



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103788288 B

(45) 授权公告日 2016. 08. 17

(21) 申请号 201410001414. 6

(22) 申请日 2009. 09. 11

(30) 优先权数据

61/096, 927 2008. 09. 15 US

(62) 分案原申请数据

200980136040. 6 2009. 09. 11

(73) 专利权人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 榎本孝司 山本育男 宫原正弘

薄谷光宏 南里昌史 久保田浩治

坂下浩敏 南晋一 仲村尚子

武内留美

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

代理人 龙淳 李巍

(56) 对比文件

US 4795793 A, 1989. 01. 03,

CN 101006149 A, 2007. 07. 25,

WO 2007114302 A1, 2007. 10. 11,

US 5240990 A, 1993. 08. 31,

US 6121372 A, 2000. 09. 19,

审查员 朱晶莹

(51) Int. Cl.

C08F 220/22(2006. 01)

C08F 220/16(2006. 01)

C08F 214/06(2006. 01)

D06M 15/21(2006. 01)

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

拒水和拒油组合物

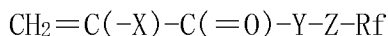
(57) 摘要

本发明涉及一种含氟聚合物, 包括来源于下列的重复单元:(A) 由通式 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-\text{Z}-\text{Rf}$ 表示的含氟单体, 其中 X 为氢原子、单价有机基团或卤原子, Y 为 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$; Z 为直接键或二价有机基团; Rf 为具有 1-20 个碳原子的氟烷基; 和 (B) 具有环烷基的(甲基)丙烯酸酯单体, 其提供赋予基材优异的拒水、拒油和防污性质的拒水和拒油剂。

1. 一种拒水和拒油剂, 其为包括以下组分的水分散体:

(1) 一种含氟聚合物, 包括来源于下列的重复单元:

(A) 由下列通式表示的含氟单体:



其中

X为氢原子、单价有机基团或卤原子,

Y为-O-或-NH-;

Z为直接键或二价有机基团;

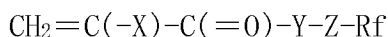
Rf为具有1-20个碳原子的氟烷基;

(B) 具有4-20个碳原子的桥环烃基的(甲基)丙烯酸酯单体;

(C) 作为其它单体的不含氟原子的乙烯基卤化物, 以及

(2) 水介质。

2. 根据权利要求1所述的拒水和拒油剂, 其中所述含氟单体(A)由下式表示:



其中

X为氢原子; 具有1-21个碳原子的直链或支链烷基; 氟原子; 氯原子; 溴原子; 碘原子; CFX^1X^2 基团, 其中 X^1 和 X^2 中的每一个为氢原子、氟原子、氯原子、溴原子或碘原子; 氰基; 具有1-21个碳原子的直链或支链氟烷基; 取代或未取代的苄基; 或取代或未取代的苯基;

Y为-O-或-NH-基团;

Z为具有1-10个碳原子的脂族基团; 具有6-18个碳原子的芳族或环脂族基团; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2-$ 基团, 其中 R^1 为具有1-4个碳原子的烷基; $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ}^1)\text{CH}_2-$ 基团, 其中 Z^1 为氢原子或乙酰基; $-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-$ 基团、或 $-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-$ 基团, 其中m为1-10且n为0-10;

Rf为具有1-20个碳原子的直链或支链氟烷基。

3. 根据权利要求1所述的拒水和拒油剂, 其中所述(甲基)丙烯酸酯单体(B)为具有饱和的桥环烃基的单体。

4. 根据权利要求1所述的拒水和拒油剂, 其中在所述(甲基)丙烯酸酯单体(B)中, 所述桥环烃基中的碳原子直接与所述(甲基)丙烯酸酯基团中的酯基键合。

5. 根据权利要求1所述的拒水和拒油剂, 其中所述(甲基)丙烯酸酯单体(B)中的桥环烃基为选自异冰片基、二环戊基和二环戊烯基中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的拒水和拒油剂, 其中所述(甲基)丙烯酸酯单体(B)为选自甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸二环戊酯、丙烯酸二环戊酯、甲基丙烯酸二环戊烯酯和丙烯酸二环戊烯酯中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的拒水和拒油剂, 其中在所述含氟聚合物中, 基于100重量份的含氟单体(A), (甲基)丙烯酸酯单体(B)的量为0.1-300重量份, 并且其他单体(C)的量为0.1-100重量份。

8. 根据权利要求1或7所述的拒水和拒油剂, 其中所述含氟聚合物在所述拒水和拒油剂中的浓度为0.1-50重量%。

9. 根据权利要求1所述的拒水和拒油剂, 其中所述含氟聚合物由以下单体组成:
单体(A),

单体(B),和

其他单体(C),所述单体(C)是(C-1)乙烯基卤化物与(C-2)可交联的单体的组合。

10.一种处理基材的方法,包括用根据权利要求1-9中任一项所述的拒水和拒油剂处理所述基材。

11.一种用根据权利要求1-9中任一项所述的拒水和拒油剂处理的纺织品。

拒水和拒油组合物

[0001] 本申请是2009年9月11日提交的申请号为第200980136040.6号、名称为“拒水和拒油组合物”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求于2008年9月15日提交的美国申请第61/096,927号的优先权,其公开内容引入本文以供参考。

