

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

D06M 15/576

D06M 15/277

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95193390.6

[45]授权公告日 2002年1月16日

[11]授权公告号 CN 1077935C

[22]申请日 1995.3.31 [24]颁证日 2002.1.16

[21]申请号 95193390.6

[86]国际申请 PCT/US95/03949 1995.3.31

[87]国际公布 WO96/30584 英 1996.10.3

[85]进入国家阶段日期 1996.12.2

[73]专利权人 美国3M公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 C·D·休伯 M·A·扬德拉谢兹

[56]参考文献

EP109171 1984.5.23 _

WO9301349 1993.1.21 _

审查员 周勇毅

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

权利要求书 8 页 说明书 29 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 防油和防水的水性组合物

[57]摘要

披露了用于处理含纤维制品的基材(如织物等)的防油和防水组合物。经这种组合物处理的基材和处理基材的方法。本发明组合物包括(a)一种聚烷氧基化的聚氨酯;(b)一种含氟丙烯酸酯聚合物,它包括含氟丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体。至少一种丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯单体和一种含有季胺表面活性剂的可聚合的阳离子乳化剂的聚合反应产物。此外还可包括(c)一种含氟丙烯酸聚亚烷基二醇酯共聚物以及(d)含氟己二酸酯,上述组分以(a):(b),或(a)+(c):(b),或(a)+(a)+(d):(b)为19:1—1:19的重量比,最好为1:1的重量比在组合物中掺混在一起。该组合物可施加至各种含纤维制品的基材上以获得广泛的防油和防水性。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

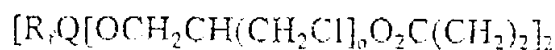
1. 一种处理含纤维制品的织物使之具有改进的防油和防水性的组合物，包括：

- 5 (a) 一种具有全氟烷基侧基的聚烷氧基化的聚氨酯，所述聚烷氧基化的聚氨酯包括脂族或芳香的三聚或更多聚异氰酸酯、含氟醇、胺或硫醇和聚(氧化烯)二醇或二硫醇的反应产物；
- 10 (b) 一种含氟丙烯酸酯聚合物，它包括含氟丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体、至少一种丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯单体和一种含有季胺表面活性剂的可聚合的阳离子乳化剂的反应产物。

2. 如权利要求 1 所述的组合物，还包括

- 15 (c) 一种含氟丙烯酸亚烷基二醇酯共聚物，它包括含氟丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体，聚丙烯酸亚烷基二醇酯或聚甲基丙烯酸亚烷基二醇酯，和聚二丙烯酸亚烷基二醇酯或聚二甲基丙烯酸亚烷基二醇酯的反应产物；
- (d) 含氟己二酸酯。

3. 如权利要求 2 所定义的组合物，其特征在于含氟己二酸酯由下式表示：

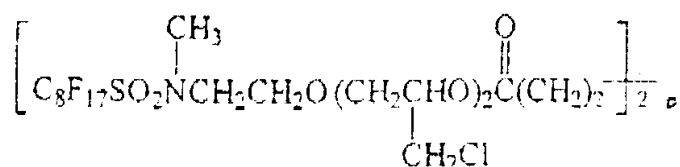


其中 R_f 是含氟脂族基团；

Q 是有机连接基；

n 是 1 - 5 的数。

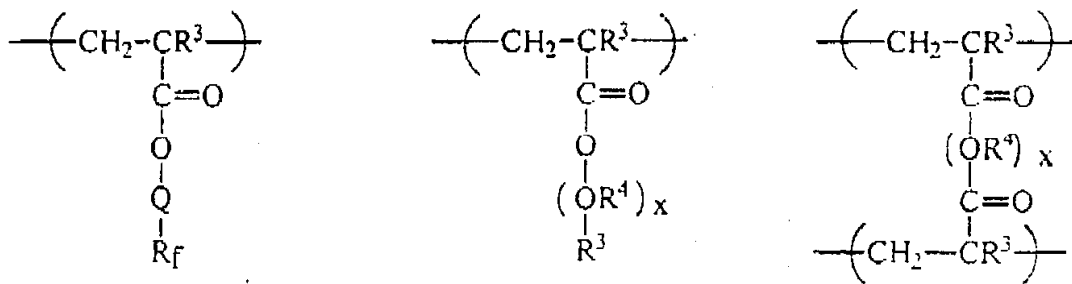
4. 如权利要求 3 所述的组合物，其特征在于所述含氟己二酸酯由下式表示：



5. 如权利要求 2 中所述的组合物，其特征在于组合物是由(a)、(c)和(d)组成的第一组分和由(b)组成的第二组分的掺混物；所述第一组分和所述第二组分在所述掺混物中的重量比为 1 : 25 - 25 : 1。

