 g)。其为共聚物，NMR 表明包含约 34%的 F。

制备共聚物的溶液，利用测试方法 1 的方法将其应用至棉和尼龙织物。分别利用测试方法 2 和 3 测试处理过的织物的防水性和防油性。结果见表 3。

实施例 6

向 25-mL 瓶子加入二亚乙基三胺(1.1 g)和四氢呋喃(5 mL)。在约

15°C滴加 3,3,4,4-四氢全氟癸酸乙酯(10 g, 依据 US 6,376,705 的方法制备)/四氢呋喃(4 mL)。室温搅拌所得混合物 15 h。浓缩反应混合物, 真空干燥得 10 g 固体。以下分析表明所述产物为 1,7-二(2,2,3,3-四氢全氟癸酰基)-1,4,7-三氮杂庚烷。H NMR (CDCl₃) 1.28 (br. s, 1H), 2.39 (m, 8H), 2.85 (t, J = 5 Hz, 4H), 3.42 (q, J = 5 Hz, 4H), 6.79 (br. s, 2H) ppm。F NMR -81.3 (tt, J = 10, 3 Hz, 6F), -107.4 (t, J = 16 Hz, 4F), -115.0 (m, 4F), -122.4 (m, 4F), -123.3 (m, 4F), -123.8 (m, 4F), -126.6 (m, 4F) ppm。

向 25-mL 烧瓶加入 1,7-二(2,2,3,3-四氢全氟癸酰基)-1,4,7-三氮杂庚烷(5 g)、三乙胺(0.64 g)和四氢呋喃(15 mL)。在约 10°C 向上述混合物滴加甲基丙烯酰氯(0.67 g)/四氢呋喃(3 mL)。室温搅拌混合物 15 h。将反应混合物倒入水(50 mL)中, 用二氯甲烷(100 mL)提取。用水(2 x 50 mL)洗涤有机层。在第二次洗涤过程中, 有机层变为凝胶。分离凝胶, 空气干燥得 4.9 g 固体。以下分析表明所述产物为 1,7-二(2,2,3,3-四氢全氟癸酰基)-4-甲基丙烯酰基-1,4,7-三氮杂庚烷。H NMR (THF-d₈) 2.00 (m, 3H), 2.52 (m, 8H), 3.55 (m, 4H), 3.67 (m, 4H), 5.12 (m, 1H), 5.23 (m, 1H), 8.41 (br. s, 2H) ppm。F NMR (THF-d₈) -81.5 (tt, J = 10 Hz, 6F), -107.2 (m, 4F), -114.8 (m, 4F), -122.2 (m, 4F), -123.1 (m, 4F), -123.6 (m, 4F), -126.5 (m, 4F) ppm。

加热 1,7-二(2,2,3,3-四氢全氟癸酰基)-4-甲基丙烯酰基-1,4,7-三氮杂庚烷(2.0 g)、甲基丙烯酸十八烷基酯(0.8 g)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(25 mg)和四氢呋喃(3 mL)的混合物至 60°C 24 h。将反应混合物倒入甲醇(100 mL)中。用甲醇(2 x 30 mL)洗涤沉淀的聚合物, 真空干燥得白色固体(0.81 g)。其为共聚物, NMR 表明包含约 5.6%的 F。

制备共聚物的溶液, 利用测试方法 1 的方法将其应用至棉和尼龙织物。分别利用测试方法 2 和 3 测试处理过的织物的防水性和防油性。结果见表 3。

实施例 7

加热 N,N'-二(2,2,3,3-四氢全氟壬酰基)-1,3-二氨基-2-丙基丙烯酸酯(2.0 g)、甲基丙烯酸十八烷基酯(0.8 g)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(35 mg)和四氢呋喃(5 mL)的混合物至 60°C 15 h。将混合物倒入甲醇(100 mL)中。用甲醇(2 x 20 mL)洗涤沉淀的聚合物,真空干燥得固体(2.48 g)。其为共聚物,NMR 表明包含约 32.7%的 F。