技术领域

[0004] 本发明涉及含氟聚合物和处理组合物,特别是含有该聚合物的表面处理组合物,其赋予纺织品(例如,地毯)、纸张、无纺布、砌石、静电过滤器、防尘面具和燃料电池部件以优异的拒水、拒油和抗污性。

背景技术

[0005] 迄今,已经提出了多种含氟化合物。含氟化合物具有有利的作用,其具有耐热性、抗氧化、耐候性等方面的优异性质。通过利用含氟化合物的低自由能性质,即难以附着的性质,含氟化合物被用作,例如,拒水和拒油剂和防污剂。例如,美国专利第5247008号公开了一种用于纺织品、皮革、纸张和矿物质的整饰化合物,该化合物包括丙烯酸或甲基丙烯酸的全氟烷基酯、丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯、和丙烯酸或甲基丙烯酸的氨基烷基酯的聚合物的水分散体。

[0006] 可用作拒水和拒油剂的含氟化合物的实例包括具有来源于具有氟烷基的(甲基)丙烯酸酯的重复单元的含氟聚合物。近来的多个研究结果表明,在用表面处理剂对纤维的实际处理中,重要的表面性质不是静止接触角,而是动态接触角,尤其是后退接触角。即,水的前进接触角不依赖于氟烷基侧链的碳数,而在碳数为至多7的情况下水的后退接触角显著低于碳数为至少8的情况下的后退接触角。与此相对应,X-射线分析显示当侧链的碳数为至少7时侧链结晶。已知实际的拒水性与侧链的结晶度相关,并且表面活性剂分子的迁移率是显示实际性能的重要因素(例如,MAEKAWA Takashige,FINE CHEMICAL,Vol.23,No.6,12页(1994))。由于上面提到的原因,认为在侧链中具有至多为7(尤其是至多为6)的低碳数的氟烷基的丙烯酸酯聚合物具有低结晶性,使得聚合物不能满足实际的性能(尤其是拒水性)。

[0007] 近年来的研究结果(EPA Report“PRELIMINARY RISK ASSESSMENT OF THE DEVELOPMENTAL TOXICITY ASSOCIATED WITH EXPOSURE TO PERFLUOROOCTANOIC ACID AND ITS SALTS”(EPA报告“与暴露于全氟辛酸及其盐相关的发育毒性的初步风险评估”)(<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoara.pdf>))等明确PFOA(全氟辛酸)不确定地具有环境载荷的潜在风险。EPA(美国环境保护局)于2003年4月14日宣布EPA加强了对PFOA的科学调查。

[0008] 另一方面,联邦公报(Federal Register)(FR Vol.68,No.73/2003年4月16日[FRL-7303-8])(<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafr.pdf>)、2003年4月,星期一发

行的EPA环境新闻稿“EPA INTENSIFIES SCIENTIFIC INVESTIGATION OF A CHEMICAL PROCESSING AID”(EPA加强对化学加工助剂的科学调查)(<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoaprs.pdf>)、和EPA OPPT FACT SHEET(2003年4月14日)(<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafacts.pdf>)宣布“调聚物”可能会代谢或分解为PFOA。其还宣布“调聚物”用于大量的市售产品中,包括灭火泡沫、护理产品和清洁产品以及地毯、纺织品、纸张和皮革上的抗污、防污渍和抗油涂层。

发明内容

[0009] 本发明要解决的问题

[0010] 本发明的目的是提供一种处理组合物,其可以赋予基材诸如纺织品以优异的拒水、拒油和防污性。

[0011] 解决该问题的方案

[0012] 本发明提供一种含氟聚合物,其包括来源于下列的重复单元:

[0013] (A)由下列通式表示的含氟单体:

[0014] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-\text{Z}-\text{Rf}$

[0015] 其中X为氢原子、单价有机基团或卤原子,

[0016] Y为-O-或-NH-;

[0017] Z为直接键或二价有机基团;

[0018] Rf为具有1-20个碳原子的氟烷基;和

[0019] (B)具有环烷基的(甲基)丙烯酸酯单体。

[0020] 发明的效果

[0021] 本发明提供一种处理剂组合物,其赋予基材诸如纺织品以优异的拒水、拒油和防污性。

具体实施方式

[0022] 本发明的含氟聚合物包括:

[0023] (A)含氟单体,和

[0024] (B)具有环烷基的(甲基)丙烯酸酯单体。

[0025] 下面解释单体(A)和(B)。

[0026] (A)含氟单体

[0027] 含氟单体由下式表示:

[0028] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-\text{Z}-\text{Rf}$

[0029] 其中

[0030] X为氢原子、单价有机基团或卤原子;

[0031] Y为-O-或-NH-;

[0032] Z为直接键或二价有机基团;

[0033] Rf为具有1-20个碳原子的氟烷基。

[0034] Z可以是,例如,具有1-20个碳原子的直链亚烷基或支链亚烷基,诸如由式 $-(\text{CH}_2)_x-$ [其中x为1-10]代表的基团或由式 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{R}^2-$ 或式 $-\text{CON}(\text{R}^1)\text{R}^2-$ [其中 R^1 为具有1-10个碳原