6. 如权利要求 5 所述的组合物，其特征在于所述第一组分和所述第二组分在所述掺混物中的重量比为 1 : 1。

7. 如权利要求 2 所述的组合物，其特征在于所述含氟丙烯酸亚烷基二醇酯聚合物包括下列无规排列的重复单元：

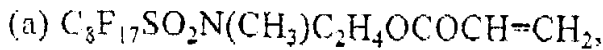


5

10

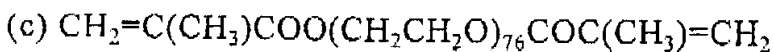
其中， R_f 是含氟脂族基团，各个 R^3 分别是H或 CH_3 ， R^4 是具有2 - 4个碳原子的亚烷基，Q是有机连接基，X是5 - 100的整数。

8.如权利要求7所述的组合物，其特征在于所述含氟丙烯酸亚烷基二醇聚合物是下列化合物的聚氧乙烯三聚物：



15

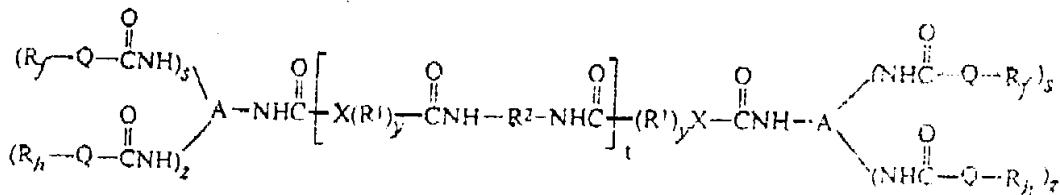
和



其重量比为 a:(b+c)为 1:1, b:c 为 3:1。

9.如权利要求1所述的组合物，其特征在于聚烷氧基化聚氨酯由下式表示：

20



其中： R_f 是含氟脂肪基；

R_h 是不含氟的烃基；

Q是有机连接基；

A是三聚或更多聚异氰酸酯残基，即三聚或更多聚异氰酸酯部分减去活性的-NCO基形成的基团；

$(\text{R}^1)_y$ 是聚氧化烯部分， R^1 是具有2 - 6个碳原子的氧化烯基或环醚，或是具有2 - 6个碳原子的酯部分，y是10 - 50的数；

X是O、S或以O或S为末端的连接基；

R^2 是三聚或更多聚异氰酸酯基，该三聚或更多聚异氰酸酯的两个异氰酸酯基形成所述的聚氨酯基，其它异氰酸酯基反应形成 $-\text{QR}_f$ 或 $-\text{QR}_h$ 侧基；

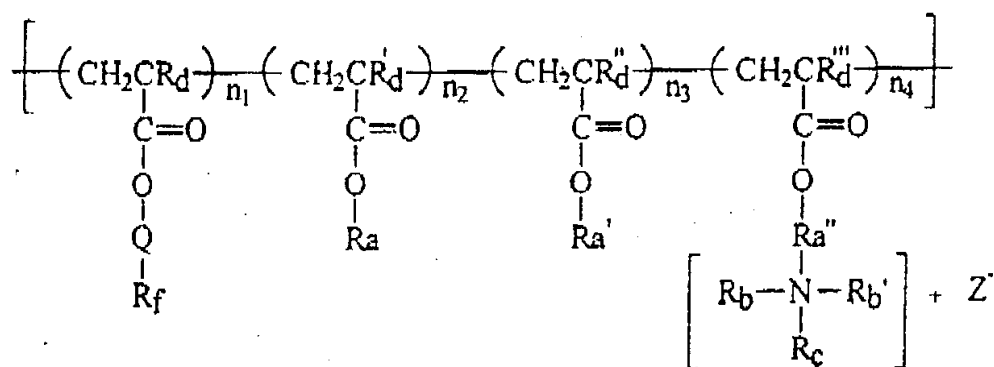
s是至少为1，可以是3或更大的数；

z是0或高至约4的数；

t是至少为10的数。

35

10.如权利要求1所述的组合物,其特征在于所述含氟丙烯酸酯聚合物可由下列通式表示:



其中: R_f 是含氟脂族基团;

Q 是有机连接基团;

R_b 和 R_b' 是相同或不同的,选自H和具有1-4个碳原子直链或支链烷基或一起形成约3-12个碳原子的碳环,及其混合物的基团;

R_d, R'_d, R''_d, R'''_d 可以是相同或不同的,选自H或 $-\text{CH}_3$;

R_a, R'_a, R''_a 可以是相同或不同的,选自具有1-18个碳原子的烷基;

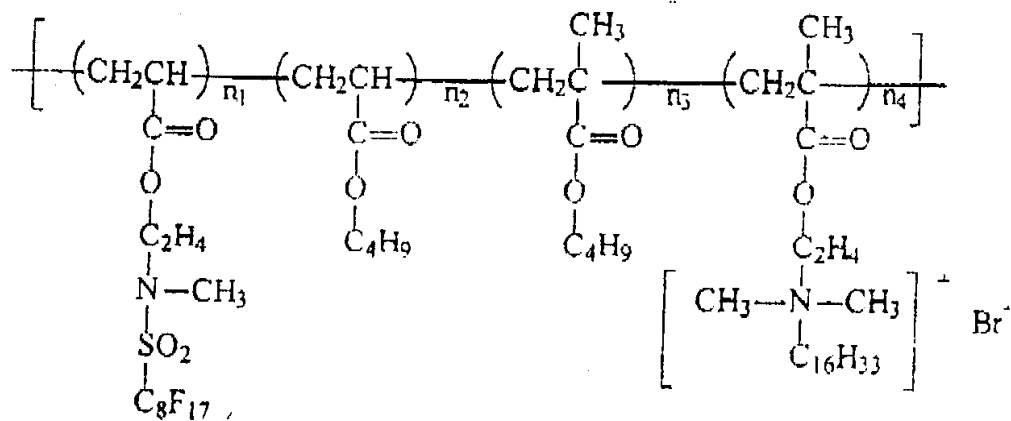
R_c 是饱和的脂族(直链或支链的)或环状烷基,或环烷基和至少具有一个(通常具有4-30个,最好具有8-20个)碳原子的脂族烷基的组合;

Z 是阴离子,选自氯、溴、碘、磺酸根、烷基磺酸根、磷酸根等,及其混合物;

n_1, n_2, n_3 分别为10-70的数;

n_4 是至少为1,通常为1-6的数。

11.如权利要求10所述的组合物,其特征在于含氟丙烯酸酯聚合物由下式表示:



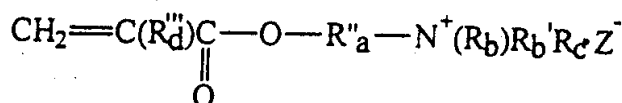
12.如权利要求1所述的组合物,其特征在于所述含氟丙烯酸酯聚合物的所

述含氟丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体选自甲基丙烯酸(N-甲基全氟辛磺酰氨基)乙酯、甲基丙烯酸(N-乙基全氟辛磺酰氨基)乙酯、丙烯酸(N-甲基全氟辛磺酰氨基)乙酯、丙烯酸(N-乙基全氟辛磺酰氨基)乙酯和其组合物。

5 13. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于所述含氟丙烯酸酯聚合物的至少一种所述丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸环己酯及其混合物。

14. 如权利要求 13 所述的组合物, 其特征在于所述丙烯酸丁酯是丙烯酸正丁酯, 所述甲基丙烯酸丁酯是甲基丙烯酸正丁酯。

10 15. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于所述可聚合的阳离子乳化剂是下面通式的季胺盐:



其中: R'_a 是具有 1-18 个碳原子的烷基;

15 R_b 和 R_b' 是相同或不同的, 选自 H 和具有 1-4 个碳原子直链或支链烷基或一起形成约 3-12 个碳原子的碳环, 及其混合物的基团;

R_d'' 是 H 或 $-\text{CH}_3$;

