

[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 200780042006.3

[51] Int. Cl.

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

D06M 15/576 (2006.01)

[43] 公开日 2009年9月16日

[11] 公开号 CN 101535362A

[22] 申请日 2007.9.21

[21] 申请号 200780042006.3

[30] 优先权

[32] 2006.11.13 [33] US [31] 11/598, 337

[86] 国际申请 PCT/US2007/020529 2007.9.21

[87] 国际公布 WO2008/063268 英 2008.5.29

[85] 进入国家阶段日期 2009.5.12

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 彭 晟 S·J·格蒂

T·E·霍普金斯 王 瑛

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲 韦欣华

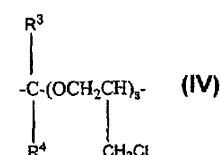
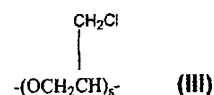
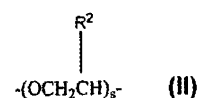
权利要求书 5 页 说明书 41 页

[54] 发明名称

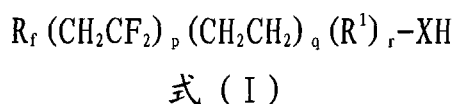
含氟聚合物组合物和经处理的基底

[57] 摘要

本发明公开了一种具有至少一个脲键的聚合物和用于处理基底以获得表面功效的方法,所述聚合物如下制备:(i)使(a)至少一种具有异氰酸酯基团的二异氰酸酯、多异氰酸酯或它们的混合物与(b)至少一种选自式(I)结构的氟化合物反应,式(I)结构为: $R_f(CH_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q(R^1)_r-XH$,其中p和q各自独立地为1至3的整数;r为0或1;X为-O-、-NH-或-S-;R¹为二价基团,所述二价基团选自-S(CH₂)_n-、式(II)、式(III)和式(IV),n为2至4的整数;s为1至50的整数;R²、R³和R⁴各自独立地为氢或包含1至6个碳原子的烷基;并且R_f为具有1至6个碳原子的直链或支链的全氟烷基;并且(i)与(c)水、连接剂或它们的混合物反应。



1. 一种具有至少一个脲键的聚合物，所述聚合物如下制备：
- (i) 使 (a) 至少一种具有异氰酸酯基团的二异氰酸酯、多异氰酸酯或它们的混合物与 (b) 至少一种选自式 (I) 的氟化化合物反应：



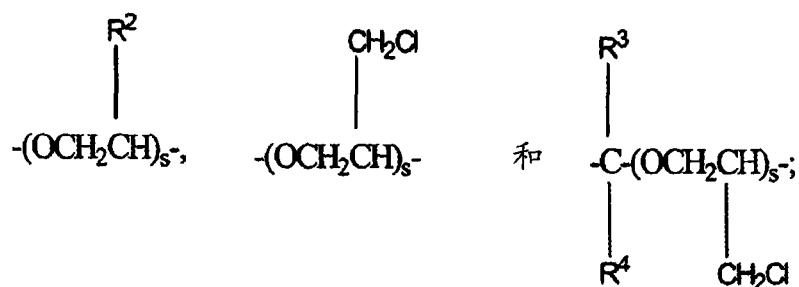
其中

p 和 q 各自独立地为 1 至 3 的整数；

r 为 0 或 1；

X 为 -O-、-NH- 或 -S-；

R¹ 为二价基团，所述二价基团选自 -S(CH₂)_n-，



n 为 2 至 4 的整数；

s 为 1 至 50 的整数；

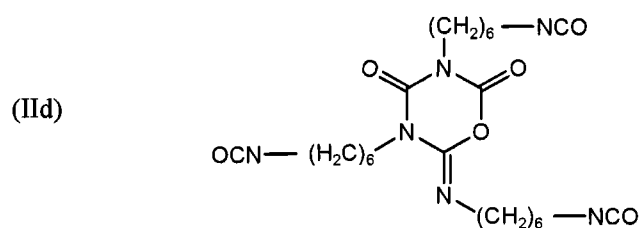
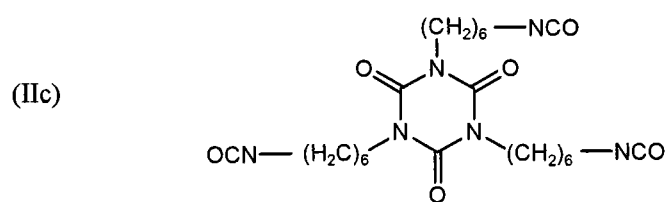
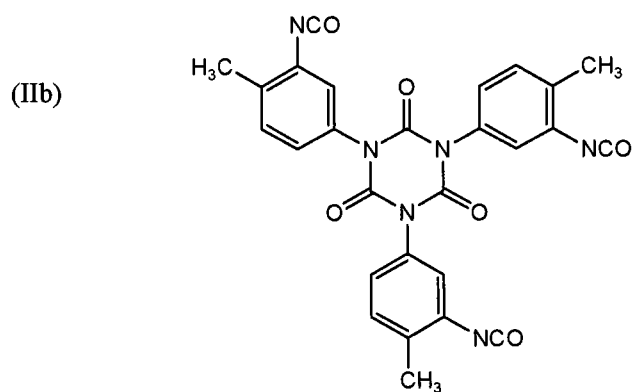
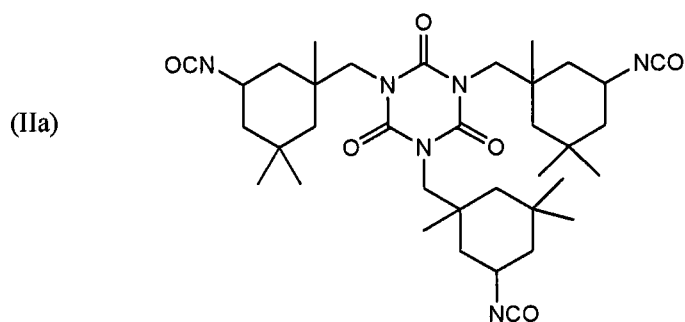
R²、R³ 和 R⁴ 各自独立地为氢或包含 1 至 6 个碳原子的烷基；并且

R_f 为具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链的全氟烷基；并且

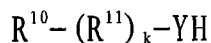
(ii) 与 (c) 水、连接剂或它们的混合物反应。

2. 权利要求 1 的聚合物，其中 R_f 具有 4 至 6 个碳原子，p 和 q 各为 1，并且 r 为 0。

3. 权利要求 1 的聚合物, 其中所述氟化化合物与约 5 摩尔%至约 90 摩尔%的所述异氰酸酯基团反应。
4. 权利要求 1 的组合物, 其中所述二异氰酸酯或多异氰酸酯选自六亚甲基二异氰酸酯均聚物、3-异氰酸根合甲基-3,4,4-三甲基环己基异氰酸酯、双(4-异氰酸根合环己基)甲烷以及式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 和 (IId) 的二异氰酸酯三聚体:



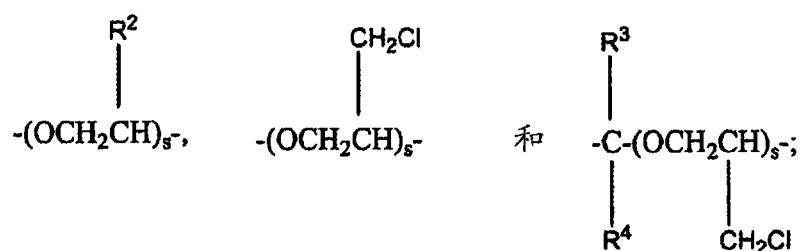
5. 权利要求 1 的聚合物, 其中步骤 (i) 的反应还包含 (d) 非氟化有机化合物, 所述化合物选自下式



其中

R^{10} 为 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} Ω -链烯基或 C_1-C_{18} Ω -烯酰基;

R^{11} 选自



其中

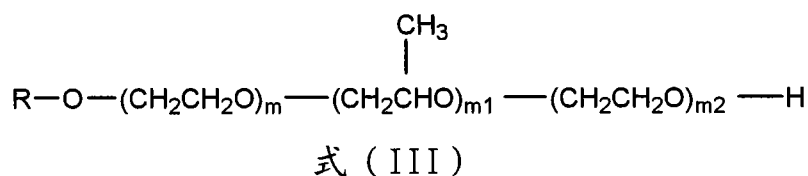
R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地为 H 或 C_1 至 C_6 烷基, 并且

s 为 1 至 50 的整数;

k 为 0 或 1,

Y 为 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NR^5-$, 其中 R^5 为 H 或包含 1 至 6 个碳原子的烷基。

6. 权利要求 4 的聚合物, 其中式 $R^{10}-(R^{11})_k-YH$ 的化合物包括亲水的水溶性物质, 所述水溶性物质包括至少一种式 (III) 的羟基封端的聚醚:

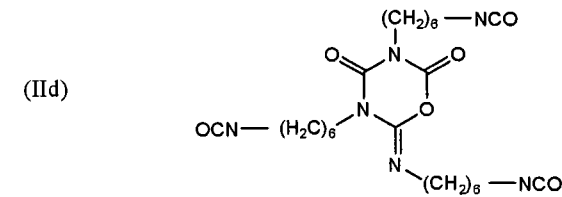
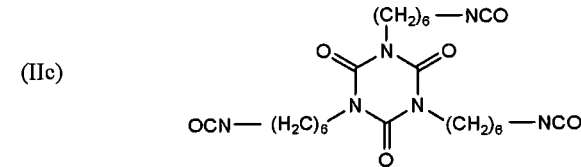
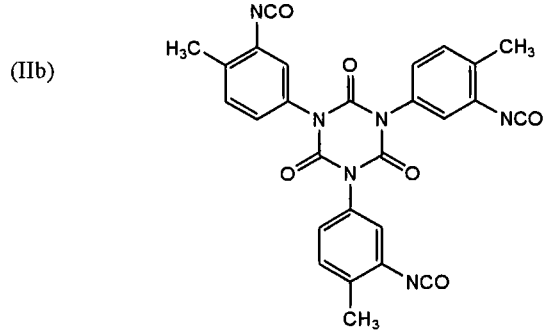
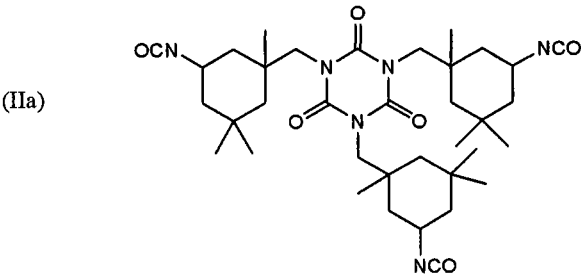


其中

R 为包含约 1 至约 6 个脂族或脂环族碳原子的一价烃基;

m 为正整数, 并且 m1 和 m2 各自独立地为正整数或零; 所述聚醚具有最多约 2000 的重均分子量。

7. 权利要求 4 的聚合物, 其中所述非氟化合物与约 0.1 摩尔%至约 60 摩尔%的所述异氰酸酯基团反应。
8. 权利要求 1 的聚合物, 所述聚合物还包含 A) 一种或多种提供至少一种表面功效的试剂, 所述表面功效选自免熨烫性、易熨烫性、收缩控制、抗皱、耐久定形、水分控制、柔软性、强度、防滑性、防静电性、防钩伤性、防起球性、抗污性、去污性、抗垢性、去垢性、拒水性、拒油性、耐污性、气味控制、抗微生物性和防晒性, 或 B) 表面活性剂、pH 调节剂、交联剂、润湿剂、嵌段异氰酸酯、蜡增充剂或烃增充剂, 或 c) 它们的混合物。
9. 一种向基底提供拒水性、拒醇性和拒油性、去污性、亲水性污渍去除性和可清洁性的方法, 所述方法包括使所述基底与权利要求 1 的聚合物接触。
10. 一种基底, 所述基底上已施加了权利要求 1 的聚合物。
11. 一种向基底提供耐污性的方法, 所述方法包括使所述基底与权利要求 1 的聚合物接触, 前提条件是当 R_f 具有 1 至 4 个碳原子时, 所述至少一种有机二异氰酸酯、多异氰酸酯或它们的混合物包含一种或多种环状二异氰酸酯, 所述环状二异氰酸酯选自 2,4-甲苯二异氰酸酯; 2,6-甲苯二异氰酸酯; 二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯; 二苯基甲烷 2,4'-二异氰酸酯; 3-异氰酸根合甲基-3,4,4-三甲基环己基异氰酸酯; 双(4-异氰酸根合环己基)甲烷; 以及式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 和 (IId) 的二异氰酸酯三聚体:



含氟聚合物组合物和经处理的基底

发明领域

本发明涉及使用水改性的含氟聚合物来向基底提供拒油性、拒水性、抗污性、耐垢性、去污性、亲水性污渍去除性和可清洁性。

发明背景

已知有多种组合物可用作处理剂来向基底提供表面功效。表面功效包括对水分、污垢和污渍的排斥性以及尤其可用于纤维质基底和其他基底诸如硬质表面的其他效果。多种此类处理剂是氟化聚合物或共聚物。

美国专利 5,411,766 公开了含氮聚氟有机化合物，所述含氮聚氟有机化合物可用于向已用其处理过的基底提供拒油性、拒水性、抗垢性和/或去污性。示例的化合物包含主要具有八个或更多个碳的全氟烷基的混合物。

可用作处理剂以向基底赋予抗性的大多可商购获得的氟化聚合物在全氟烷基链中主要包含八个或更多个碳以提供所期望的排斥性。Honda 等人在 2005 年“Macromolecules”第 38 卷第 5699 至 5705 页中提出，对于含有大于 8 个碳的全氟烷基链而言， R_f 基团的取向保持平行构型，而对于具有小于 6 个碳原子的此类链而言，则发生重新取向，该重新取向降低了表面性能诸如接触角。因此，较短链的全氟烷基传统上一直未获得商业成功。

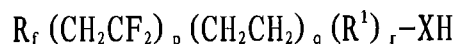
期望改善特定的表面功效并且增加氟效率；即，促进处理剂的功效或性能，以便可使用较少量的昂贵氟化聚合物来获得相同的性能水平，或使用相同含量的氟来获得更好的性能。希望降低全氟烷基的链长从而降低氟含量，同时还可获得相同的或更好的表面功效。

需要在使用较低含量氟的同时可显著改善用于纤维质基底和硬质表面基底的氟化聚合物处理剂的抗污性和耐污性的聚合物混合物。本发明提供了此类组合物。

发明概述

本发明包含具有至少一个脲键的聚合物，所述聚合物如下制备：

- (i) 使 (a) 至少一种具有异氰酸酯基团的二异氰酸酯、多异氰酸酯或它们的混合物与 (b) 至少一种选自式 (I) 的氟化合物进行反应：



式 (I)

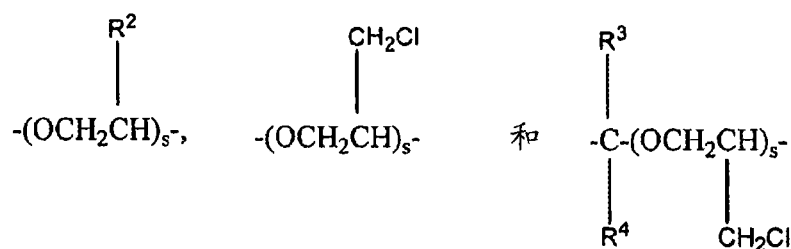
其中

p 和 q 各自独立地为 1 至 3 的整数；

r 为 0 或 1；

X 为 -O-、-NH- 或 -S-；

R¹ 为二价基团，所述二价基团选自 -S(CH₂)_n-，



n 为 2 至 4 的整数；

s 为 1 至 50 的整数；

R²、R³ 和 R⁴ 各自独立地为氢或包含 1 至 6 个碳原子的烷基；并且

R_f 为具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链的全氟烷基；和

- (ii) 与 (c) 水、连接剂或它们的混合物进行反应。

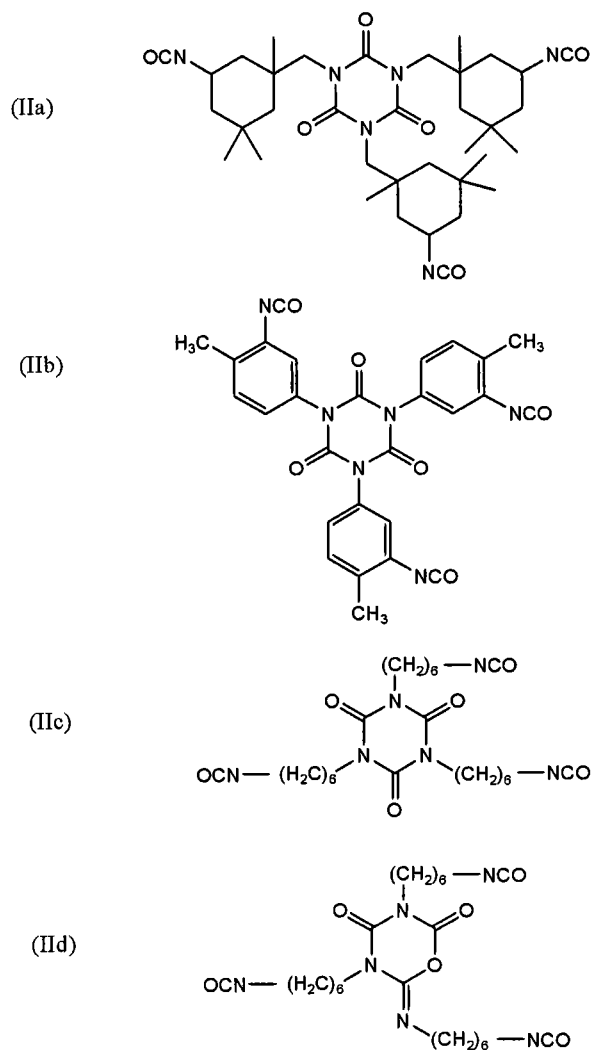
本发明的另一个方面包括向基底提供拒水性、拒醇性、拒油性、去污性、亲水性污渍去除性和可清洁性的方法，所述方法包括使所述基底与具有至少一个脲键的聚合物接触，所述聚合物如下制备：(i) 使 (a) 至少一种具有异氰酸酯基团的二异氰酸酯、多异氰酸酯或它们的混合物与 (b) 至少

一种选自如上所公开的式(I)的氟化化合物进行反应;和(ii)与(c)水、连接剂或它们的混合物进行反应。

本发明的另一个方面包括基底,已向该基底上施加了具有至少一个脲键的聚合物,所述聚合物如下制备:(i)使(a)至少一种具有异氰酸酯基团的二异氰酸酯、多异氰酸酯或它们的混合物与(b)至少一种选自如上所公开的式(I)的氟化化合物进行反应,和(ii)与(c)水、连接剂或它们的混合物进行反应。

本发明的另一个方面包括向基底提供耐垢性的方法,所述方法包括使所述基底与具有至少一个脲键的聚合物接触,所述聚合物如下制备:

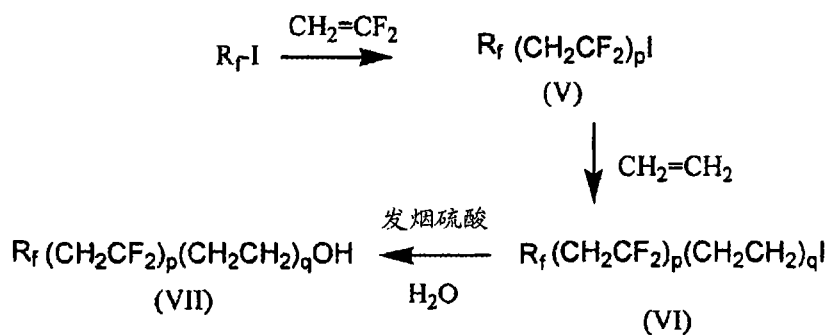
- (i) 使(a)至少一种具有异氰酸酯基团的二异氰酸酯、多异氰酸酯或它们的混合物与(b)至少一种选自如上所公开的式(I)的氟化化合物进行反应;和
- (ii) 与(c)水、连接剂或它们的混合物进行反应;前提条件是,当 R_f 具有1至4个碳原子时,所述至少一种有机二异氰酸酯、多异氰酸酯或它们的混合物包括一种或多种环状二异氰酸酯,所述环状二异氰酸酯选自:2,4-甲苯二异氰酸酯;2,6-甲苯二异氰酸酯;二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯;二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯;3-异氰酸根合甲基-3,4,4-三甲基环己基异氰酸酯;双(4-异氰酸根合环己基)甲烷以及式(IIa)、(IIb)、(IIc)和(IIId)的二异氰酸酯三聚体;



发明详述

下文中商标以大写体标明。

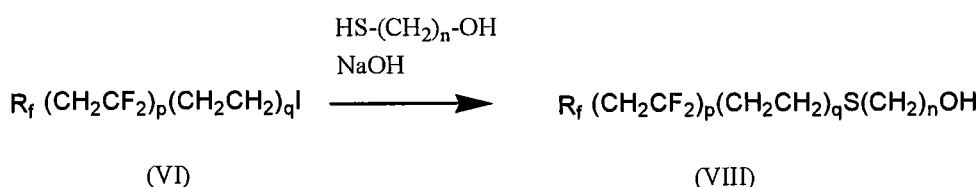
可用于本发明的各种实施方案中的氟化化合物可通过依照以下方案合成来获得：



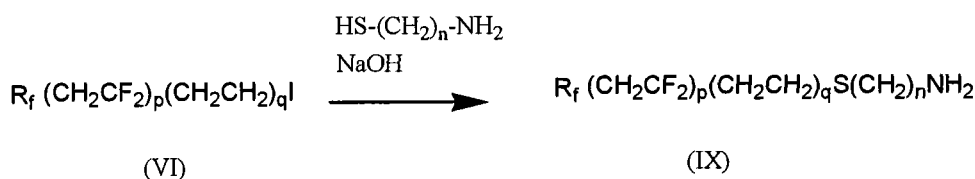
偏二氟乙烯 (VDF) 与直链或支链的全氟碘代烷的调聚反应是熟知的并且产生具有结构 $R_f(\text{CH}_2\text{CF}_2)_p\text{I}$ 的化合物, 其中 p 为 1 至 3 或更大, 并且 R_f 为 C1-C6 全氟烷基。例如, 参见 Balague 等人的 “Synthesis of Fluorinated telomers, Part1, Telomerization of vinylidene fluoride with perfluoroalkyl iodides” (“J. Fluor Chem.”, 1995, 70(2), 215-223)。通过分馏分离出特定的调聚碘化物 (V)。通过 U.S. 3,979,469 (Ciba-Geigy, 1976) 中描述的步骤用乙烯处理调聚碘化物 (V), 以获得调聚乙烯碘化物 (VI), 其中 q 为 1 至 3 或更大。可依照 WO 95/11877 (Elf Atochem S.A.) 中公开的步骤, 用发烟硫酸处理调聚乙烯碘化物 (VI) 并使其水解以获得相应的调聚醇 (VII)。在高压下, 用过量的乙烯可获得调聚乙烯碘化物 (VI) 的较高级同系物 ($q = 2, 3$)。

可依照 “J. Fluorine Chemistry” 104, 2173-2183 (2000) 中描述的步骤, 用多种试剂处理调聚乙烯碘化物 (VI) 以获得相应的硫醇。一个实例是调聚乙烯碘化物 (VI) 与硫氰酸钠进行反应, 然后水解。

可依照以下方案用 Ω -巯基-1-链烷醇处理调聚乙烯碘化物 (VI) 来获得式 (VIII) 的化合物:



可依照以下方案用 Ω -巯基-1-烷基胺处理调聚乙烯碘化物 (VI) 来获得式 (IX) 的化合物:



用于实践本发明的式 (VIII) 和 (IX) 的优选化合物是其中 p 和 $q = 1$ 并且 $n = 2$ 至 3 的化合物。

衍生自偏二氟乙烯和乙烯调聚反应并且可用于本发明的具体氟化调聚醇列于表 1A 中。在表 1A 至 1D 中的具体醇、硫醇和胺的列表中以及在本文的实例中所提及的基团 C_3F_7 、 C_4F_9 和 C_6F_{13} 是指直链全氟烷基，除非另外特别指明。

表 1A

化合物编号	结构
1	$C_2F_5CH_2CF_2CH_2CH_2OH$,
2	$C_2F_5(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$,
3	$C_2F_5(CH_2CF_2)_3CH_2CH_2OH$,
4	$C_2F_5CH_2CF_2(CH_2CH_2)_2OH$,
5	$C_2F_5(CH_2CF_2)_2(CH_2CH_2)_2OH$,
6	$C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$,
7	$C_4F_9(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$,
8	$C_4F_9(CH_2CF_2)_3CH_2CH_2OH$,
9	$C_4F_9CH_2CF_2(CH_2CH_2)_2OH$,
10	$C_4F_9(CH_2CF_2)_2(CH_2CH_2)_2OH$,
11	$C_6F_{13}CH_2CF_2CH_2CH_2OH$,
12	$C_6F_{13}(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$,
13	$C_6F_{13}(CH_2CF_2)_3CH_2CH_2OH$
14	$C_6F_{13}CH_2CF_2(CH_2CH_2)_2OH$,
15	$C_6F_{13}(CH_2CF_2)_2(CH_2CH_2)_2OH$.