子的烷基,且 R^2 为具有1-10个碳原子的直链亚烃基或支链亚烃基]或由式 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^3)\text{CH}_2-$ [其中 R^3 为氢原子或具有1-10个碳原子的酰基(例如,甲酰基或乙酰基)]或由式 $-\text{Ar}-\text{CH}_2-$ [其中Ar是任选地具有取代基的亚芳基]、或由式 $-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-$ 基团或 $-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-$ 基团[其中m为1-10,n为0-10]代表的基团。

[0035] X可以是,例如,H、Me(甲基)、Cl、Br、I、F、CN或 CF_3 。

[0036] 含氟单体(A)优选是由下式代表的丙烯酸酯:

[0037] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-\text{Z}-\text{Rf}$ (1)

[0038] 其中

[0039] X为氢原子、具有1-21个碳原子的直链或支链烷基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、 CFX^1X^2 基团(其中 X^1 和 X^2 中的每一个为氢原子、氟原子、氯原子、溴原子或碘原子)、氰基、具有1-21个碳原子的直链或支链氟烷基、取代或未取代的苄基或取代或未取代的苯基;

[0040] Y为-O-或-NH-基团;

[0041] Z为具有1-10个碳原子的脂族基团、具有6-18个碳原子的芳族或环脂族基团、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2-$ 基团(其中 R^1 为具有1-4个碳原子的烷基)、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ}^1)\text{CH}_2-$ 基团(其中 Z^1 为氢原子或乙酰基)、 $-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-$ 基团、或 $-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-$ 基团(其中m为1-10且n为0-10),

[0042] Rf为具有1-20个碳原子的直链或直链氟烷基。

[0043] 含氟单体(A)可以用卤原子等在(丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的) α -位上取代。因此,在式(1)中,X可以是具有2-21个碳原子的直链或支链烷基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、 CFX^1X^2 基团(其中 X^1 和 X^2 代表氢原子、氟原子、氯原子、溴原子或碘原子)、氰基、具有1-21个碳原子的直链或支链氟烷基、取代或未取代的苄基或取代或未取代的苯基。

[0044] 在式(1)中,Rf基团优选是全氟烷基。Rf基团的数目优选为1-12,例如1-6,尤其是4-6。Rf基团的实例包括 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_3\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-(\text{CF}_2)_4\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 和 $-\text{C}_8\text{F}_{17}$ 。

[0045] Z优选是具有1-10个碳原子的脂族基团、具有6-18个碳原子的芳族或环脂族基团、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2-$ 基团(其中 R^1 为具有1-4个碳原子的烷基)或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ}^1)\text{CH}_2-$ 基团(其中 Z^1 为氢原子或乙酰基)或 $-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-$ 基团或 $-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-$ 基团(其中m为1-10,n为0-10)。脂族基团优选为亚烃基(尤其是具有1-4个,例如1个或2个碳原子)。芳族基团或环脂族基团可以是取代的或未取代的。S基团或 SO_2 基团可以直接与Rf基团键合。

[0046] 含氟单体(A)的具体实例包括,但不限于下列各项:

[0047] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$

[0048] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Rf}$

[0049] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{Cl})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$

[0050] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{N}(-\text{CH}_3)\text{SO}_2-\text{Rf}$

[0051] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{N}(-\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_2-\text{Rf}$

[0052] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(-\text{OH})\text{CH}_2-\text{Rf}$

[0053] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(-\text{OCOCH}_3)\text{CH}_2-\text{Rf}$

[0054] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{Rf}$

- [0055] CH₂=C(-H)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Rf
[0056] CH₂=C(-H)-C(=O)-O-(CH₂)₃-SO₂-Rf
[0057] CH₂=C(-H)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-(CH₂)₂-Rf
[0058] CH₂=C(-H)-C(=O)-NH-(CH₂)₂-Rf
[0059] CH₂=C(-CH₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-Rf
[0060] CH₂=C(-CH₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Rf
[0061] CH₂=C(-CH₃)-C(=O)-O-(CH₂)₃-SO₂-Rf
[0062] CH₂=C(-CH₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-(CH₂)₂-Rf
[0063] CH₂=C(-CH₃)-C(=O)-NH-(CH₂)₂-Rf
[0064] CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-Rf
[0065] CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Rf
[0066] CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-Rf
[0067] CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-(CH₂)₂-Rf
[0068] CH₂=C(-F)-C(=O)-NH-(CH₂)₂-Rf
[0069] CH₂=C(-Cl)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-Rf
[0070] CH₂=C(-Cl)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Rf
[0071] CH₂=C(-Cl)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-Rf
[0072] CH₂=C(-Cl)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-(CH₂)₂-Rf
[0073] CH₂=C(-Cl)-C(=O)-NH-(CH₂)₂-Rf
[0074] CH₂=C(-CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-Rf
[0075] CH₂=C(-CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Rf
[0076] CH₂=C(-CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-Rf
[0077] CH₂=C(-CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-(CH₂)₂-Rf
[0078] CH₂=C(-CF₃)-C(=O)-NH-(CH₂)₂-Rf
[0079] CH₂=C(-CF₂H)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-Rf
[0080] CH₂=C(-CF₂H)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Rf
[0081] CH₂=C(-CF₂H)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-Rf
[0082] CH₂=C(-CF₂H)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-(CH₂)₂-Rf
[0083] CH₂=C(-CF₂H)-C(=O)-NH-(CH₂)₂-Rf
[0084] CH₂=C(-CN)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-Rf
[0085] CH₂=C(-CN)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Rf
[0086] CH₂=C(-CN)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-Rf
[0087] CH₂=C(-CN)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-(CH₂)₂-Rf
[0088] CH₂=C(-CN)-C(=O)-NH-(CH₂)₂-Rf
[0089] CH₂=C(-CF₂CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-Rf
[0090] CH₂=C(-CF₂CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Rf
[0091] CH₂=C(-CF₂CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-Rf
[0092] CH₂=C(-CF₂CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-(CH₂)₂-Rf
- CH₂=C(-CF₂CF₃)-C(=O)-NH-
- (CH₂)₂-Rf