20 R_c 是饱和的脂族(直链或支链的)或环状烷基, 或至少具有一个(通常具有 4-30 个, 最好具有 8-20 个)碳原子的脂族烷基和环烷基的组合;

Z 是阴离子, 选自氯、溴、碘、磺酸根、烷基磺酸根、磷酸根等, 及其混合物。

25 16. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于可聚合的阳离子乳化剂是甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯和碳链长度约为 4-30 个碳原子的卤代烷的反应产物。

17. 如权利要求 16 所述的组合物, 其特征在于所述卤代烷是溴代十六烷。

18. 如权利要求 1-17 中任何一项所述的组合物, 包括:

30 (a) 一种具有全氟烷基侧基的聚烷氧基化的聚氨酯, 所述聚氨酯包括脂族或芳香的三聚或更多聚异氰酸酯、含氟醇、胺或硫醇和聚(氧化烯)二醇或二硫醇的反应产物;

(b) 一种含氟丙烯酸酯聚合物, 它包括含氟丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体、第一丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯单体, 第二丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯单体和一种含有季胺表面活性剂的可聚合的阳离子乳化剂的聚合反应产物;

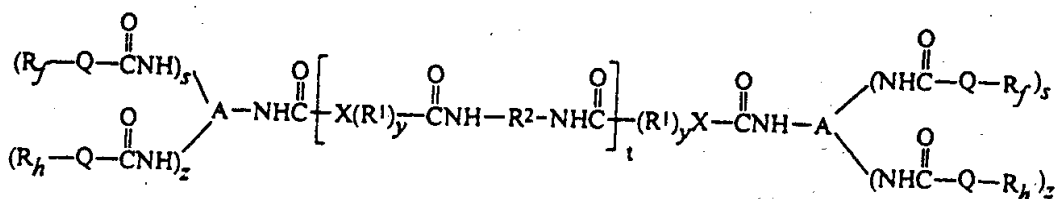
35 (c) 一种聚含氟丙烯酸亚烷基二醇酯共聚物, 它包括含氟丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体, 聚丙烯酸亚烷基二醇酯或聚甲基丙烯酸亚烷基二醇酯和

聚二丙烯酸亚烷基二醇酯或聚二甲基丙烯酸亚烷基二醇酯的反应产物；

(d) 含氟己二酸酯；

其特征在于上述组分以 (a)+(c)+(d) : (b) 为 25:1-1:25 的重量比在组合物中掺混在一起。

19. 如权利要求 18 所述的组合物，其特征在于聚烷氧基化聚氨酯由下式表示：



其中：R_f 是含氟脂肪基；

R_h 是不含氟的烃基；

Q 是有机连接基；

A 是三聚或更多聚异氰酸酯残基，即三聚或更多聚异氰酸酯部分减去活性的-NCO 基形成的基团；

(R¹)_y 是聚氧化烯链段，R¹ 是具有 2-6 个碳原子的氧化烯基，y 是约 20-40 的数；

X 是 O、S 或以 O 或 S 为末端的连接基；

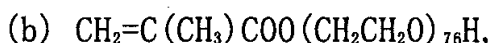
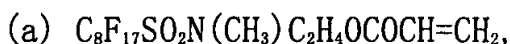
R² 是三聚或更多聚异氰酸酯残基，该三聚或更多聚异氰酸酯的两个异氰酸酯基形成所述的聚氨酯基，其它异氰酸酯基反应形成-QR_f 或-QR_h 侧基；

s 是至少为 1，可以是 3 或更大的数；

z 是 0；

t 是至少为 10 的数。

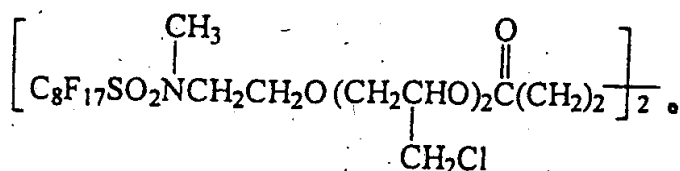
20. 如权利要求 18 所述的组合物，其特征在于所述含氟丙烯酸亚烷基二醇酯聚合物是重量比 a:(b+c) 为 1:1，b:c 为 3:1 的下式聚氧化乙烯三聚物：