衍生自偏二氟乙烯和乙烯调聚反应并且可用于本发明的具体氟化调聚硫醇列于表 1B 中。

表 1B

化合物编号	结构
16	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
17	$\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
18	$\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
19	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CF}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SH}$,
20	$\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SH}$,
21	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
22	$\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
23	$\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
24	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SH}$,
25	$\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SH}$,
26	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
27	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
28	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,
29	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CF}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SH}$,
30	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SH}$.

可用于本发明的式 (VIII) 的具体氟化醇列于表 1C 中。

表 1C

化合物编号	结构
31	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
32	$\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
33	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
34	$\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
35	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
36	$\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
37	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
38	$\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
39	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
40	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
41	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
42	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

可用于本发明的式 (IX) 的具体氟化胺列于表 1D 中。

表 1D

化合物编号	结构
43	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$,
44	$\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$,
45	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$,
46	$\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$,
47	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$,
48	$\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$,
49	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$,
50	$\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$,
51	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$,
52	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$,
53	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$,
54	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

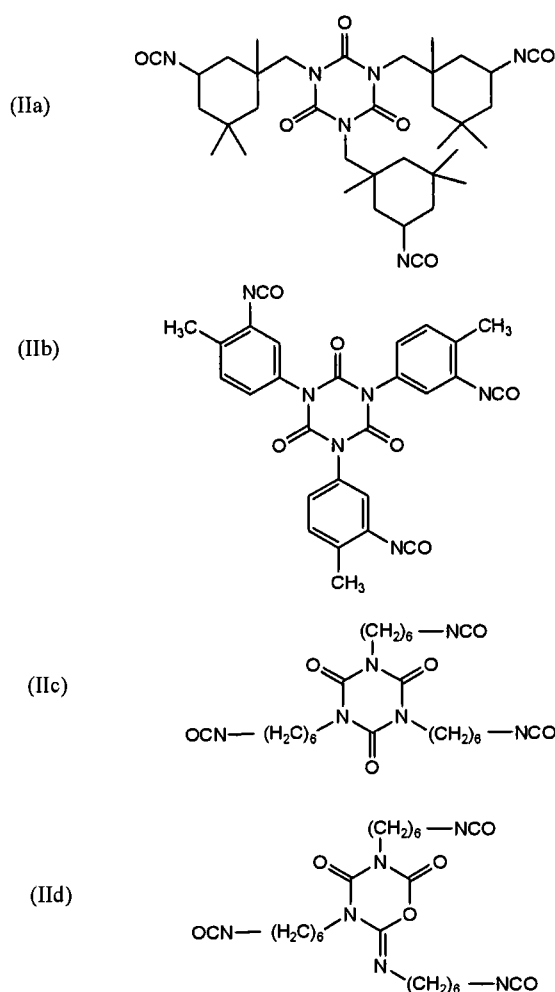
为制备本发明的含氟聚合物, 使式 (VII) 的全氟烷基调聚醇或相应的硫醇 (VIII) 或胺 (IX) 与多异氰酸酯进行反应。多异氰酸酯反应物增加了所述聚合物的支化特性。术语“多异氰酸酯”是指二异氰酸酯和较高级的异氰酸酯, 并且所述术语包括低聚物。主要具有两个或更多个异氰酸酯基团的任何多异氰酸酯, 或主要具有两个或更多个异氰酸酯基团的多异氰酸酯的任何异氰酸酯前体均适合用于本发明。例如, 六亚甲基二异氰酸酯均聚物适用于本文并且可商购获得。应认识到, 微量二异氰酸酯可留在具有多个异氰酸酯基团的产物中。这方面的实例为含缩二脲的残余的少量六亚甲基二异氰酸酯。

也适于用作多异氰酸酯反应物的是衍生自烃二异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚体。优选的是 DESMODUR N-3300 (基于六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯, 得自 Bayer Corporation, Pittsburgh, PA)。可用于本发明目的的其他三异氰酸酯为通过使三摩尔的甲苯二异氰酸酯与 1,1,1-三(羟甲基)乙烷或 1,1,1-三(羟甲基)丙烷进行反应而获得的那些。甲苯二异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚体和 3-异氰酸根合甲基-3,4,4-三甲基环己基异氰酸酯的异氰脲

酸酯三聚体是可用于本发明目的的三异氰酸酯的其他实例，如次甲基-三(苯基异氰酸酯)。多异氰酸酯的前体，例如二异氰酸酯，在本发明中也适合用作多异氰酸酯的基质。得自 Bayer Corporation, Pittsburgh, PA 的 DESMODUR N-3600、DESMODUR Z-4470 和 DESMODUR XP 2410 以及双(4-异氰酸根合环己基)甲烷也适合用于本发明中。

优选的多异氰酸酯反应物是包含缩二脲结构的脂族和芳族多异氰酸酯，或包含异氰酸酯的聚二甲基硅氧烷。此类多异氰酸酯还包含脂族和芳族取代基。

尤其优选作为本发明所有实施方案中多异氰酸酯反应物的是六亚甲基二异氰酸酯均聚物，其可以商品名例如 DESMODUR N-100、DESMODUR N-75 和 DESMODUR N-3200 从 Bayer Corporation, Pittsburgh, PA 商购获得；3-异氰酸根合甲基-3,4,4-三甲基环己基异氰酸酯，其可以商品名例如 DESMODUR I (Bayer Corporation) 获得；双(4-异氰酸根合环己基)甲烷，其可以商品名例如 DESMODUR W (Bayer Corporation) 获得，以及式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 和 (IId) 的二异氰酸酯三聚体：

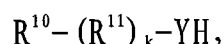


二异氰酸酯三聚体 (IIa 至 IId) 可分别以商品名例如 DESMODUR Z4470、DESMODUR IL、DESMODUR N-3300 和 DESMODUR XP2410 得自 Bayer Corporation。

为制备本发明的含氟聚合物，使式 (VII) 的全氟烷基调聚醇、式 (VIII) 的相应硫醇或式 (IX) 的胺与多异氰酸酯进行反应以制备含氟聚合物。通常通过向反应容器中加入多异氰酸酯、上述氟代醇、氟代硫醇或氟代胺或它们的混合物以及任选的非氟化有机化合物来制备含氟聚合物。试剂加入的顺序并不重要。多异氰酸酯与所加入的其他反应物的具体重量是基于它们的当量以及反应容器的工作容量，并且可调节所述具体重量以便醇、硫醇或胺可在第一步中被消耗掉。将加料搅拌并将温度调节至约 40℃ 至 70℃。然后通常加入催化剂诸如钛螯合物的有机溶剂溶液，并且温度升至约 80℃

至 100℃。在保持若干小时后，加入额外的溶剂和水、连接剂或它们的组合，并且使所述混合物再反应若干小时或直至所有异氰酸酯已经反应。然后如果需要，再加入水和表面活性剂，并且搅拌直至充分混合。均化后，可通过减压蒸发除去有机溶剂，并且含氟聚合物的剩余水溶液可按原样使用，或经受进一步处理。

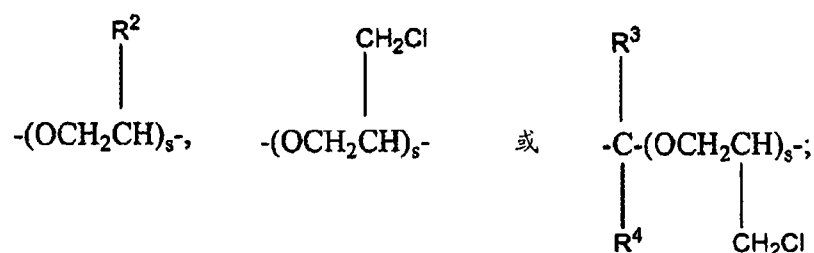
在一个优选的实施方案中，步骤 (i) 的反应还包含 (d) 非氟化有机化合物，所述非氟化有机化合物选自下式：



其中

R^{10} 为 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} Ω -链烯基或 C_1 - C_{18} Ω -烯酰基；

R^{11} 为



其中

R^2 、 R^3 和 R^4 独立地为 H 或 C_1 至 C_6 烷基；

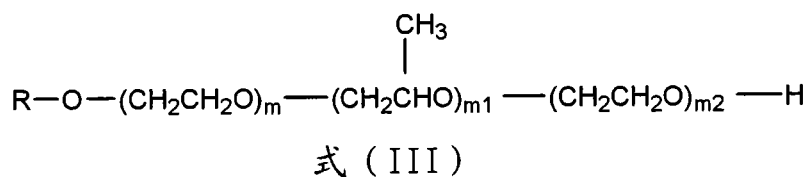
s 为 1 至 50；

k 为 0 或 1；并且

Y 为 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-N(R^5)-$ ，其中 R^5 为 H 或包含 1 至 6 个碳原子的烷基。

优选地，式 $R^{10}-(R^{11})_k-YH$ 的非氟化化合物与约 0.1 摩尔%至约 60 摩尔%的所述异氰酸酯基团进行反应。

在另一个优选的实施方案中，式 $R^{10}-(R^{11})_k-YH$ 的化合物包括亲水的水溶性物质，所述水溶性物质包括至少一种式 (III) 的羟基封端的聚醚：



其中

R 为包含不超过六个脂族或脂环族碳原子的一价烃基；

m 和 m2 分别独立地为氧乙烯重复基团的平均数，而 m1 为氧丙烯重复基团的平均数；前提条件是 m 总是为正整数，而 m1 和 m2 为正整数或零。当 m1 和 m2 为零时，式 (III) 代表氧乙烯均聚物。当 m1 为正整数并且 m2 为零时，式 (III) 代表氧乙烯和氧丙烯的嵌段或无规共聚物。当 m1 和 m2 为正整数时，式 (III) 代表由 PEG-PPG-PEG（聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二醇）表示的三嵌段共聚物。更优选地，亲水的水溶性组分 (3) 是可商购获得的平均分子量等于或大于约 200，并且最优选介于 350 和 2000 之间的甲氧基聚乙二醇 (MPEG)、或它们的混合物。同样可商购获得的并且适用于制备本发明的聚氟有机化合物的是按重量计包含等量氧乙烯和氧丙烯基团 (Union Carbide Corp. 50-HB 系列 UCON 流体和润滑剂) 并且平均分子量大于约 1000 的丁氧基聚氧化烯。

在与水、连接剂或它们的混合物进行反应之前，式 $\text{R}^{10}-(\text{R}^{11})_k-\text{YH}$ 的非氟化化合物在步骤 (i) 中与多异氰酸酯和具有如上所述的式 (I) 的氟化化合物进行反应。实施该起始反应，以使小于 100% 的多异氰酸酯基团被反应。起始反应后，加入水、连接剂或它们的混合物。水或连接剂与剩余 NCO 基团的反应使所有异氰酸酯基团完全反应，并且消除了进一步纯化步骤，而该纯化步骤则在以足以与 100% 异氰酸酯基团反应的比率使用其他反应物时可能是需要的。此外，此加料大大增加了所述聚合物的分子量，并且确保了在聚合物制备的第一步中使用一种以上反应物时的适当混合，即，如果加入水溶性组分，则每种聚合物中可能存在至少一个单元。

可用于使本发明的有机化合物形成聚合物的连接剂具有两个或更多个泽尔维季诺夫氢原子 (Zerevitinov, Th., "Quantitative Determination of the Active Hydrogen in Organic Compounds", Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1908, 41, 2233-2243)。实例包括

具有至少两个能够与异氰酸酯基团进行反应的官能团的化合物。此类官能团包括羟基、氨基和硫醇基。可用作连接剂的多官能醇的实例包括：在氧化烯基团中具有 2、3 或 4 个碳原子并且具有两个或更多个羟基的聚氧化烯，例如聚醚二醇，诸如聚乙二醇、聚乙二醇-聚丙二醇共聚物、和聚四亚甲基二醇；聚酯二醇，例如由己二酸或其他脂族二元酸与具有 2 至 30 个碳原子的有机脂族二醇的聚合反应衍生的聚酯二醇；非聚合多羟基化合物，包括烷撑二醇和多羟基烷烃，包括 1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、3-氯-1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,2-己二醇、1,5-己二醇和 1,6-己二醇、2-乙基-1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇、1,2,6-己三醇和季戊四醇。