- [0093] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-F})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S-Rf}$
- [0094] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-F})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
- [0095] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-F})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{Rf}$
- [0096] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-F})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
- [0097] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-F})-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Rf}$
- [0098] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-Cl})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S-Rf}$
- [0099] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-Cl})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
- [0100] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-Cl})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{Rf}$
- [0101] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-Cl})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
- [0102] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S-Rf}$
- [0103] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
- [0104] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{Rf}$
- [0105] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
- [0106] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-CF}_2\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S-Rf}$
- [0107] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-CF}_2\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
- [0108] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-CF}_2\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{Rf}$
- [0109] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-CF}_2\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
- [0110] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-CN})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S-Rf}$
- [0111] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-CN})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
- [0112] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-CN})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{Rf}$
- [0113] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-CN})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
- [0114] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-CF}_2\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S-Rf}$
- [0115] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-CF}_2\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
- [0116] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-CF}_2\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{Rf}$
- [0117] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-CF}_2\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
- [0118] 其中Rf为具有1-20个碳原子的氟烷基。

[0119] (B)具有环烷基的(甲基)丙烯酸酯单体

[0120] 具有环烷基的(甲基)丙烯酸酯单体(B)通常为不含氟的单体。具有环烷基的(甲基)丙烯酸酯单体(B)为具有(优选单价的)环烷基和单价(甲基)丙烯酸酯基团的化合物。单价环烷基与单价(甲基)丙烯酸酯基团直接键合。环烷基的实例包括饱和或不饱和的单环基团、多环基团或桥环基团。环烷基优选为饱和的基团。环烷基优选具有4-20碳原子。环烷基的实例包括具有4-20个碳原子、尤其是5-12个碳原子的环脂族基团,具有6-20个碳原子的芳族基团,和具有7-20个碳原子的芳脂族基团。环烷基的碳数特别优选为至多15,例如至多10。环烷基中的碳原子优选与(甲基)丙烯酸酯基团中的酯基直接键合。环烷基优选为饱和的环脂族基团。环烷基的具体实例包括环己基、叔丁基环己基、异冰片基、二环戊基和二环戊烯基。(甲基)丙烯酸酯基团是丙烯酸酯基团或甲基丙烯酸酯基团,优选甲基丙烯酸酯基团。

[0121] 具有环烷基的单体的具体实例包括甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸叔丁基环己酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸二环戊酯、丙烯酸

二环戊酯、甲基丙烯酸二环戊酯和丙烯酸二环戊酯。

[0122] (C)其他单体

[0123] 本发明的含氟聚合物可以含有来源于不同于单体(A)和(B)的其他单体(C)的重复单元。其他单体(C)优选不含有氟原子。其他单体(C)的实例包括(C-1)不可交联的单体和(C-2)可交联的单体。

[0124] (C-1)不可交联的单体

[0125] 不象可交联的单体(C-2),不可交联的单体(C-1)不具有可交联性。不可交联的单体(C-1)优选为不含氟原子的单体,并且具有碳-碳双键。不可交联的单体(C-1)优选为不含氟原子的乙烯基单体。不可交联的单体(C-1)通常为具有碳-碳双键的化合物。不可交联的单体的优选实例包括,但不限于,乙烯、乙酸乙烯酯、乙烯基卤化物诸如氯乙烯、亚乙烯基卤化物诸如偏二氯乙烯、丙烯腈、苯乙烯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯和乙烯基烷基醚。不可交联的单体(C-1)不限于上面的实例。不可交联的单体(C-1)优选为乙烯基卤化物和亚乙烯基卤化物中的至少一种。

[0126] 不可交联的单体(C-1)可以是具有烷基的(甲基)丙烯酸酯。烷基可以具有1-30个碳原子,例如6-30个,诸如10-30个碳原子。例如,不可交联的单体(C-1)可以是下面通式的丙烯酸酯:



[0128] 其中 A^1 为氢原子或甲基或氟原子以外的卤原子(例如,氯原子、溴原子和碘原子),且 A^2 为由 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n=1-30$)表示的烷基。