制备共聚物的溶液,利用测试方法 1 的方法将其应用至棉和尼龙织物。分别利用测试方法 2 和 3 测试处理过的织物的防水性和防油性。结果见表 3。

实施例 8

加热 N,N'-二(2,2,3,3-四氢全氟壬酰基)-1,3-二氨基-2-丙基甲基丙烯酸酯(1.8 g)、苯乙烯(0.88 g)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(25 mg)和四氢呋喃(5 mL)的混合物至 60°C 15 h。将混合物倒入甲醇(100 mL)中。用甲醇(2 x 30 mL)洗涤沉淀的聚合物,真空干燥得固体(1.56 g)。其为共聚物,NMR 表明包含约 38%的 F。

制备共聚物的溶液,利用测试方法 1 的方法将其应用至棉和尼龙织物。分别利用测试方法 2 和 3 测试处理过的织物的防水性和防油性。结果见表 3。

实施例 9

向 25-mL 烧瓶加入 1,3-二氨基-2-丙醇(1.5 g)和 THF(5 mL)。在约 10°C 滴加 $\text{CF}_3(\text{OCF}_2)_n\text{CO}_2\text{Me}$ (n:2-5, 14.5 g)/THF(5 mL)。室温搅拌所得混合物 15 h。浓缩和真空干燥反应混合物得 13.5 g 粘性油状物, ^1H NMR (CDCl_3) 1.55 (br. s, 1H), 3.41 (m, 4H), 4.02(五重峰, $J = 5 \text{ Hz}$, 1H), 6.95 (br. s, 2H) ppm。所述产物为 N,N'-二(聚氧杂全氟酰基)-1,3-二氨基-2-丙醇。

向 25-mL 烧瓶加入 N,N'-二(聚氧杂全氟酰基)-1,3-二氨基-2-丙醇(5.5g, E110448-72)、 Et_3N (0.82 g)和 THF(15 mL)。在约 10°C 向上述

混合物滴加甲基丙烯酰氯(0.84 g/3mL THF)。室温搅拌混合物 15 h。GC 分析反应混合物表明了产物的生成。将混合物倒入水(40 mL)中,用醚(100 mL)提取。用水(3 x 30 mL)和 NaCl(饱和, 10 mL)洗涤醚溶液, Na₂SO₄ 干燥, 浓缩, 真空干燥得 5.7 g 非常粘的油状物。所述产物为 N,N'-二(聚氧杂全氟酰基)-1,3-二氨基-2-丙基甲基丙烯酸酯。

加热 N,N'-二(聚氧杂全氟酰基)-1,3-二氨基-2-丙基甲基丙烯酸酯(2.0 g)、甲基丙烯酸十八烷基酯(0.80 g)、VAZO 52(25 mg)和 THF(5 mL)的混合物至 60°C 15 h。将混合物倒入甲醇(100 mL)中。用甲醇(2 x 30 mL)洗涤沉淀的聚合物, 真空干燥得白色固体(1.01 g)。其为共聚物, NMR 表明包含约 23.7%的 F。

制备共聚物的溶液, 利用测试方法 1 的方法将其应用至棉和尼龙织物。分别利用测试方法 2 和 3 测试处理过的织物的防水性和防油性。结果见表 3。

实施例 10

向 100-mL 烧瓶加入乙醇胺(2.0 g)和 THF(20 mL)。室温向上述混合物滴加 CF₃(OCF₂)_nCO₂Me(n:2-5, 10 g)。观察到轻微的放热反应。室温搅拌混合物 1 h。GC 分析混合物表明生成了所需酰胺。室温搅拌反应混合物过夜。将反应混合物倒入水(150 mL)中, 用 CH₂Cl₂(100 mL)提取。用水(3 x 50 mL)洗涤提取物, 浓缩, 真空干燥得油状物(9.5 g), ¹H NMR (CDCl₃) 1.77 (br. s, 1H), 3.54 (q, J = 5 Hz, 2H), 3.92 (t, J = 5 Hz, 2H), 6.74 (br. s, 1H) ppm。所述产物为 N-(聚氧杂全氟酰基)-2-氨基乙醇。