优选的可用作连接剂的多官能胺包括：胺封端的聚醚，诸如均得自 Huntsman Chemical Company, Salt Lake City, Utah 的 JEFFAMINE D400、JEFFAMINE ED 和 JEFFAMINE EDR-148；脂族和脂环族胺，包括氨基乙基哌嗪、2-甲基哌嗪、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二环己基甲烷、1,4-二氨基环己烷、1,5-二氨基-3-甲基戊烷、异佛尔酮二胺、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、三亚乙基五胺、乙醇胺、其任何立体异构体形式和盐形式的赖氨酸、己二胺和胍哌嗪；以及芳基脂族胺，诸如亚二甲苯基二胺和 *a, a, a', a'*-四甲基亚二甲苯基二胺。

可用作连接剂的一链烷醇胺和二链烷醇胺包括：单乙醇胺、单丙醇胺、二乙醇胺、二丙醇胺等。

可在适宜的干燥的有机溶剂中制备本发明的含氟聚合物，所述有机溶剂不含可与异氰酸酯基团反应的基团。酮是优选的溶剂，并且由于便利性和可用性而尤其优选甲基异丁基酮（MIBK）。醇与多异氰酸酯的反应任选在存在催化剂诸如二月桂酸二丁基锡或钛酸四异丙酯的情况下实施，所述催化剂的量通常为约 0.01 重量%至约 1.0 重量%。优选的催化剂为钛酸四异丙酯。

然后用水稀释所得的组合物，或进一步在溶剂中分散或溶解所得的组合物，所述溶剂选自包含适于用作最终施加到基底上的溶剂的简单醇和酮，下文称为“施加溶剂”。

作为另外一种选择, 可通过蒸发来去除溶剂, 并且使用本领域的技术人员已知的乳化或均化方法, 来制备经由常规方法与表面活性剂形成的水分散体。表面活性剂可包括阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、或共混物。优选这类不含溶剂的乳液, 以最大程度地降低易燃性以及挥发性有机化合物 (VOC) 相关的问题。

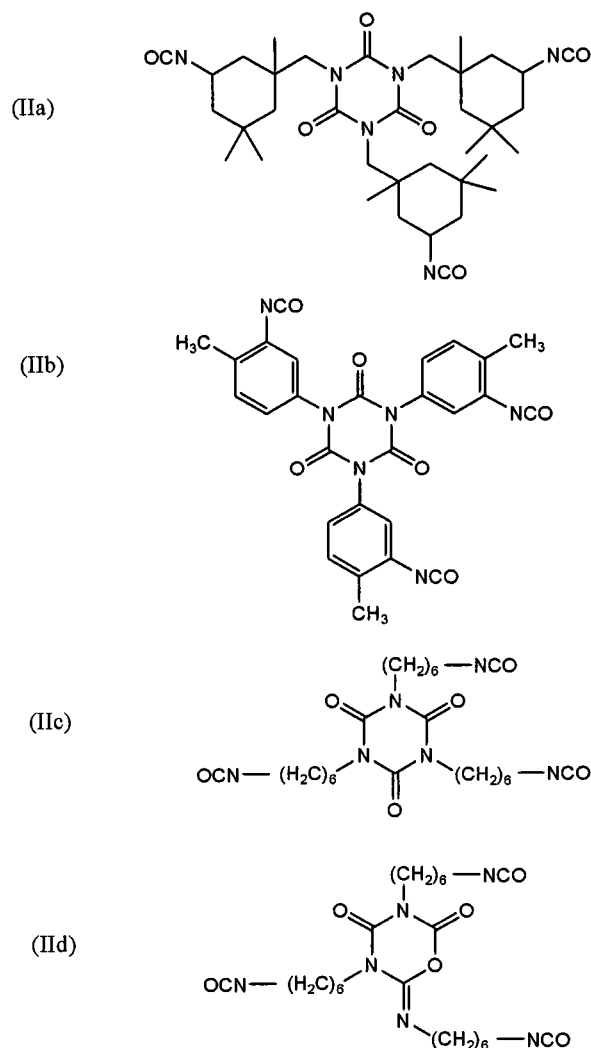
施加到基底上的最终产品是含氟聚合物的分散体 (如果基于水) 或溶液 (如果使用溶剂而不是水)。

本发明的优选的聚合物为其中 R_f 具有 4 至 6 个碳原子、 p 和 $q = 1$ 并且 $r = 0$ 的聚合物。其他优选的实施方案为其中所述氟化合物与约 5 摩尔% 至约 90 摩尔%, 并且更优选约 10 摩尔% 至约 70 摩尔% 的所述异氰酸酯基团进行反应的聚合物。其他优选的实施方案是其中连接基团为二胺或多胺的聚合物。

对于本领域的技术人员显而易见的是, 还可对上述方法中的任何步骤或所有步骤进行许多修改以使反应条件最优化, 从而获得最大的收率、生产率或产品质量。

本发明还包括向基底提供拒水性、拒醇性、拒油性、去污性、亲水性污渍去除性和可清洁性的方法, 所述方法包括使本发明的聚合物以溶液或分散体的形式接触基底。适宜的基底包括如下定义的纤维或硬质表面基底。

本发明的另一个实施方案是提供耐垢性的方法, 所述方法包括使本发明的聚合物以溶液或分散体的形式接触基底, 前提条件是当 R_f 具有 1 至 4 个碳原子时, 所述至少一种有机二异氰酸酯、多异氰酸酯或它们的混合物包括一种或多种环状二异氰酸酯, 所述环状二异氰酸酯选自 2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷 2,4'-二异氰酸酯、3-异氰酸根合甲基-3,4,4-三甲基环己基异氰酸酯、双(4-异氰酸根合环己基)甲烷以及式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 和 (IId) 的二异氰酸酯三聚体:



在该实施方案中，优选的方法是其中在本发明的聚合物中，式(I)的所述氟化化合物具有的 p 和 $q = 1$, $r = 0$, $X = -O-$, 并且 R_f 具有 6 个碳原子。在其中 R_f 具有 1 至 4 个碳原子的另一个优选实施方案中，使用约 25 重量%至约 100 重量%，更优选约 50 重量%至约 100 重量%，并且更优选约 70 重量%至约 100 重量%的环状二异氰酸酯。

通过任何适宜的方法，将本发明的聚合物以溶液或分散体的形式施加到基底表面上。该方法是本领域的技术人员熟知的，包括例如通过以下方式来施加：竭染、泡沫、弹性交咬、交咬、垫、湿润辊、辗锻、绞丝、绞盘、液体注射、溢流、辊、刷子、滚筒、喷雾、浸渍、浸没等。也可通过采用常规缸染法、连续染色法或纺丝流水线施加来施加。

为进行施加，将分散体或溶液稀释直至分散体或溶液中的总氟的百分比按所述分散体或溶液的重量计为约 0.01 重量%至约 20 重量%，优选约 0.01 重量%至约 15 重量%，并且最优选约 0.01 重量%至约 10 重量%。根据基底的孔隙率，本发明的溶液或分散体的施加速率在约 0.5 至约 1000g/m² 的范围内。

将本发明的组合物单独施加到基底上，或与其他整理剂或表面处理剂组合施加到基底上。本发明的组合物还任选地包含附加组分诸如处理剂或整理剂以获得额外的表面功效，或通常与此类试剂或整理剂一起使用的添加剂。此类附加组分包括可提供表面功效的化合物或组合物，所述表面功效包括诸如免熨烫性、易熨烫性、收缩控制、抗皱、耐久定形、水分控制、柔软性、强度、防滑性、防静电性、防钩伤性、防起球性、抗污性、去污性、抗垢性、去垢性、拒水性、拒油性、气味控制、抗微生物性、耐污性、防晒性、以及类似的功效。一种或多种此类处理剂或整理剂可与共混的组合物组合并施加到纤维质的基底上。

尤其就纤维质的基底而言，当处理纺织物诸如合成织物或棉织物时，可使用润湿剂，诸如得自 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，可使用抗皱树脂，诸如得自 Omnova Solutions, Chester, SC 的 PERMAFRESH EPC。

还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，诸如表面活性剂、pH 调节剂、交联剂、润湿剂、蜡增充剂、以及本领域的技术人员已知的其他添加剂。适宜的表面活性剂包括阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、以及它们的组合。例如，适宜的阴离子表面活性剂是以商品名 SUPRALATE WAQE 得自 Witco Corporation, Greenwich, CT 的烷基硫酸钠。该类整理剂或试剂的实例包括加工助剂、发泡剂、润滑剂、抗污剂等。将所述组合物在制造设施内、零售点处施加，或在安装和使用前施加，或在用户地点施加。

任选地，可将进一步提高耐久性的嵌段异氰酸酯加入到本发明的含氟聚合物中（即，作为共混的异氰酸酯）。适宜的嵌段异氰酸酯的实例是得自 Ciba Specialty Chemicals, High Point, NJ 的 HYDROPHOBAL HYDORPHOBOL XAN。其他可商购获得的嵌段异氰酸酯也适用于本文中。加入嵌段异氰酸酯

的可取性取决于处理剂的具体应用。对于大多数当前预想的应用而言，其不需要存在即可获得经纱间令人满意的交联或与基底的连接。当以共混的异氰酸酯形式加入时，可加入的量最多为约 20 重量%。

任选地，非氟化增充剂组合物也可被包含在本专利申请的组合物中以获得某些组合有益效果。此类任选的附加增充剂聚合物组合物的实例是 2004 年 9 月 7 日提交的共同未决的美国临时申请 60/607,612 (CH-2996) 和 2005 年 7 月 6 日提交的美国系列号 11/175680 (CH-3048) 中公开的那些。

可通过多种常规方法将本发明的聚合物施加到适当的基底上。为施加到耐洗的外套织物上，可通过刷洗、浸渍、喷雾、装填、辊涂、起泡等，由例如水分散体或有机溶剂溶液来施加所述聚合物。可将它们施加到染过和未染过的纺织物基底上。对纺织物而言，本发明的组合物的施加量优选为约 5g/L 至约 100g/L，更优选约 10g/L 至约 50g/L。

对于地毯基底而言，“湿吸收量”是按地毯正面纤维的干重计施加到地毯上的聚合物的分散体或溶液的重量。低湿吸收浴体系可与低湿吸收喷雾或泡沫体系互换，而高湿吸收浴体系可与其他高湿吸收体系例如弹性交咬体系、泡沫、垫或溢流体系互换。所采用的方法将确定适宜的湿吸收量，以及对地毯的一面（喷雾和起泡施加）还是两面（交咬和垫）进行施加。下表 2 提供了在地毯基底上施加的典型工艺规格。

表 2

各种施加方式的典型湿吸收量范围

施加方式	湿吸收范围 (%)
交咬	150 - 350
溢流	100 - 500
泡沫	5 - 300
垫	100 - 500
喷雾	5 - 300

为进行施加，将本发明的组合物的分散体或溶液稀释。对于地毯而言，分散体或溶液中总氟的百分比优选为约 0.01 重量%至约 20 重量%，更优选约 0.01 重量%至约 5 重量%，并且更优选约 0.01 重量%至约 2 重量%。

许多喷雾、泡沫、交咬、溢流和垫的施加条件变型是本领域的技术人员已知的，并且可提供前述条件作为实例，并且不旨在是排他的。通常以约5%至约500%的湿吸收量将本发明的分散体或溶液施加到地毯上，并且优选在约220°F(104°C)至约260°F(127°C)下固化。作为另外一种选择，经处理的地毯可被风干。任选地，所述地毯可在施加本发明的分散体或溶液之前被预润湿。为将地毯预润湿，将所述地毯浸没在水中并且吸出多余的水。

“湿吸收量”是按地毯正面纤维的干重计施加到地毯上的本发明的分散体或溶液的重量。

对于纤维质基底而言，聚合物施加量是按干燥基底的重量计足以提供按重量计至少100微克氟/克至约5000微克氟/克的量。对于干燥后的地毯而言，经处理的地毯优选包含按干燥地毯的重量计约100微克氟/克至约1000微克氟/克。

对于皮革基底而言，通过喷雾在干燥或半湿皮革上来施加本发明的组合物，所述施加在加工期间进行，或在正常的鞣制、复鞣制或染色处理完成后进行。优选在皮革制造的最后阶段期间，将聚合物的施加与制造加工相结合。施加到皮革上的聚合物量为足以使干燥皮革包含约0.2至约20g氟/m²，优选约0.2至约2.3g氟/m²的量。