[0129] (C-2)可交联的单体

[0130] 本发明的含氟聚合物可以含有来源于可交联的单体(C-2)的重复单元。可交联的单体(C-2)可以是不含氟原子并且具有至少两个反应基团和/或碳-碳双键的化合物。可交联的单体(C)可以是具有至少两个碳-碳双键的化合物或具有至少一个碳-碳双键和至少一个反应基团的化合物。反应基团的实例包括羟基、环氧基、氯甲基、封端异氰酸酯基、氨基和羧基。

[0131] 可交联的单体(C-2)的实例包括,但不限于,双丙酮丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸羟甲酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸3-氯-2-羟丙酯、2-乙酰乙酸基(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二乙氨基乙酯、丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0132] 当不可交联的单体(C-1)和/或可交联的单体(C-2)共聚时,根据需要可以改进各种性质,诸如拒水和拒油性、防污性、所述性质的耐清洁性和耐洗性、溶剂中的溶解性、硬度和触感。

[0133] 在含氟聚合物中,基于100重量份的含氟单体(A),(甲基)丙烯酸酯单体(B)的量可以为0.1-300重量份,优选1-80重量份,并且其他单体(C)的量可以为至多150重量份,优选0.1-100重量份。

[0134] 基于100重量份的含氟单体(A),不可交联的单体(C-1)的量可以为至多100重量份,例如0.1-50重量份,并且可交联的单体(C-2)的量可以为至多50重量份,例如至多20重量份,尤其是0.1-15重量份。

[0135] 含氟单体(A)、(甲基)丙烯酸酯单体(B)和任选使用的其他单体(C)可以被聚合。包括在单体(A)中的烯属不饱和共聚单体的实例包括烷基中具有1-30个碳原子的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯,诸如丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸丁酯。丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯可以用来调整得到的聚合产物的玻璃化转变温度(T_g);例如,具有4-20个、尤其是8-20个碳原子的长链烷基的丙烯酸酯,诸如丙烯酸十八酯或甲基丙烯酸十八酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸2-乙基己酯或丙烯酸十二酯或甲基丙烯酸2-乙基己酯或甲基丙烯酸十二酯,可以用来形成低T_g的较软聚合物。与丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯单体的共聚物可以改善多种性质,诸如拒水和拒油性和去污性(soil releasability)、所述拒水拒油性和去污性的耐清洁性、耐洗性和耐磨性、溶剂中的溶解性、硬度和触感(手感)。

[0136] 可以使用的其他丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚单体包括(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸3-甲基丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基-正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸环十二酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸甲苯酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸金刚烷酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、聚乙二醇丙烯酸酯或聚乙二醇甲基丙烯酸酯、丙二醇丙烯酸酯或丙二醇甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯或甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯和甲氧基聚丙二醇丙烯酸酯或甲氧基丙二醇甲基丙烯酸酯。其他可用的烯属不饱和共聚单体包括氯乙烯、偏二氯乙烯、苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯、乙烯基烷基醚、异戊二烯、或乙烯基酯,例如,乙酸乙烯酯或丙酸乙烯酯。

[0137] 可以使用具有不与胺基团反应并且可与其他有机官能团反应的官能团的烯属不饱和共聚单体,以便赋予纺织品和其他基材以增加的耐久性(耐用性)的性质。此官能团的实例包括羟基、氨基和酰胺基。含有它们的烯属不饱和共聚单体的实例为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸3-氯-2-羟丙酯或甲基丙烯酸3-氯-2-羟丙酯、丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯或甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯和丙烯酸二乙基氨基乙酯或甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯。

[0138] 本发明的含氟聚合物可以通过任意的常规聚合方法产生,并且聚合条件可以任性地选择。聚合方法包括,例如,溶液聚合、悬液聚合和乳液聚合。

[0139] 在溶液聚合中,可以使用如下方法:在聚合引发剂的存在下将单体溶解在有机溶剂中,用氮置换气氛,并在30℃-120℃的温度范围内加热搅拌该混合物1小时-10小时。聚合引发剂的实例包括偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、月桂基过氧化物、异丙基苯过氧化氢、过氧化新戊酸叔丁酯和过氧化二碳酸二异丙酯。聚合引发剂的用量基于100重量份所有单体可以为0.01-20重量份,例如0.01-10重量份。

[0140] 有机溶剂对单体是惰性的,且溶解所述单体,并且有机溶剂的实例包括丙酮、氯仿、HCHC225、异丙醇、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯、石油醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、1,1,2,2-四氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、三氯乙烯、全氯乙烯、四氯二氟乙烷和三氯三氟乙烷。有机溶剂的用量基于100重量份所有单体可以为50-2,000重量份,例如50-1,000重量份。

[0141] 在乳液聚合中,可以使用如下方法:在聚合引发剂和乳化剂的存在下在水中乳化单体,用氮置换气氛,和例如在50℃-80℃的温度范围内搅拌聚合1小时-10小时。作为聚合

引发剂,例如,可以使用水溶性引发剂,诸如过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过苯甲酸叔丁酯、1-羟基环己基过氧化氢、3-羧丙酰过氧化物、过氧化乙酰、偶氮二异丁腈二盐酸盐、偶氮二异丁腈、过氧化钠、过硫酸钾和过硫酸铵;和油溶性引发剂,诸如偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、月桂基过氧化物、异丙基苯过氧化氢、过氧化新戊酸叔丁酯和过氧化二碳酸二异丙酯。聚合引发剂的用量基于100重量份单体可以为0.01-10重量份。