和



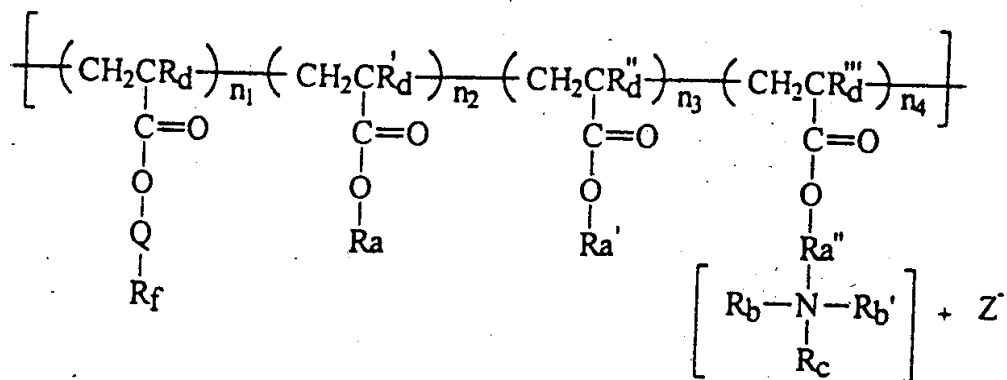
21. 如权利要求 18 所述的组合物，其特征在于所述含氟己二酸酯由下式表示：



22. 如权利要求 18 所述的组合物, 其特征在于所述含氟丙烯酸酯聚合物由下列通式表示:

5

10



其中: R_f 是含氟脂族基团;

Q 是有机连接基团;

15

R_b 和 R_b' 是相同或不同的, 选自 H 和具有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基或一起形成约 3-12 个碳原子的碳环, 及其混合物的基团;

R_d, R'_d, R''_d, R'''_d 可以是相同或不同的, 选自 H 或 $-\text{CH}_3$;

R_a, R'_a, R''_a 可以是相同或不同的, 选自具有 1-18 个碳原子的烷基;

20

R_c 是饱和的脂族(直链或支链的)或环状烷基, 或环烷基和至少具有一个(通常具有 4-30 个, 最好具有 8-20 个)碳原子的脂族烷基的组合;

Z 是阴离子, 选自氯、溴、碘、磺酸根、烷基磺酸根、磷酸根等, 及其混合物;

n_1, n_2, n_3 分别为 10-70 的数;

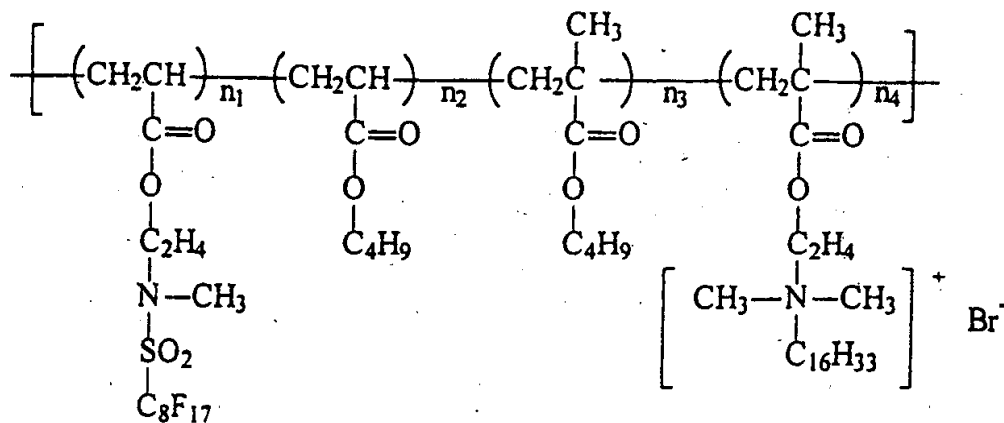
25

n_4 是至少为 1, 通常为 1-6 的数。

23. 如权利要求 22 所述的组合物, 其特征在于所述含氟丙烯酸酯聚合物由下式表示:

30

35

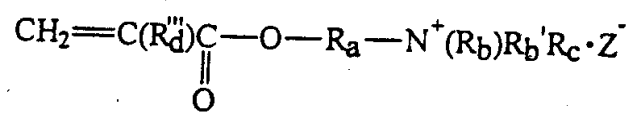


5 24. 如权利要求 18 所述的组合物, 其特征在于所述含氟丙烯酸酯聚合物的所述含氟丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体选自甲基丙烯酸(N-甲基全氟辛磺酰氨基)乙酯、甲基丙烯酸(N-乙基全氟辛磺酰氨基)乙酯、丙烯酸(N-甲基全氟辛磺酰氨基)乙酯、丙烯酸(N-乙基全氟辛磺酰氨基)乙酯和其组合物。

10 25. 如权利要求 18 所述的组合物, 其特征在于所述含氟丙烯酸酯聚合物的至少一种所述丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸环己酯及其混合物。

26. 如权利要求 25 所述的组合物, 其特征在于所述丙烯酸丁酯是丙烯酸正丁酯, 所述甲基丙烯酸丁酯是甲基丙烯酸正丁酯。

15 27. 如权利要求 18 所述的组合物, 其特征在于所述可聚合的阳离子乳化剂是下面通式的季胺盐:



20 其中: R_a''是具有 1-18 个碳原子的烷基;

R_b 和 R_b'是相同或不同的, 选自 H 和具有 1-4 个碳原子直链或支链烷基或一起形成约 3-12 个碳原子的碳环, 及其混合物的基团;

R_d''可是 H 或 -CH₃;

25 R_c是饱和的脂族(直链或支链的)或环状烷基, 或至少具有一个(通常具有 4-30 个, 最好具有 8-20 个)碳原子的脂族烷基和环烷基的组合;

Z 是阴离子, 选自氯、溴、碘、磺酸根、烷基磺酸根、磷酸根等, 及其混合物。

30 28. 如权利要求 18 所述的组合物, 其特征在于可聚合的阳离子乳化剂是甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯和碳链长度约为 4-30 个碳原子的卤代烷的反应产物。

29. 如权利要求 28 所述的组合物, 其特征在于所述卤代烷是溴代十六烷。

30. 如权利要求 18 所述的组合物, 其特征在于所述含氟己二酸酯由下式表示:



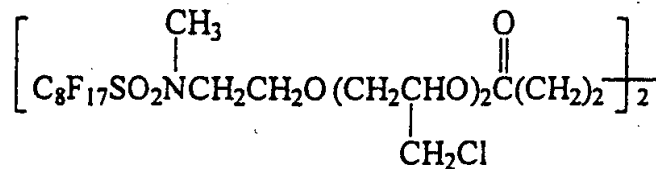
其中: R_f 是含氟脂族基团;

Q 是有机连接基；

n 是 1—5 的数。

31. 如权利要求 30 所述的组合物，其特征在于所述含氟己二酸酯由下式表示：

5



10 32. 权利要求 1-31 中任何一项所述的组合物在处理含纤维基材中的用途。

说明书

防油和防水的水性组合物

5 本发明涉及用于在环境条件下处理织物和其它含纤维制品基材的防油和防水组合物，并涉及经处理的基材和处理这些基材的方法。

发明的背景

10 经一段时间的使用后，基材(如机织织物，地毯，套，垫等)会变脏和失去光泽，需要经常和重复洗涤。业已提出了许多化学组合物用于保护这种基材免受水性和油性沾污和/或失去光泽，并且在专利文献中也描述了许多这种组合物。例如，Smith等人的美国专利 5,350,795 中包括了部分涉及用于处理纺织物等的含氟化合物的组合物的专利文献的清单和描述。正如专利文献所指出的那样，业已成功地使用含氟化合物处理各种基材，使基材能更好地防止失去光泽，并且更容易洗涤。

15 尽管发现含氟化合物具有相当广泛的用途，但是含氟化合物通常需要包括使用大量的往往是不受欢迎的有机溶剂。使用水性含氟化合物组合物(如那种不含有大量有机溶剂的组合物)尽管是更受欢迎的，但是不太令人满意，因为这种水性组合物通常需要附加的步骤才能施加至基材上(如热施加至基材上)。从上面提到的来看，需要开发一种不需要大量有机溶剂的防油和防水含氟化合物组合物，这种组合物可在环境条件下施加至基材上并在环境条件下干燥，使基材具有防油和防水性。