向 100-mL 烧瓶加入三乙胺(3.0 g)、THF(60 mL)和 N-(聚氧杂全氟酰基)-2-氨基乙醇(9.1 g)。在 10°C 向上述混合物滴加甲基丙烯酰氯(3.1 g, 于 THF 20 mL 中)。室温搅拌混合物 3 h。过滤去除固体, 将滤液倒入水(150 mL)中, 用 CH₂Cl₂(2 x 100 mL)提取。用水(3 x 50 mL)洗涤提取物, 浓缩, 真空干燥得油状物(10.3 g)。其为 N-(聚氧杂全氟酰基)-2-氨基乙醇。

基)-2-氨基乙基甲基丙烯酸酯。

在干箱中，向 25-mL 烧瓶加入 VAZO 52(25 mg)、THF(5 mL)、甲基丙烯酸十八烷基酯(1.0 g)和 N-(聚氧杂全氟酰基)-2-氨基乙基甲基丙烯酸酯(2.0 g)。加热混合物至 60℃ 15 h。反应混合物变得非常粘，将其倒入 MeOH(50 mL)中。用 MeOH(2 x 20 mL)洗涤沉淀的聚合物，真空干燥得固体(2.5 g)。其为共聚物，NMR 表明包含约 23.5% 的 F。

制备共聚物的溶液，利用测试方法 1 的方法将其应用至棉和尼龙织物。分别利用测试方法 2 和 3 测试处理过的织物的防水性和防油性。结果见表 3。

实施例 11

冷却乙醇胺(13 g, 28 mmole)和醚(30 mL)的混合物至 15℃。滴加全氟-2-甲基-3-氧杂己酰氟(33 g, 于醚 50 mL 中)以保持反应温度低于 25℃。加完后，室温继续搅拌反应混合物 1 小时。过滤去除固体，用盐酸(0.5 N, 30 mL)、水(2 次, 30 mL)、碳酸氢钠溶液(0.5 N, 20 mL)、水(30 mL)和氯化钠溶液(饱和, 20 mL)洗涤滤液。然后浓缩，室温真空干燥过夜得白色固体 35 g，产率 95%。H NMR (CDCl₃) 1.67 (br. s, 1H), 3.57 (m, 2H), 3.80 (t, J = 5 Hz, 2H), 6.91 (br. s, 1H) ppm。F NMR (CDCl₃) -81.2 (dm, J = 148 Hz, 1F), -81.7 (t, J = 7 Hz, 3F), -82.7 (d, J = 3 Hz, 3F), -85.2 (dm, J = 148 Hz, 1F), -130.1 (s, 2F), -133.2 (m, 1F) ppm。所述产物为 N-(全氟-2-甲基-3-氧杂己酰)-2-氨基乙醇。

向 250-mL 烧瓶加入三乙胺(8.2 g)、THF(80 mL)和 N-(全氟-2-甲基-3-氧代-己酰基)-2-氨基乙醇(25 g)。在 5℃ 向上述混合物滴加甲基丙烯酰氟(8.44 g, 于四氢呋喃中, 20 mL)。室温搅拌混合物过夜。将反应混合物倒入水(200 mL)中，形成两层。用二氯甲烷(5 次, 50 mL)提取水层(上层)。用水(6 次, 60 mL)洗涤合并的二氯甲烷提取物和最初的有机层，用稀盐酸(0.5 N)中和，无水硫酸钠干燥，浓缩，真空干燥得油状物 N-(全氟-2-甲基-3-氧杂己酰)-2-氨基乙基甲基丙烯酸酯(27.06

g), 产率92%。H NMR (CDCl₃) 1.94 (m, 3H), 3.72 (m, 2H), 4.33 (m, 2H), 5.63 (m, 1H), 6.12 (m, 1H), 6.88 (br. s, 1H) ppm。F NMR (CDCl₃) -81.2 (dm, J = 148 Hz, 1F), -81.7 (t, J = 7 Hz, 3F), -82.7 (d, J = 3 Hz, 3F), -85.2 (dm, J = 148 Hz, 1F), -130.1 (s, 2F), -133.4 (m, 1F) ppm。