[0142] 为了获得在保存稳定性方面较佳的水中的聚合物分散体,理想的是通过使用能够施加强剪切能的乳化装置(例如,高压匀浆机和超声均质机)将单体分散在水中,并且然后使用油溶性聚合引发剂进行聚合。作为乳化剂,各种乳化剂诸如阴离子乳化剂、阳离子乳化剂和非离子乳化剂可以以基于100重量份单体的0.5-20重量份的量使用。当单体未完全相容时,优选将能够使它们充分相容的相容性试剂(例如,水溶性有机溶剂和低分子量单体)加入至这些单体中。通过加入相容性试剂,可以改善乳化性和可聚合性。

[0143] 水溶性有机溶剂的实例包括丙酮、甲基乙基酮、乙酸乙酯、丙二醇、二丙二醇一甲基醚、二丙二醇、三丙二醇和乙醇。水溶性有机溶剂的用量基于100重量份水可以为1-50重量份,例如10-40重量份。低分子量单体的实例为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯。低分子量单体的用量基于100重量份所有单体可以为1-50重量份,例如10-40重量份。

[0144] 含氟聚合物可以通过任何已知的方法应用于纤维基材(诸如纺织品)从而在液体中处理纺织品。应用于纺织品的溶液中含氟聚合物的浓度可以在0.5-20重量%或1-5重量%的范围内。当纺织品为布料时,该布料可以浸泡在溶液中或溶液可以附着或喷雾至该布料上。经处理的纺织品进行干燥,优选在100℃至200℃的温度下加热,以便形成拒油性。

[0145] 或者,含氟聚合物可以经清洗过程应用于纺织品,诸如在洗衣应用或干洗过程中。

[0146] 被处理的纺织品一般为织物,包括编织、针织和无纺织物、衣服形式和地毯中的织物,但也可以是纤维或纱线或中间纺织产品诸如碎料或粗纱。纺织材料可以是天然纤维诸如棉花或羊毛,人造纤维诸如粘胶人造丝或莱赛尔(lyocell)或合成纤维诸如聚酯、聚酰胺或丙烯酸类纤维,或可以是纤维混合物诸如天然和合成纤维的混合物。本发明的聚合产物特别有效地使纤维素纤维诸如棉花或人造丝变得疏油和拒油。本发明的方法通常还使纺织品疏水和拒水。用本发明的聚合产物处理织物与未处理的织物相比赋予织物以拒油性同时赋予触感的改善,并且与用已知的含氟聚合物纺织品处理剂处理的织物相比也赋予了触感的改善。

[0147] 纤维基材另外可以为皮革。聚合产物可以在皮革加工的各个阶段从水溶液或乳液应用于皮革,例如在皮革湿部加工或皮革涂饰期间,从而使皮革变得疏水和疏油。

[0148] 纤维基材另外可以为纸。聚合产物可以应用于预成型纸或在造纸的各个阶段中应用,例如在纸的干燥期间。

[0149] 本发明的表面处理剂优选地为溶液、乳液或气溶胶的形式。表面处理剂通常包括含氟聚合物和介质(特别是液体介质,例如有机溶剂和/或水)。表面处理剂中含氟聚合物的浓度可以为,例如0.1-50重量%。

[0150] 本发明的表面处理剂优选包括含氟聚合物和水性介质。如本文所使用,术语“水性介质”是指仅由水组成的介质,以及除水以外还包含有机溶剂(基于100重量份水,有机溶剂的量为至多80重量份,例如0.1-50重量份,特别是5-30重量份)的介质。含氟聚合物优选通

过乳液聚合制备含氟聚合物的分散体来产生。本发明的表面处理剂优选包括含氟聚合物颗粒在水性介质中的水分散体。分散体中的含氟聚合物颗粒优选具有0.01-200微米、例如0.1-5微米、尤其是0.05-0.2微米的平均粒度。平均粒度可以通过动态光散射装置、电子显微镜等来测量。

[0151] 表面处理剂可以通过已知步骤应用于待处理的基材。表面处理剂的应用可以通过浸渍、喷雾和涂敷来进行。通常，表面处理剂用有机溶剂或水稀释，通过已知步骤诸如浸渍涂布、喷涂和泡沫涂布而附着于基材的表面，并干燥。如果需要，处理液体与合适的交联剂一起应用，然后固化。也可能将防蛀剂、软化剂、抗微生物剂、阻燃剂、抗静电剂、颜料固定剂、防皱剂等加入至表面处理剂中。与基材接触的处理液体中含氟化合物的浓度基于处理液体，可以为0.01-10重量%(尤其对于浸渍涂布)，例如0.05-10重量%(尤其对于喷涂)。

[0152] 要用本发明的表面处理剂(例如，拒水和拒油剂)处理的基材优选为纺织品。纺织品包括各种实例。纺织品的实例包括动物或植物来源的天然纤维诸如棉花、大麻、羊毛和蚕丝；合成纤维诸如聚酰胺、聚酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚氯乙烯和聚丙烯；半合成纤维诸如人造丝和乙酸酯；无机纤维诸如玻璃纤维、碳纤维和石棉纤维；和这些纤维的混合物。