20 为评价经处理的基材的防油和防水性，使用一些已知的试验方法以测量在不同条件下基材有效的防水和防油程度。在一系列不同的基材(如不同的织物类型)上，对任何给定的组合物进行相同的试验以全面地评价该组合物保护特定材料的有效程度。结果发现，尽管某些含氟化合物组合物按照上述试验方法可获得良好的或至少可以接受的试验结果，但是该技术无法提供基本不含有有机溶剂的组合物(而后者可提供一系列改进的防油和防水性)。因此，需要开发一种适合于处理含纤维制品基材的组合物，而配制和施加该组合物时无需大量的有机溶剂，该组合物能在环境条件下提供一系列改进的防油和防水性(如该组合物不需要附加的热处理就可在室温下施用)。

发明的综述

35 本发明提供一种适合于在各种含纤维制品的基材(例如织物和纺织纤维制品(包括棉、尼龙、聚酯、聚烯烃、丙烯酸、醋酸酯、皮革或其掺混物))以及服

装、套、垫和地毯材料上使用的含氟化合物组合物，使所述材料具有广泛的防油和防水性。本发明组合物是水性制剂，可直接施加在基材上并不通过热处理而干燥(即在环境条件下干燥即可)。申请人发现可将一种混有可聚合阳离子乳化剂的含氟丙烯酸酯聚合物掺混至含聚氨酯的掺混物中以形成一种织物保护组合物。这种组合物具有改进的防油和防水性。

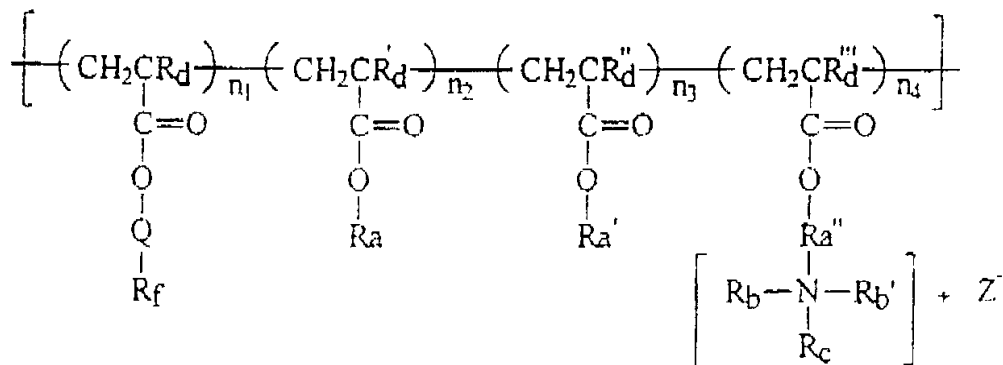
另一方面，本发明提供一种用于处理含纤维制品基材、赋予基材防油和防水性的组合物，该组合物包括：

(a)一种具有全氟烷基侧基的聚烷氧基化的聚氨酯，所述聚烷氧基化的聚氨酯包括脂族或芳族三聚或更多聚的异氰酸酯、含氟醇、胺或硫醇和聚(氧化烯)二醇或二硫醇的反应产物；

(b)一种含氟丙烯酸酯聚合物，它包括含氟丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体、至少一种丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯单体和一种含有季胺表面活性剂的可聚合的阳离子乳化剂的反应产物。

组合物宜还含有(c)一种含氟丙烯酸亚烷基二醇酯聚合物，它包括含氟丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体，聚丙烯酸亚烷基二醇酯或聚甲基丙烯酸亚烷基二醇酯 (polyalkylene glycol acrylate or methacrylate) 和聚二丙烯酸亚烷基二醇酯或聚二甲基丙烯酸亚烷基二醇酯的反应产物。在本发明的组合物中还可任选地包括(d)含氟己二酸酯。上述组分以(a):(b)、或(a)+(c):(b)、或(a)+(c)+(d):(b)为25:1-1:25的重量比，最好为1:1的重量比在组合物中掺混在一起。

含氟丙烯酸酯聚合物可由下列通式表示：



其中：R_f是含氟脂族基团；

Q是有机连接基团；

R_b和R_b'是相同或不同的，选自H和具有1-4个碳原子的直链或支链烷基或一起形成约3-12个碳原子的碳环基团，及其混合物；

R_d、R_d'、R_d''、R_d'''可以是相同或不同的，选自H或-CH₃；

R_a、R_a'、R_a''可以是相同或不同的，选自具有1-18个碳原子的烷基；

R_c是饱和的脂族(直链或支链的)基或环烷基，或环烷基和至少具有

一个(通常具有 4-30 个, 最好具有 8 - 20 个)碳原子的脂族烷基的组合;

Z 是阴离子, 选自氯、溴、碘、磺酸根、烷基磺酸根、磷酸根等, 及其混合物;

n_1, n_2, n_3 分别为 10 - 70 的数;

n_4 是至少为 1, 通常为 1 - 6 的数.