本发明还包括用本发明的组合物处理过的基底。适宜的基底包括纤维质基底。所述纤维质基底包括织造纤维和非织造纤维、纱、织物、织物共混物、纸张、皮革、垫子和地毯。这些可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。所谓“织物共混物”是指由两种或更多种类型的纤维制成的织物。通常，这些共混物是至少一种天然纤维与至少一种合成纤维的组合，但是也可以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。地毯基底可被染色、着色、印染或未染色。地毯基底中的纤维和纱可被染色、着色、印染或未染色。地毯基底可以是脱胶的或未脱胶的。在其上施加本发明化合物以便可尤其有利地赋予其耐垢特性的基底包括由聚酰胺纤维（诸如尼龙）、棉以及聚酯和棉的共混物制成的那些，尤其是用于桌布、耐洗制服等中的此类基底。

本发明的另一个实施方案是其中将本发明的聚合物作为涂层中的添加剂施加到基底上的方法。称为“涂层基底”的适宜涂层组合物包括通常为液体制剂的醇酸涂层组合物、I型尿烷涂层组合物、不饱和聚酯涂层组合物或水分散涂层组合物，并且将其施加到基底上以在所述基底表面上产生持久的薄膜。这些是常规的涂料、着色剂以及类似的涂层组合物。本发明的聚合物可改善干燥涂层的可清洁性。

如本文所用，术语“醇酸涂层”是指基于醇酸树脂的常规液体涂层，所述涂层通常为涂料、透明涂层或着色剂。所述醇酸树脂是包含不饱和脂肪酸残基的繁杂支化并且交联的聚酯。常规的醇酸涂层采用固化或干燥的醇酸树脂作为粘合剂或成膜组分。醇酸树脂涂层包含衍生自干性油的不饱和脂肪酸残基。这些树脂在氧气或空气的存在下自发聚合以产生固体保护膜。将聚合反应称为“干燥”或“固化”，并且是由于油中脂肪酸组分内的不饱和碳-碳键被大气中的氧自然氧化而发生的。当作为配制好的醇酸涂层的薄液体层被施加到表面上时，所形成的固化膜是较硬的，非熔融的，并且基本上不溶解于用作未氧化醇酸树脂或干性油的溶剂或稀释剂的许多有机溶剂中。此类干性油已被用作油基涂层的原料并且描述于文献中。

如下文所用，术语“尿烷涂层”是指基于I型尿烷树脂的常规液体涂层，通常为涂料、透明涂层或着色剂。尿烷涂层通常包含一般为甲苯二异氰酸酯的多异氰酸酯的反应产物，以及干性油酸的多元醇酯。根据ASTM D-1，将尿烷涂层分为五类。如先前引用的“Surface Coatings”第I卷中所述，I型尿烷涂层包含预先作用的可自氧化的粘合剂。这些还被称为氨基甲酸酯醇酸树脂、尿烷改性的醇酸、油改性的尿烷、尿烷油或尿烷醇酸，这些是聚氨酯涂层中数量最大的类别，并且包括涂料、透明涂层或着色剂。固化涂层由空气氧化以及粘合剂中不饱和干性油残余的聚合反应而形成。

如下文所用，术语“不饱和聚酯涂层”是指基于不饱和聚酯树脂的常规液体涂层，其可溶解于单体中，并且根据需要可包含引发剂和催化剂，通常作为涂料、透明涂层或凝胶涂层制剂。不饱和聚酯树脂包含作为不饱和预聚物的产物，所述产物得自二元醇诸如1,2-丙二醇或1,3-丁二醇与不饱和酸诸如酸酐形式的马来酸（或马来酸和饱和酸如邻苯二甲酸）的缩聚反应。所述不饱和预聚物为链中包含不饱和度的线型聚合物。这可溶解于适宜的单

体例如苯乙烯中以获得最终树脂。所述薄膜可经由自由基机理，由线型聚合物和单体的共聚反应生成。自由基可通过加热生成，或更通常是通过加入单独包装的并且在使用前加入的过氧化物诸如过氧化苯甲酰生成。此类涂层组合物经常被称为“凝胶涂层”整理剂。为了使固化可在室温下发生，可经由某些金属离子（一般为钴）催化过氧化物分解成自由基。向混合物中分别加入过氧化物和钴化合物的溶液，并且在施加前搅拌均匀。经由自由基机理固化的不饱和聚酯树脂还适于使用例如紫外光来照射固化。这种其中不产生热的固化形式尤其适于在木材或木板上成膜。也可使用其他辐射源，例如电子束固化。

如本文所用，术语“水分散涂层”是指旨在装饰或保护基底的涂层，所述水分散涂层由作为基本分散组分的水组成，诸如分散在含水相中的成膜材料的乳液、胶乳或悬浮液。“水分散涂层”是一般性分类，其描述大量制剂并包括上述类别中的成员以及其他类别中的成员。水分散涂层一般包含其他常见的涂层成分。水分散涂层可以有色涂层诸如胶乳涂料、无色涂层诸如木材填孔剂、着色剂和整理剂、砖瓦和水泥涂层、以及水基沥青乳液作为示例，但不限于此。水分散涂层任选地包含表面活性剂、保护性胶体和增稠剂、颜料和增充剂颜料、防腐剂、杀真菌剂、冷冻-解冻稳定剂、消泡剂、pH 调节剂、聚结助剂以及其他成分。对于胶乳涂料而言，成膜材料为丙烯酸酯-丙烯酸、丙烯酸乙烯酯-丙烯酸、丙烯酸乙烯酯或它们混合物的胶乳聚合物。此类水分散涂层组合物描述于 C. R. Martens 的“Emulsion and Water-Soluble Paints and Coatings” (Reinhold Publishing Corporation, New York, NY, 1965) 中。

如本文所用，术语“干燥涂层”是指涂层组合物已被干燥、定型或固化后获得的最终装饰性和/或保护性薄膜。作为非限制性实例，可通过固化、聚结、聚合、渗透、辐射固化、紫外线固化或蒸发来获得此类最终薄膜。最终薄膜也可以如干燥涂层一样以最终干态施加。

当用作添加剂时，通过在室温或环境温度下充分搅拌可有效地将本发明的组合物加入到涂层基底或其他组合物中。可使用更复杂的混合方法，诸如使用机械摇动器，或供热或其他方法。此类方法不是必需的，并且不会显著改善最终组合物。当用作涂层添加剂时，湿涂层或涂料中的本发明组合物

的加入量按本发明组合物的干重计一般为约 0.001 重量%至约 5 重量%。优选采用约 0.01 重量%至约 1 重量%，并且更优选 0.1 重量%至约 0.5 重量%。

本发明的组合物可用于向经处理的基底提供一种或多种卓越的拒水性、拒油性、抗垢性、耐污性和可清洁性。这些性能可通过使用与常规全氟烃表面处理剂相比更低的氟浓度来获得，从而在保护经处理的表面方面提供改善的“氟功效”。本发明的组合物还允许使用包含 6 个或更少的碳原子的氟代烷基短链。如果氟代烷基包含少于 8 个碳原子，则可商购获得的常规表面处理产品通常显示出较差的拒油性和拒水性。

以下实施例仅旨在阐明本发明，并且不应被理解为是对本发明的除了所附权利要求书以外的任何方式的限制。

材料和测试方法

以下物质和测试方法可用于本文的实施例中。化合物编号参照表 1A 中的醇列表。

化合物 6

将乙烯 (25g) 加入到装有 $C_4F_9CH_2CF_2I$ (217g) 和 d-(+)-柠檬烯 (1g) 的高压釜中，并且将反应器在 240℃ 下加热 12 小时。将产物通过真空蒸馏分离出来，以得到 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2I$ 。

将发烟硫酸 (70mL) 缓慢加入到 50g $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2I$ 中，并且将混合物在 60℃ 下搅拌 1.5 小时。用冰冷却的 1.5 重量% Na_2SO_3 水溶液将反应淬灭，并且在 95℃ 下加热 0.5 小时。分离出底层，并且用 10 重量%的乙酸钠水溶液洗涤，并且蒸馏以获得化合物 6: 2mmHg (267 帕斯卡) 时的 bp 为 54 至 57℃。

化合物 7

将乙烯 (18g) 加入到装有 $C_4F_9(CH_2CF_2)_2I$ (181g) 和 d-(+)-柠檬烯 (1g) 的高压釜中，并且将反应器在 240℃ 下加热 12 小时。将产物通过真空蒸馏分离出来，以得到 $C_4F_9(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2I$ 。

将 $C_4F_9(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2I$ 和 N-甲基甲酰胺 (8.9mL) 在 150℃ 下加热 26 小时。使反应冷却至 100℃，然后加入水以分离出粗制酯。将乙醇 (3mL) 和对甲苯磺酸 (0.09g) 加入到粗制酯中，并且将反应物在 70℃ 下搅拌 15 分钟。通过蒸馏除去甲酸乙酯和乙醇，获得粗产物，将所述粗产物溶解于醚

中，连续用亚硫酸钠水溶液、水和盐水洗涤，并且用硫酸镁干燥。然后蒸馏产物，获得化合物 7：2mmHg（267 帕斯卡）时的 bp 为 90 至 94℃。

化合物 11

将乙烯（15g）加入到装有 $C_6F_{13}CH_2CF_2I$ （170g）和 d-(+)-柠檬烯（1g）的高压釜中，并且将反应器在 240℃ 下加热 12 小时。将产物通过真空蒸馏分离出来，以得到 $C_6F_{13}CH_2CF_2CH_2CH_2I$ 。

将发烟硫酸（129mL）缓慢加入 $C_6F_{13}CH_2CF_2CH_2CH_2I$ （112g）中。将混合物在 60℃ 下搅拌 1.5 小时。然后用冰冷却的 1.5 重量% Na_2SO_3 水溶液将反应中止，并且在 95℃ 下加热 0.5 小时。分离出底层，并且用 10 重量%的乙酸钠水溶液洗涤，并且蒸馏以获得化合物 11：mp 38℃。

化合物 12

将乙烯（56g）加入到装有 $C_6F_{13}(CH_2CF_2)_2I$ （714g）和 d-(+)-柠檬烯（3.2g）的高压釜中，并且将反应器在 240℃ 下加热 12 小时。将产物通过真空蒸馏分离出来，以得到 $C_6F_{13}(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2I$ 。

将 $C_6F_{13}(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2I$ （111g）和 N-甲基甲酰胺（81mL）在 150℃ 下加热 26 小时。使反应冷却至 100℃，然后加入水以分离出粗制酯。将乙醇（21mL）和对甲苯磺酸（0.7g）加入到粗制酯中，并且将反应物在 70℃ 下搅拌 15 分钟。通过蒸馏除去甲酸乙酯和乙醇，并且将所得粗制醇溶解于醚中，依次用亚硫酸钠水溶液、水和盐水洗涤，并且用硫酸镁干燥。真空蒸馏产物，获得化合物 12：mp 42℃。

测试方法 1：拒水性

根据 AATCC 标准测试方法 No. 193-2004 和 TEFLON 全球规格和质量控制测试（Global Specifications and Quality Control Tests）信息包中说明的杜邦技术实验室方法（DuPont Technical Laboratory Method），测定经处理的基底的拒水性。所述测试确定经处理的基底对于含水液体润湿性的抵抗力。将不同表面张力的水醇混合物的液滴置于基底上，在视觉上确定表面润湿的程度。评定的拒水性越高，最终基底对水基物质污染的排斥性就越好。拒水性测试液体的组合物示于表 3 中。

表 3

拒水性测试液体

拒水性等级 编号	组合物, 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

测试步骤：将三滴测试液体 1 置于经处理的基底上。10 秒后，通过真空抽吸除去液滴。如果观察到没有液体渗入或仅部分吸收（基底上出现较深的湿斑），则用测试液体 2 重复测试。用测试液体 3 重复测试，并且逐渐使用更高的测试液体编号直到观察到液体渗入（基底上出现较深的湿斑）。测试结果是会渗入到基底中的测试液体的最高编号。值越高，表明拒水性越大。

测试方法 2: 拒油性

使用 AATCC 标准测试方法 118 的变型，如下测试经处理的样本的拒油性。将用前述聚合物水分散体处理过的基底在 23℃ 和 20% 相对湿度下以及在 65℃ 和 10% 相对湿度下调节至少 2 个小时。然后，将表 4 中示出的一系列有机液体逐滴施加到样本上。首先，在间隔至少 5mm 的三个位置上各滴加最小编号的测试液体（拒油性等级编号 1）一滴（直径大约为 5mm 或体积为 0.05mL）。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。继续该过程直到一种测试液体出现三滴中的两滴未能保持球形至半球形，或者发生润湿或芯吸。