[0153] 纺织品可以是任何形式诸如纤维、纱线和织物。

[0154] 术语“处理”是指处理剂通过浸渍、喷雾、涂敷等应用于基材。作为处理剂的活性组分的含氟聚合物通过处理可以穿透基材的内部或可以附着在基材的表面上。

[0155] 实施例

[0156] 现在通过实施例、比较例和测试例详细地说明本发明。然而，本发明不限于这些。

[0157] 在下面的实施例、比较例和测试例中，除非另外指明，份数和百分比按重量计。

[0158] 测试步骤以如下方式进行。

[0159] 拒水性测试

[0160] 处理的织物保存在温度为21℃和湿度为65%的恒温恒湿器中至少4小时。使用已经在21℃下保存的测试液体(异丙醇(IPA)、水、和其混合物，如表2中所示)。在温度为21℃和湿度为65%的空调房间内进行测试。一滴0.05ML测试液体通过微量吸管轻轻地滴在织物上。如果静置30秒后液滴保留在织物上，则测试液体测试合格。拒水性表示为与测试合格的测试液体中异丙醇(IPA)的最大含量(体积%)对应的点。拒水性评价为12个水平，为不合格、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9和10，其顺序为较差的水平至优异的水平。加至数字的符号“+”是指结果优于该数字本身，并且加至数字的符号“-”是指结果劣于该数字本身。

[0161] 表1. 拒水性测试液体

[0162]

	(体积%)	
编号	异丙醇	水
10	100	0
9	90	10
8	80	20
7	70	30
6	60	40
5	50	50
4	40	60
3	30	70
2	20	80
1	10	90
0	0	100
不合格	次于异丙醇 0/水 100 的结果	

[0163] 接触角

[0164] 当水滴滴至基材上时,使用自动接触角测量计DROPMAS700(由Kyowa Interface Science Co.Ltd.制造)测量前进接触角、后退接触角和滑移角的每一个。

[0165] 制备例1

[0166] 在1升高压釜中,装入 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($n=2.0$)(13FMA)(78.4g)、甲基丙烯酸异冰片酯(IBMA)(26.0g)、纯水(250g)、三丙二醇(35.1g)、聚氧乙烯油基醚(5.4g)和聚氧乙烯异十三烷基醚(5.4g)并在60℃温度下搅拌15分钟,然后用超声波乳化并分散。在用氮置换高压釜中的气氛后,通过注射装入氯乙烯(VCM)(30g)。此外,加入2,2-偶氮双-(2-脒基丙烷)二盐酸盐(0.91g)从而在60℃进行反应5小时,并且获得聚合物的水分散体。获得的聚合物中单体的组成(重量比)为13FMA/IBMA/VCM=60/20/20。

[0167] 制备例2

[0168] 在1升高压釜中,装入 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($n=2.0$)(13FMA)(78.4g)、甲基丙烯酸环己酯(CHMA)(26.0g)、纯水(250g)、三丙二醇(35.1g)、聚氧乙烯油基醚(5.4g)和聚氧乙烯异十三烷基醚(5.4g)并在60℃温度下搅拌15分钟,然后用超声波乳化并分散。在用氮置换高压釜中的气氛后,通过注射装入氯乙烯(VCM)(30g)。此外,加入2,2-偶氮双-(2-脒基丙烷)二盐酸盐(0.91g)从而在60℃进行反应5小时,并且获得聚合物的水分散体。获得的聚合物中单体的组成(重量比)为13FMA/CHMA/VCM=60/20/20。

[0169] 制备例3

[0170] 在1升高压釜中,装入 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($n=2.0$)(13FMA)(78.4g)、甲基丙烯酸异冰片酯(IBMA)(13.0g)、丙烯酸十八酯(StA)(13.0g)、纯水(250g)、三丙二醇(34.3g)、聚氧乙烯油基醚(5.4g)和聚氧乙烯异十三烷基醚(5.4g)并在60℃温度下搅拌15分钟,然后用超声波乳化并分散。在用氮置换高压釜中的气氛后,通过注射装入氯

乙烯(VCM)(30g)。此外,加入2,2-偶氮双-(2-脒基丙烷)二盐酸盐(0.91g)从而在60℃进行反应5小时,并且获得聚合物的水分散体。获得的聚合物中单体的组成(重量比)为13FMA/StA/IBMA/VCM=60/10/10/20。

[0171] 比较制备例1

[0172] 在1升高压釜中,装入 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($n=2.0$)(13FMA)(78.4g)、甲基丙烯酸十八酯(StA)(26.0g)、纯水(250g)、三丙二醇(35.1g)、聚氧乙烯油基醚(5.4g)和聚氧乙烯异十三烷基醚(5.4g)并在60℃温度下搅拌15分钟,然后用超声波乳化并分散。在用氮置换高压釜中的气氛后,通过注射装入氯乙烯(VCM)(30g)。此外,加入2,2-偶氮双-(2-脒基丙烷)二盐酸盐(0.91g)从而在60℃进行反应5小时,并且获得聚合物的水分散体。获得的聚合物中单体的组成(重量比)为13FMA/StA/VCM=60/20/20。