在干箱中, 加热 VAZO 52(47 mg)、THF(5 mL)、甲基丙烯酸十八烷基酯(1.91 g)和 N-(全氟-2-甲基-3-氧杂己酰)-2-氨基乙基甲基丙烯酸酯(2.48 g)的混合物至 60°C 17 小时。将反应混合物倒入甲醇(60 mL)中, 用甲醇洗涤沉淀的聚合物, 真空干燥得固体 3.72 g。其为 N-(全氟-2-甲基-3-氧杂己酰)-2-氨基乙基甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸十八烷基酯的共聚物, 并包含 22%的 F。制备共聚物的溶液, 利用测试方法 1 的方法将其应用至棉和尼龙织物。分别利用测试方法 2 和 3 测试处理过的织物的防水性和防油性。结果见表 3。

对比实施例 A

在氮气气氛中向 20 mL 小瓶加入从 SynQuest Fluorochemicals (Alachua, FL)获取的 1H,1H,2H,2H-全氟辛基丙烯酸酯(2.0 g)、甲基丙烯酸十八烷基酯(1.2 g)、四氢呋喃(8 mL)和 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(23 mg)。60°C加热反应 21 h。冷却至室温后, 将反应混合物倒入甲醇(100 mL)中。用甲醇(20 mL)洗涤沉淀的聚合物, 真空干燥得聚合物(2.56 g)。

制备共聚物的溶液, 利用测试方法 1 的方法将其应用至棉和尼龙织物。分别利用测试方法 2 和 3 测试处理过的织物的防水性和防油性。结果见表 3。

对比实施例 B

向 250-mL 烧瓶加入从 SynQuest Fluorochemicals (Alachua, FL)获取的 1H,1H,2H,2H-全氟癸基丙烯酸酯(20.4 g)、甲基丙烯酸十八烷基酯(13.5 g)、1-十二烷硫醇(0.2 g)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)(VAZO 67,

0.4 g)和四氢呋喃(100 mL)。冷却烧瓶至 18℃，用氮气冲洗 30 分钟。使用 75℃油浴在 66℃加热反应混合物 14.5 h。获得反应混合物(115.4 g)。通过以下方法测定其固体含量：80℃真空干燥反应溶液样品(1.82 g)得固体 0.56 g。

制备共聚物的溶液，利用测试方法 1 的方法将其应用至棉和尼龙织物。分别利用测试方法 2 和 3 测试处理过的织物的防水性和防油性。结果见表 3。

表 3

实施例	在棉织物上		在尼龙上	
	防油性	防水性	防油性	防水性
1	2	4	5	7
2	0	3	5	5
3	1	3	2	7
4	2	2	6	5
5	4	7	5	7
6	0	4	2	7
7	3	4	5	7
8	3	7	5	9
9	2	5	4	7
10	2	6	2	6
11	1	5	3	7
对比 A	0	0	0	4
对比 B	0	4	0	7

表 3 数据表明实施例与现有技术相当或好于现有技术。对棉织物而言，实施例 3 和 4 的全氟烷基链长为 4 个碳原子，因此其代表了防水性的下限，但却提供了更优异的防油性。对尼龙而言，对比实施例 B 在全氟烷基链中具有 8 个碳原子，就防水性而言，本发明具有 4 或

6个碳原子的实施例相当。对尼龙而言，本发明实施例具有优异的防油性。