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。通常，具有 5 或更高等级的经处理的样本被认为是优良的；具有 1 或更高等级的样本可用于某些应用中。

表 4

拒油性测试液体

拒油性 等级编号	测试溶液
1	NUJOL 纯化的矿物油
2	21℃下 65/35 NUJOL/正十六烷 (v/v)
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 是 Plough, Inc. 的矿物油的商标，所述矿物油在 38℃下具有 360/390 的赛氏粘度，在 15℃下具有 0.880/0.900 的比重。

测试方法 3A: 加速的染污辊筒试验

使用筒式研磨机（位于辊上）来将人造污垢摇动到地毯样本上。按照 AATCC 测试方法 123-2000 第 8 部分中所述，制备人造污垢。如下制备被污垢包覆的小珠。将人造污垢（3g）和 1 升干净的尼龙树脂小珠[SURLYN 离聚物树脂小珠，直径 1/8 至 3/16 英寸（0.32 至 0.48cm）]放置到干净的空罐中。SURLYN 为乙烯/甲基丙烯酸共聚物，得自 E. I. duPont de Nemours and Co., Wilmington, DE。将罐盖关闭并且用管道胶带密封，并且将所述罐在辊上旋转 5 分钟。从所述罐中取出被污垢包覆的小珠。

如下制备插入到辊筒中的地毯样本。用于这些测试的地毯样本总尺寸是 8 × 25 英寸（20.3 × 63.5cm）。所有样本的地毯绒头以同一方向铺设。纵

向切割每个地毯样本的较短面（具有绒束横列）。将强力胶带放置在地毯片的背面以将它们固定在一起。将地毯样本放置在干净的空筒式研磨机中，使绒束面朝转筒中心。用刚性线材将地毯固定在筒式研磨机中。将被污垢包覆的树脂小珠（250cc）和 250cc 的滚珠轴承（直径 5/16 英寸，0.79cm）置于筒式研磨机中。将筒式研磨机盖关闭并用管道胶带密封。使辊筒在辊上以 105 转每分钟（rpm）的速率转动 2-1/2 分钟。使辊停下来，并且将筒式研磨机的方向反转。使辊筒在辊上以 105rpm 的速率再转动 2-1/2 分钟。取出地毯样本，并且用真空均匀地除去多余的污垢。丢弃被污垢包覆的小珠。

测定测试对照物与原来未染污的地毯相比的染污地毯的 ΔE 色差。在加速的染污测试后，在地毯上对每个地毯实施色彩测量。对于每个对照和测试样本，测定地毯的色彩，将地毯染污，并且测定染污地毯的色彩。 ΔE 是染污地毯与未染污地毯之间的色差，以正数表示。使用 Minolta 色度仪 CR-410 对每个物品测定色差。在地毯样本的五个不同区域上采集色彩读数，并且记录平均 ΔE 。每个测试物品的对照地毯具有与测试物品相同的色彩和构造。 ΔE 较低表明染污度较低，并且抗垢性优异。

测试方法 3B: 地板通行染污性测试方法

将地毯铺设在学校或办公楼的繁忙走廊上，并且该地毯在受控测试区域内被行人步行通过。走廊与出口隔离，并且在染污测试区域前具有基本的防污垫和铺设地毯的区域。单位“步行通量”是一个个体在任一方向上的通过量，并且由自动通量计数器记录。如测试方法 3A 中所述进行 ΔE 测量。

测试方法 4: 芯吸测试

对于芯吸测试，将 5 滴去离子水放置在位于材料的不同区域上的棉制样本上。记录其完全吸收到棉内部所花费的时间（以秒为单位）。180 秒是其中水滴未被吸收而将测试评定为失败的点。芯吸是亲水性的指示，而测试结果在本文中被称为芯吸或亲水性污渍去除性。

测试方法 5: 去污性评价

根据 AATCC 测试方法 130-1995，进行去污性测试。将五滴矿物油或玉米油放置在位于一张吸墨纸上的经处理的棉制样本中心处。将一张玻璃纸（称量纸）放置在污点上，并且将五磅砝码放置在纸上方。60 秒后，移除砝码和玻璃纸。沿着油斑标注四个红色的点。将该棉制材料放置在具有以下

设定的 Kenmore 牌洗衣机中：大负载，温水（100°F）/冷水，漂洗一次，超净（设置 12）和正常速度（快/慢）。然后将 100g AATCC WOB 洗涤剂 and 41b 包括压载物在内的物质加入到洗衣机中。洗涤后，将样本放置到 Kenmore 牌烘干机中，在高温设置下烘干 45 分钟。根据去污复制品评定样本。

表 5

去污等级

等级 5	污渍相当于标准污渍 5
等级 4	污渍相当于标准污渍 4
等级 3	污渍相当于标准污渍 3
等级 2	污渍相当于标准污渍 2
等级 1	污渍相当于标准污渍 1

等级 5 代表最佳的去污效果，而等级 1 代表最差的去污效果。

测试方法 6: 洗涤耐久性

依照纺织物测试所用的国际标准洗涤程序，将织物样本洗涤。将织物样本加载到具有压载物的水平式转筒前加载型（类型 A，WASCATOR Fom71MP-Lab）自动洗衣机中，以提供共 41b 的干载物。加入商业洗涤剂（AATCC 1993 标准参照洗涤剂 WOB），并且洗衣机程序化设置为：高水位，使用温水（105°F，41°C），正常洗涤循环 15 分钟，之后漂洗两次，每次 13 分钟，接着甩干 2 分钟。将样本和压载物洗涤指定次数（5HW 洗涤 5 次，20HW 洗涤 20 次等）。洗涤后，将样本放置到 Kenmore 牌烘干机中，在高温设置下烘干 45 分钟。接着采用测试方法 4 和 5，再次测试样本的去污性。以相同重量的负载（浴液浓度 30g/L）为基准，在 100%Avondale Cotton 上进行亲水性污渍去除性（芯吸）测试。

测试方法 7: Leneta 油可清洁性测试

本文描述的测试方法为 ASTM3450 - 00 --室内建筑涂料可洗涤性的标准测试方法的变型，因此明确将所述文献以引用方式并入。通过使用 BYK-Gardner 自动涂膜涂布器（BYK-Gardner, Silver Spring MD）和 5 密耳（0.127mm）Bird 涂布刀施加装置（BYK-Gardner, Silver Spring MD），在 Leneta Black MYLAR 卡（The Leneta Company, Mahwah NJ）上施加涂层

组合物涂层，来制备涂层。将涂层速度设定为足够缓慢以防止在所得涂层中出现小孔或空隙。对每种涂料和添加剂组合来制备若干涂层（drawdown）。将涂布的卡片干燥几天，以测定可清洁性。

使用 VASELINE NURSERY JELLY（Marietta Corporation, Cortland NY）和 Leneta 炭黑在矿物油中的分散体（ST-1）（The Leneta Company, Mahwah, NJ）来制备染污介质。在设置为 70℃的烘箱中，将干净玻璃容器中的石油凝胶熔融 30 分钟。然后使石油凝胶与其重量的 5%的 Leneta 炭黑混合。例如，95g 石油凝胶与 5g Leneta 炭黑混合，以制备 100g 染污介质。使混合的染污介质在设置为 4℃的冰箱中冷却若干小时。

使用 JOY ULTRA CONCENTRATED COUNTRY LEMON 盘碟洗涤液（The Procter & Gamble Company, Cincinnati, OH）来制备清洁介质。使盘碟洗涤液与去离子水以 1g 盘碟洗涤液/99g 水的比率混合。

以相同的方式染污每个涂层。通过从 MYLAR Leneta 卡片内部切割出 3"x1"（7.6cmx2.5cm）的条，由所述卡片制备染污样板。将样板放置在待染污的已被涂布的涂层卡片上。使用刮刀将染污介质铺展在涂层卡片和模板上，使得涂层卡片均不可见。用刮刀移除多余的污渍。使被染污的卡片静置并且干燥 60 分钟。

在准备清洁时，使用 MYLAR 小片轻轻地将多余的干燥污渍从卡片染污部分（洗过部分和未洗部分）中刮掉。类似地，使用 c 型折叠清洁纸巾将未凝固的污渍从整个卡片上除去（洗过部分和未洗部分）。然后，将卡片牢固地固定在 BYK-Gardner 磨耗试验机（BYK-Gardner, Silver Spring, MD）上，或采用其他方法。将一块粗棉布（VWR International, San Diego, CA）放在磨耗试验机的清洁擦上。将粗棉布折叠放置，使得接触表面为 8 层厚。将如上所述制备的 10mL 清洁溶液施加到粗棉布的接触表面上。使磨耗试验机在涂层卡染污区域上运行 5 个循环（10 次擦拭），此后将所述区域称为染污并被清洁的区域。在几秒内用去离子水将多余的清洁溶液洗去，然后使其干燥 2 小时，或直至视觉检查完全干燥。以此方式清洁每个染污涂层卡片的一个区域。

通过将涂层卡片的染污和洗涤过的涂布部分与卡片的未染污和涂布的部分以及卡片的染污和未洗涤过的部分对比来确定可清洁性。使用

HunterLab ULTRASCAN Pro 色度计 (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, VA), 对涂层卡片的每个指定涂布部分进行三次不同测量: 染污和洗涤过的; 未染污的; 以及染污和未洗涤过的。将测量值进行平均以获得该部分的平均值, 这可用于评价如下所述的卡片可清洁性等级。设置色度计以读取 L^* 函数, 并且孔不大于 $\frac{3}{4}$ 英寸 (1.9cm)。

在 0 至 10 的范围内计算可清洁性评分, 其中 0 是不可清洁的, 而 10 是可完全清洁的。以与 0、10 以及彼此等距的线性斜率, 按数字顺序确定值 1 至 9。上文描述符合以下公式: $[(\text{染污和洗涤过的涂层区域的平均 } L^* \text{ 值}) - (\text{染污和未洗涤过的涂层区域的平均 } L^* \text{ 值})] / [(\text{未染污的涂层区域的平均 } L^* \text{ 值}) - (\text{染污和未洗涤过的涂层区域的平均 } L^* \text{ 值})] * 10 = \text{可清洁性等级}$ 。

实施例

实施例 1

在 N_2 氛下, 向烧瓶中加入 DESMODUR N100 (22.5g, 0.075mol NCO, 63%的甲基异丁基酮溶液, MIBK)、聚甲氧基乙二醇 (11.21g, 0.015mol, MPEG 750, M_w 750) 和化合物 6 (10g, 0.0305mol)。将混合物加热至 65 $^{\circ}\text{C}$, 然后加入 5%TYZOR 异丙醇钛的 MIBK 溶液 (1.22g, E. I. duPont de Nemours, Wilmington, DE)。在 95 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 3 小时后, 在 85 $^{\circ}\text{C}$ 下加入 MIBK (13.86mL) 和水 (4.44mL)。使温度降低至 75 $^{\circ}\text{C}$, 并且使其搅拌过夜。将更多的水 (81.80mL) 加入到反应中, 并且搅拌 0.5 小时。减压除去 MIBK, 获得含氟聚合物 (固体 31.38%)。如下文所述, 测定产物的芯吸性和亲水性污渍去除性, 结果示于表 6 中。

实施例 2

如实施例 1 中所述处理 DESMODUR N100 (63%的 MIBK 溶液, 16.91g, 0.056mol NCO)、MPEG 750 (8.59g, 0.011mol) 和化合物 11 (10g, 0.023mol) 的混合物, 获得含氟聚合物 (固体 34.5%)。如下文所述, 测定产物的芯吸性和亲水性污渍去除性, 结果示于表 6 中。

实施例 3

如实施例 1 中所述处理 DESMODUR N100 (63%的 MIBK 溶液, 18.74g, 0.062mol NCO)、MPEG 750 (9.375g, 0.0125mol) 和化合物 7 (10g,

0.0255mol) 的混合物, 获得含氟聚合物(固体 27.22%)。如下文所述, 测定产物的芯吸性和亲水性污渍去除性, 结果示于表 6 中。

实施例 4

如实施例 1 中所述处理 DESMODUR N100 (63%的 MIBK 溶液, 14.92g, 0.05mol NCO)、MPEG 750 (7.47g, 0.01mol) 和化合物 12 (10g, 0.0203mol) 的混合物, 获得含氟聚合物(固体 31.53%)。如下文所述, 测定产物的芯吸性和亲水性污渍去除性, 结果示于表 6 中。