[0173] 实施例1

[0174] 制备例1中获得的两种水性液体的每一个(各2g和4g)用纯水稀释以制备测试溶液(1000g)。将一块尼龙塔夫绸布(510mm X205mm)浸渍在测试溶液中,通过熨平机并且用针板拉幅机在160℃下处理2分钟。测试布进行拒水性测试。对于尼龙白布(510mm X205mm)、PET塔夫绸布(510mm X205mm)和PET夏令织物(510mm X205mm)重复上述步骤。结果显示在表A中。

[0175] 实施例2-3和比较例1

[0176] 制备例2和3以及比较制备例1的每一个中制备的聚合物以与实施例1相同的方式用于处理,并且进行拒水性测试。结果显示在表A中。

[0177] 表A

[0178]

		实施例 1		实施例 2		实施例 3	
单体		13FMA/IBMA/VCM		13FMA/CHMA/VCM		13FMA/StA/IBMA/VCM	
		60/20/20		60/20/20		60/10/10/20	
浓度		0.2%	0.4%	0.2%	0.4%	0.2%	0.4%
拒水性	尼龙塔夫绸	90+	100	80	100	90+	100
	尼龙白布	100+	100+	100	100	50	100+
	PET 塔夫绸	70	100+	70	100	50	70+
	PET 夏令织物	100	100+	90	100	0	90

[0179] 表A(续)

[0180]			比较例 1	
	单体		13FMA/StA/VCM	
			60/20/20	
	浓度		0.2%	0.4%

[0181]	拒水性	尼龙塔夫绸	70	90+
		尼龙白布	0	80-
		PET 塔夫绸	0	70
		PET 夏令织物	70	80

[0182] 制备例4

[0183] 在500mL可拆式玻璃烧瓶中,装入 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($n=2.0$) (13FMA)(36.2g)、甲基丙烯酸异冰片酯(IBMA)(24.0g)、纯水(115g)、三丙二醇(16.2g)、聚氧乙烯油基醚(2.5g)和聚氧乙烯异十三烷基醚(2.5g)并在60℃温度下搅拌15分钟,然后用超声波乳化并分散。在用氮置换烧瓶中的气氛后,加入2,2-偶氮双-(2-脒基丙烷)二盐酸盐(0.42g)从而在60℃进行反应5小时,并且获得聚合物的水分散体。获得的聚合物中单体的组成(重量比)为13FMA/IBMA=60/40。

[0184] 制备例5

[0185] 在500mL可拆式玻璃烧瓶中,装入 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($n=2.0$) (13FMA)(36.2g)、甲基丙烯酸环己酯(24.0g)、纯水(115g)、三丙二醇(16.2g)、聚氧乙烯油基醚(2.5g)和聚氧乙烯异十三烷基醚(2.5g)并在60℃温度下搅拌15分钟,然后用超声波乳化并分散。在用氮置换烧瓶中的气氛后,加入2,2-偶氮双-(2-脒基丙烷)二盐酸盐(0.42g)从而在60℃进行反应5小时,并且获得聚合物的水分散体。获得的聚合物中单体的组成(重量比)为13FMA/CHMA=60/40。

[0186] 比较制备例2

[0187] 在500mL可拆式玻璃烧瓶中,装入 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($n=2.0$) (13FMA)(40.20g)、纯水(75g)、三丙二醇(10.8g)、聚氧乙烯油基醚(1.65g)和聚氧乙烯异十三烷基醚(1.65g)并在60℃温度下搅拌15分钟,然后用超声波乳化并分散。在用氮置换烧瓶中的气氛后,加入2,2-偶氮双-(2-脒基丙烷)二盐酸盐(0.28g)从而在60℃进行反应5小时,并且获得聚合物的水分散体。获得的聚合物中单体的组成(重量比)为13FMA=100。

[0188] 比较制备例3

[0189] 在500mL可拆式玻璃烧瓶中,装入 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($n=2.0$) (13FMA)(36.2g)、丙烯酸十八酯(StA)(24.0g)、纯水(115g)、三丙二醇(16.2g)、聚氧乙烯油基醚(2.5g)和聚氧乙烯异十三烷基醚(2.5g)并在60℃温度下搅拌15分钟,然后用超声波乳化并分散。在用氮置换烧瓶中的气氛后,加入2,2-偶氮双-(2-脒基丙烷)二盐酸盐(0.42g)从而在60℃进行反应5小时,并且获得聚合物的水分散体。获得的聚合物中单体的组成(重量比)为13FMA/StA=60/40。

[0190] 测试例1

[0191] 使用获自制备例4和5以及比较例2和3中的每一个的含氟聚合物,通过浇铸在聚酯膜上形成聚合物膜并测量膜上的接触角。结果显示在表B中。

[0192] 表B

	制备例 4	制备例 5
	13FMA/IBMA=60/40	13FMA/CHMA=60/40
[0193] 前进接触角	119	119
后退接触角	95	94
滑移角	29	30

[0194] 表B(续)

	比较制备例 2	比较制备例 3
	13FMA 均一	13FMA/StA=60/40
[0195] 前进接触角	124	117
后退接触角	81	78
滑移角	61	55