比较实施例 A

采用实施例 1 中的步骤, 但是使用具有式 $F(CF_2)_bCH_2CH_2OH$ 结构的全氟烷基乙醇混合物, 其中 b 在 6 至 14 范围内, 并且主要为 6、8 和 10。典型的混合物包含以下这些: b = 6, 27%至 37%; b = 8, 28%至 32%; b = 10, 14%至 20%; b = 12, 8%至 13%; b = 14, 3%至 6%, 并且与商业去污制剂相当(固体 33%)。如下文所述, 测定产物的芯吸性和亲水性污渍去除性, 结果示于表 6 中。如下文所述, 还测定产物的拒水性、拒油性和耐垢性, 结果示于表 9 中。

实施例测试: 亲水性污渍去除性

在 30g 聚合物分散体/L 的溶液浓度下, 以相同重量的含氟聚合物负载为基准, 在 100%Avondale Cotton (织造白棉, 得自 Avondale Mills, Warrentonville, SC) 上, 测定得自实施例 1 至 4 以及比较实施例 A 的含氟聚合物的亲水性污渍去除性 (HSR)。

表 6

棉上的亲水性污渍去除性

测试条件	实施例编号				
	1	2	3	4	比较实施例 A
浴液中的氟百分比	0.23	0.31	0.22	0.3	0.3
芯吸性 (秒)					
初始	17	>180	8	>180	>180
5HW	2	5	1	>180	23
去污性-初始					
矿物油	3+	5	4	5	4
玉米油	3	5	5	5	4
去污性-5HW					
矿物油	3	4	4	4	4
玉米油	3	4	5	5	4

总的来讲，与包含具有较长全氟化烷基的含氟聚合物的比较实施例 A 相比，这些含氟聚合物具有极好的去污性能。与使用相同混合物的芯吸时间大于 180 秒的比较实施例 A 相比，实施例 1 和 3 还提供了良好的亲水性。

实施例 5A 和 5B

向配备有氮气入口的回流冷凝器、磁力搅拌器和温度探针的 3 颈圆底烧瓶中加入化合物 6 (19.00g, 57.91mmol, 预先用硫酸钠干燥) 和 DESMODUR N100 (63%的 MIBK 溶液, 22.07g, 73.55mmol NCO)。将混合物加热至 65℃, 然后滴加二月桂酸二丁基锡 (2.0g 0.4 重量%的 MIBK 溶液), 导致放热。使反应在 84℃下保持 2 小时, 然后滴加 MIBK (27g) 和水 (0.21g), 并且在 84℃下持续加热, 直至使用异氰酸根试条 (Aliphatic Isocyanate Surface SWYPE, Colormetric Technologies, Inc., Des Plaines, IL) 不再检测到异氰酸根。将热产物 (20.0g) 加入到热的表面活性剂溶液 (70℃, 19.5g 去离子水和 1.63g Witco C6094 表面活性剂) 中。使用数字式超声波降解器, 将所述溶液匀化 5 分钟, 并且经由真空蒸馏除去

MIBK, 获得含氟聚合物的水分散体 (5A) (15.5%固体, 5.9%F)。如下文所述, 测定产物的拒水性、拒油性和耐垢性, 结果示于表 7 和 13 中。

使用实施例 5A 中所述的方法制备另一个样本, 不同的是, 将热产物 (20.0g) 加入到热的表面活性剂溶液 (70℃, 17g 去离子水、0.32g MERPOL SE 表面活性剂 (得自 E.I. duPont de Nemours, Wilmington, DE) 和 1.46g ARQUAD 16-50 表面活性剂 (Akzo Nobel, Chicago, IL)) 中。使用数字式超声波降解器, 将所述溶液匀化 5 分钟, 并且经由真空蒸馏除去 MIBK, 获得含氟聚合物的水分散体 (5B) (15.5%固体, 5.7%F)。如下文所述, 测定产物的拒水性、拒油性和耐垢性, 结果示于表 8 中。

实施例 6A 和 6B

向配备有氮气入口的回流冷凝器、磁力搅拌器和温度探针的 3 颈圆底烧瓶中加入化合物 7 (18.25g, 46.54mmol, 预先用硫酸钠干燥) 和 DESMODUR N100 (63%的 MIBK 溶液, 17.73g, 59.11mmol NCO)。将混合物加热至 65℃。滴加二月桂酸二丁基锡 (2.0g 0.4 重量%的 MIBK 溶液), 导致放热。使反应在 84℃下保持 2 小时, 然后滴加 MIBK (22g) 和水 (0.17g), 接着在 84℃下加热, 直至使用异氰酸根试条不再检测到异氰酸根。将热产物 (20.0g) 加入到热的表面活性剂溶液 (70℃, 19.5g 去离子水和 1.63g Witco C6094) 中。使用数字式超声波降解器, 将所述溶液匀化 5 分钟, 并且经由真空蒸馏除去 MIBK, 获得含氟聚合物的水分散体 (6A) (15.5%固体, 6.4%F)。如下文所述, 测定产物的拒水性、拒油性和耐垢性, 结果示于表 7 和 13 中。

使用实施例 6A 中所述的方法制备另一个样本, 不同的是, 将热产物 (20.0g) 加入到热的表面活性剂溶液 (70℃, 17g 去离子水、0.32g MERPOL SE 和 1.46g ARQUAD 16-50) 中。使用数字式超声波降解器, 将所述溶液匀化 5 分钟, 并且经由真空蒸馏除去 MIBK, 获得含氟聚合物的水分散体 (6B) (15.5%固体, 6.2%F)。如下文所述, 测定产物的拒水性、拒油性和耐垢性, 结果示于表 8 中。

实施例 7A 和 7B

向配备有氮气入口的回流冷凝器、磁力搅拌器和温度探针的 3 颈圆底烧瓶中加入化合物 11 (18.52g, 43.26mmol, 预先用硫酸钠干燥)、MIBK

(5g) 和 DESMODUR N100 (63%的 MIBK 溶液, 16.48g, 54.94mmol NCO)。将混合物加热至 45℃。向所述溶液中滴加二月桂酸二丁基锡 (1.6g 0.4 重量%的 MIBK 溶液)。使反应在 84℃下保持 1 小时。将 MIBK (29g) 和水 (0.21g) 滴加到反应中, 然后在 84℃下加热, 直至使用异氰酸根试条不再检测到异氰酸根。将热产物 (20.0g) 加入到热的表面活性剂溶液 (70℃, 19.5g 去离子水和 1.58g Witco C6094) 中。使用数字式超声波降解器, 将所述溶液匀化 5 分钟, 并且经由真空蒸馏除去 MIBK, 获得含氟聚合物的水分散体 (7A) (15.5%固体, 8.4%F)。如下文所述, 测定产物的拒水性、拒油性和耐垢性, 结果示于表 7 和 13 中。

使用实施例 7A 中所述的方法制备另一个样本, 不同的是, 将热产物 (20.0g) 加入到热的表面活性剂溶液 (70℃, 17g 去离子水、0.32g MERPOL SE 和 1.49g ARQUAD 16-50) 中。使用数字式超声波降解器, 将所述溶液匀化 5 分钟, 并且经由真空蒸馏除去 MIBK, 获得含氟聚合物的水分散体 (7B) (13.2%固体, 7.5%F)。如下文所述, 测定产物的拒水性、拒油性和耐垢性, 结果示于表 8 中。

实施例 8A 和 8B

向配备有氮气入口的回流冷凝器、磁力搅拌器和温度探针的 3 颈圆底烧瓶中加入化合物 12 (20.93g, 42.53mmol, 预先用硫酸钠干燥)、MIBK (5g) 和 DESMODUR N100 (63%的 MIBK 溶液, 16.20g, 54.01mmol NCO)。将混合物加热至 45℃。向所述溶液中滴加二月桂酸二丁基锡 (1.6g 0.4 重量%的 MIBK 溶液)。使反应在 84℃下保持 2 小时。将 IBK (29g) 和水 (0.21g) 滴加到反应中, 然后在 84℃下加热, 直至使用异氰酸根试条不再检测到异氰酸根。将热产物 (20.0g) 加入到热的表面活性剂溶液 (70℃, 19.5g 去离子水和 1.58g Witco C6094) 中。使用数字式超声波降解器, 将所述溶液匀化 5 分钟, 并且经由真空蒸馏除去 MIBK, 获得含氟聚合物的水分散体 (8A) (15.5%固体, 7.6%F)。如下文所述, 测定产物的拒水性、拒油性和耐垢性, 结果示于表 7 和 13 中。

使用实施例 8A 中所述的方法制备另一个样本, 不同的是, 将热产物 (24.4g) 加入到热的表面活性剂溶液 (70℃, 17g 去离子水、0.32g MERPOL SE 和 1.44g ARQUAD 16-50) 中。使用数字式超声波降解器, 将所述

溶液匀化 5 分钟，并且经由真空蒸馏除去 MIBK，获得含氟聚合物的水分散体（8B）（15.5%固体，6.7%F）。如下文所述，测定产物的拒水性、拒油性和耐垢性，结果示于表 8 中。

实施例 9A 和 9B

向配备有氮气入口的回流冷凝器、磁力搅拌器和温度探针的 3 颈圆底烧瓶中加入化合物 6（10.15g，31mmol，预先用硫酸钠干燥）和 DESMODUR W（63%的 MIBK 溶液，8.89g，42.4mmol NCO）。将混合物加热至 55℃，然后滴加二月桂酸二丁基锡（1.08g 0.4 重量%的 MIBK 溶液），导致放热。使反应在 84℃下保持 2 小时，然后滴加 MIBK（15.6g）和水（0.10g），并且在 84℃下持续加热过夜。加入第二份水（0.10g），并且搅拌反应，直至使用异氰酸根试条（Aliphatic Isocyanate Surface SWYPE，Colormetric Technologies, Inc., Des Plaines, IL）不再检测到异氰酸根。将热产物（5g）加入到热的表面活性剂溶液（70℃，5g 去离子水、0.41g Witco C6094 表面活性剂）中。使用数字式超声波降解器，将所述溶液匀化 5 分钟，并且经由真空蒸馏除去 MIBK，获得含氟聚合物的水分散体（9A）（12%固体，4.93%F）。如下文所述，测定产物的拒水性、拒油性和耐垢性，结果示于表 9 中。

使用实施例 9A 中所述的方法制备另一个样本，不同的是，将热产物（5g）加入到热的表面活性剂溶液（70℃，5g 去离子水、0.08g MERPOL SE 表面活性剂（得自 E.I. DuPont de Nemours, Wilmington, DE）和 0.37g ARQUAD 16-50 表面活性剂（Akzo Nobel, Chicago））中。使用数字式超声波降解器，将所述溶液匀化 5 分钟，并且经由真空蒸馏除去 MIBK，获得含氟聚合物的水分散体（9B）（12%固体，4.5%F）。如下文所述，测定产物的拒水性、拒油性和耐垢性，结果示于表 10 中。

实施例 10A 和 10B

向配备有氮气入口的回流冷凝器、磁力搅拌器和温度探针的 3 颈圆底烧瓶中加入化合物 6（10.22g，31.2mmol，预先用硫酸钠干燥）和 DESMODUR XP-2410（63%的 MIBK 溶液，11.87g，42.7mmol NCO）。将混合物加热至 55℃，然后滴加二月桂酸二丁基锡（1.08g 0.4 重量%的 MIBK 溶液），导致放热。使反应在 84℃下保持 2 小时，然后滴加 MIBK（15.7g）和水

(0.10g)，并且在 84℃下持续加热过夜。加入第二份水 (0.10g)，并且搅拌反应，直至使用异氰酸根试条不再检测到异氰酸根。将热产物 (5g) 加入到热的表面活性剂溶液 (70℃, 5g 去离子水、0.41g Witco C6094 表面活性剂) 中。使用数字式超声波降解器，将所述溶液匀化 5 分钟，并且经由真空蒸馏除去 MIBK，获得含氟聚合物的水分散体 (11A) (12% 固体, 4.36%F)。如下文所述，测定产物的拒水性、拒油性和耐垢性，结果示于表 9 中。

使用实施例 10A 中所述的方法制备另一个样本，不同的是，将热产物 (5g) 加入到热的表面活性剂溶液 (70℃, 5g 去离子水、0.08g MERPOL SE 表面活性剂和 0.37g ARQUAD 16-50 表面活性剂) 中。使用数字式超声波降解器，将所述溶液匀化 5 分钟，并且经由真空蒸馏除去 MIBK，获得含氟聚合物的水分散体 (10B) (12% 固体, 4.28%F)。如下文所述，测定产物的拒水性、拒油性和耐垢性，结果示于表 10 中。

实施例 11A 和 11B

向配备有氮气入口的回流冷凝器、顶置式搅拌器和温度探针的 4 颈圆底烧瓶中加入均预先用硫酸钠干燥的化合物 11 (170.19g, 0.3975mol) 和化合物 12 (27.70g, 0.05628mol)；MIBK (150g) 和 DESMODUR N100 (63% 的 MIBK 溶液, 175.40g, 0.5763 15mol NCO)。将混合物加热至 60℃。向所述溶液中滴加二月桂酸二丁基锡 (17g 0.4 重量%的 MIBK 溶液)，导致放热。使反应在 84℃下保持 2 小时。将 MIBK (100g) 和水 (2.24g) 滴加到反应中，然后在 84℃下加热，直至使用异氰酸根试条不再检测到异氰酸根。将热产物 (290.0g) 加入到热的表面活性剂溶液 (70℃, 290g 去离子水和 22.87g Witco C6094) 中。使用数字式超声波降解器，将所述溶液匀化 5 分钟，并且经由真空蒸馏除去 MIBK，获得含氟聚合物的水分散体 (11A) (24.0% 固体, 10.1%F)。如下文所述，在地毯上测定产物的地板通行染污性，结果示于表 11 和 12 中。

使用实施例 11A 中所述的方法制备另一个样本，不同的是，将热产物 (265.0g) 加入到热的表面活性剂溶液 (70℃, 230g 去离子水、4.24g MERPOL SE 和 19.08g ARQUAD 16-50) 中。使用数字式超声波降解器，将所述溶液匀化 5 分钟，并且经由真空蒸馏除去 MIBK，获得含氟聚合物的水分

散体 (11B) (12.7%固体, 5.1%F)。如下文所述, 在地毯上测定产物的地板通行染污性, 结果示于表 11 和 12 中。

比较实施例 B

采用实施例 5A 中的步骤, 但是使用具有式 $F(CF_2)_bCH_2CH_2OH$ 结构的全氟烷基乙基醇混合物, 其中 b 在 6 至 14 范围内, 并且主要为 6、8 和 10。典型的混合物包含以下这些: $b = 6$, 27%至 37%; $b = 8$, 28%至 32%; $b = 10$, 14%至 20%; $b = 12$, 8%至 13%; $b = 14$, 3%至 6%, 并且与商业地毯产品相当。如下文所述, 测定产物的拒水性、拒油性、耐污性、和地板通行染污性, 结果示于表 7、10、11 和 12 中。

比较实施例 C

采用实施例 5B 中的步骤, 但是使用式 $F(CF_2)_bCH_2CH_2OH$ 结构的全氟烷基乙基醇混合物作为含氟化合物, 其中 b 在 6 至 14 范围内, 并且主要为 6、8 和 10。典型的混合物包含以下这些: $b = 6$, 27%至 37%; $b = 8$, 28%至 32%; $b = 10$, 14%至 20%; $b = 12$, 8%至 13%; $b = 14$, 3%至 6%, 并且与商业地毯产品相当。如下文所述, 测定产物的拒水性、拒油性、耐污性、和地板通行染污性, 结果示于表 8、11 和 12 中。

实施例测试: 拒水性和拒油性以及耐污性

用于实施例 5 至 10A 和 10B 测试的地毯由家用圈绒地毯结构组成 (30 oz/sqyd), 其具有已被染成米色并且已经受 1.2%SR-500 (100%固体基) 耐污处理的尼龙 6,6 表面纤维。地毯得自 Invista, Inc., Wilmington, DE。SR-500 得自 E. I. duPont de Nemours and Company, Wilmington, DE。

用于实施例 9 以及 10A 和 10B 测试的商业地毯由商用圈绒地毯结构 (28 oz/sqyd) 组成, 其具有已被染成黄色的尼龙 6,6 表面纤维。地毯得自 Invista, Inc., Wilmington, DE。

地毯以 25%的湿吸收量经受水预喷雾处理。然后以 25%的湿吸收量喷雾施加分散的含氟聚合物来处理地毯。所述分散体用水稀释, 直至获得期望氟含量所需的稀释度, 所述氟可通过采用 25%湿吸收量递送至地毯。湿吸收量是按地毯正面纤维的干重计施加到地毯上的本发明的聚合物分散体或溶液的重量。然后将处理过的地毯干燥至地毯纤维表面温度达到 250°F (121°C)。组合物的施加量示于表 7 至 10 中。根据测试方法 1 测定地毯的拒水

性，并且根据测试方法 2 测定地毯的拒油性。根据测试方法 3 - 加速染污测试，评定地毯染污性能，并且根据染污性能中的色彩量度来评定。结果列于表 7 至 10 中。较低的 ΔE 值代表染污性较低。当与视觉评价相比较时，“ ΔE ”单位相差 1 是相当显著的。所列氟含量单位 ppm 等于微克每克

表 7

地毯上的拒水性和拒油性以及耐垢性

实施例	F 含量, ppm	拒水性	拒油性	ΔE
比较实施例 B	600	6	5	35.14
5A	600	4	4	36.02
6A	600	4	5	34.96
7A	600	5	5	31.56
8A	600	6	5	33.04

表 8

地毯上的拒水性和拒油性以及耐垢性

实施例	F 含量, ppm	拒水性	拒油性	ΔE
比较实施例 C	200	6	5	23.74
5B	200	4	5	23.32
6B	200	5	5	22.78
7B	200	6	6	20.88
8B	200	6	6	20.18

在类似的氟负载量下，与比较实施例 B 和 C 相比，本发明的实施例 5 至 8A 具有同等或更好的耐垢性、拒油性和拒水性。

表 9

商用地毯上的拒水性和拒油性以及耐垢性

实施例	F 含量, ppm	拒水性	拒油性	ΔE
未处理过的	0	0	0	34.80
比较实施例 A	400	5	5	27.26
9A	400	4	2	30.12
10A	400	4	3	29.94

表 10

家用地毯上的拒水性和拒油性以及耐垢性

实施例	最终 F, ppm	拒水性	拒油性	ΔE
未处理过的	0	0	0	22.16
比较实施例 B	600	6	6	19.00
9B	600	6	5	17.78
10B	600	4	4	21.36

表 9 中所列的实施例 9A 和 10A 具有比未处理过的对照物更好的耐垢性, 并且与类似氟负载量下具有较长全氟化烷基的比较实施例 A 相当。在两种情况下, 拒水性和拒油性均优于未处理过的对照物。

在类似的氟负载量下, 表 10 所列实施例 9B 中的含氟聚合物表现出比未处理过的对照物和具有较长全氟化烷基的比较实施例 B 更好的耐垢性。表 10 所列实施例 10B 中的含氟聚合物表现出优于未处理过的对照物但劣于比较实施例 B 的耐垢性。实施例 9B 和 10B 均表现出比未处理过的对照物更好的拒水性和拒油性; 并且在类似的氟负载量下, 9B 表现出与比较实施例 B 相当的拒水性和拒油性。

实施例测试：地板通行染污性

用于实施例 11A 和 11B 测试的家用地毯由家用圈绒地毯式样组成（30 oz/sqyd），其具有已被染成浅黄色并且已经受 1.2%SR-500（100%固体基）耐污处理的尼龙 6,6 表面纤维。然后以 25%湿吸收量喷雾施加实施例 11A 和 11B 以及比较实施例 B 和 C 中的分散含氟聚合物，来处理所述地毯。所述分散体用水稀释，直至获得期望氟含量所需的稀释度，所述氟可通过采用 25%湿吸收量递送至地毯。然后将处理过的地毯干燥，直至地毯纤维表面温度达到 250°F（121°C）。组合物的施加量示于表 11 中。

用于实施例 11A 和 11B 测试的商业地毯由商用圈绒地毯式样（28 oz/sqyd）组成，其具有已被染成黄色的尼龙 6,6 表面纤维。地毯得自 Invista, Inc., Wilmington, DE。然后以 25%湿吸收量喷雾施加实施例 11A 和 11B 以及比较实施例 B 和 C 中的分散含氟聚合物，来处理所述地毯。所述分散体用水稀释，直至获得期望氟含量所需的稀释度，所述氟可通过采用 25%湿吸收量递送至地毯。然后将处理过的地毯干燥，直至地毯纤维表面温度达到 250°F（121°C）。组合物的施加量示于表 12 中。

将处理过的地毯铺设在学许或办公楼的繁忙走廊上，并且依照测试方法 3B 测定染污性。使用 SR500 处理的浅黄色家用圈绒地毯的结果列于表 11 中，而使用商用圈绒地毯的结果列于表 12 中。

表 11

地板通行染污性^a - 家用地毯

实施例	氟含量, ppm	ΔE
比较实施例 B	700	19.96
11A	700	18.65
比较实施例 C	700	18.22
11B	700	17.24

^a 134,00 次通行量

表 12

地板通行染污性^a - 商用地毯

实施例	氟含量, ppm	ΔE
比较实施例 B	700	19.43
11A	700	19.72
比较实施例 C	700	18.76
11B	700	17.98

^a 134,00 次通行量

较低的 ΔE 值代表染污性较低。当与视觉评价相比较时, “ ΔE ” 单位相差 1 是相当显著的。表 11 和 12 中的结果表明, 当与具有较长全氟化烷基的比较实施例 B 和 C 相比时, 在类似的氟负载量下, 本发明实施例 11A 和 11B 中的含氟聚合物在地板通行测试中具有同等或更好的耐垢性。

实施例测试 - 皮革基底上的排斥性

切割约 30g 润湿的鞣制皮革 (Cow Full Grain), 并且放置到具有螺旋顶盖的金属罐中。向每个罐中加入 100 至 150g 水。将含氟聚合物 (1.2g 7% 的 F 溶液) 加入到每个罐中。将钢珠 (20) 加入到每个罐中, 关闭封盖, 并且将罐放置在充满水并且预热至 45℃ 的洗涤试验仪中。使洗涤试验仪运行 30 分钟。然后向每个罐中加入 3g 10 重量% 的甲酸溶液, 然后在洗涤试验仪中再进行 20 分钟的循环。取出皮革, 用温热的去离子水漂洗, 并且风干 12 小时。随后在用氮气吹扫的 60℃ 的烘箱中再干燥。接着使用上述方法, 测定皮革的拒水性和拒油性。

表 13

皮革测试结果

实施例编号	拒油性	拒水性
未处理的	0	3-
5A	0	4
6A	4	7
7A	4	8
8A	3	7

实施例 12

在氮气氛下，向烧瓶中加入 DESMODUR N-100（63%的 MIBK 溶液，8.79g，0.03mol NCO）、聚甲氧基乙二醇（MPEG 350，4.4g，0.0125mol）和化合物 6（4.1g，0.0125mol）。将反应混合物加热至 55℃，随后加入 0.4 重量%的二月桂酸二丁基锡的 MIBK 溶液（0.35g）。在 90℃下反应 16 小时后，在 60℃下加入水（0.225g），并且将反应搅拌 3 小时。加入 MIBK（4mL）和水（31.5mL），并且将反应搅拌 1 小时。在减压蒸发 MIBK 后，将含氟聚合物加入到胶乳涂料中，并且如下所述测定可清洁性，结果示于表 14 中。

实施例 13

在与实施例 12 中所述相类似的条件下处理化合物 11（5.35g，0.0125mol），以获得含氟聚合物。将所述产物加入到胶乳涂料中，并且如下所述测定可清洁性，结果示于表 14 中。

实施例 14

在与实施例 12 中所述相类似的条件下处理化合物 12（6.15g，0.0125mol），以获得含氟聚合物。将所述产物加入到胶乳涂料中，并且如下所述测定可清洁性，结果示于表 14 中。

实施例测试：Leneta 油可清洁性

在 85 度下将实施例 12 至 14 中的含氟聚合物作为添加剂混合到具有 3% 光泽度的丙烯酸无光乳胶漆中，并且使用如上所述的测试方法 7 - Leneta 油可清洁性测试进行测试。加入实施例 12 至 14 中的每一个，其量可使氟当量含量达到按湿涂料重量计 675ppm（微克/克）F。测试结果列于表 12 中。

表 14

实施例	可清洁性等级
对照物 ^a	3.8
12	6.2
13	5.3
14	4.8

a 不将含氟聚合物加入到胶乳涂料中

表 14 中的数据显示，与不含含氟聚合物作为添加剂的对照物相比，本发明的实施例 12 至 14 具有改善的可清洁性。