本发明组合物最好是仅含有少量有机溶剂的水性乳液。除了上述组分外, 组合物还可以包括 pH 调节剂和防蚀剂, 可以通过加入喷雾剂(例如异丁烷)使本发明的水性组合物以喷雾的形式施用。

在本发明的描述中, 使用了某些术语, 它的意义定义如下: “环境条件”是指普通的室温和湿度而不使用额外的热处理和/或干燥设备, “含纤维制品的基材”或“基材”指织物、纺织纤维制品或长丝, 由棉、聚酯、聚烯烃、尼龙、丙烯酸、醋酸酯、皮革及其掺混物形成的织物制成的产品和服装、家具套、垫和地毯, “可聚合的乳化剂”指在乳液聚合中同时作为单体反应物和稳定剂的一种季铵化的有机盐, 除非另有说明, “稳定剂”、“乳化剂”、“表面活性剂”的意思是相同的并可替换使用, 在描述丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯化合物时, 将丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯这两个物种同用术语“(甲基)丙烯酸”表示,

另一方面, 本发明提供一种处理基材、使之具有防油和防水性的方法, 包括用本发明组合物处理基材并干燥经处理的基材, 再一方面, 本发明提供一种经本发明组合物处理的具有防油和防水性的基材。

在研究了本发明下述内容(包括较好实例的详细描述和附加的权利要求)后, 本领域中的熟练技术人员将清楚地理解本发明的细节。

较好实例的详细描述

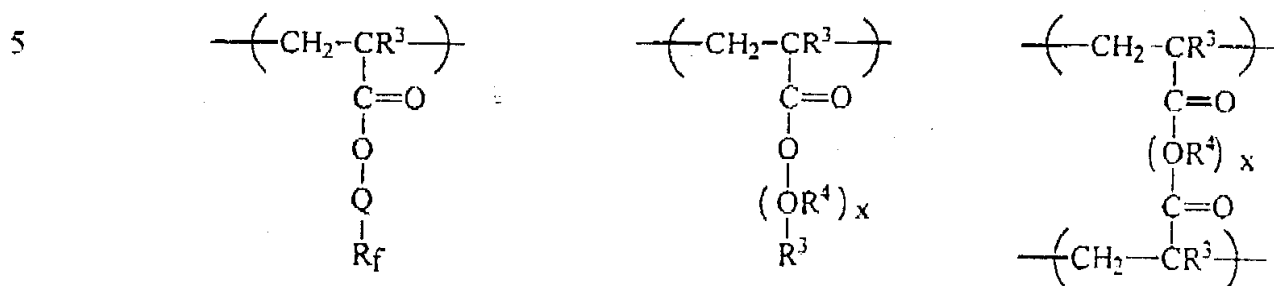
本发明含氟化合物的组合物是以水为基的掺混物, 并可如下所述在环境条件下施加至各种基材上, 使基材具有广泛的防油和防水性能, 如下所述, 在描述较好的本发明实例时, 将分别讨论和描述组合物中的各别组分。

含氟丙烯酸亚烷基二醇酯聚合物

本发明组合物包括含氟丙烯酸亚烷基二醇酯聚合物“或含氟丙烯酸亚烷基二醇酯”, 它包括含氟丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体, 聚丙烯酸亚烷基二醇酯或聚甲基丙烯酸亚烷基二醇酯单体和聚二丙烯酸亚烷基二醇酯或聚二甲基丙烯酸亚烷基二醇酯单体的反应产物, 含氟丙烯酸亚烷基二醇酯存在于本发明最好的实例中, 以便在少量联合溶剂、特别在配制喷雾掺混物时加至组合物中的防蚀剂的存在下, 使组合物保持稳定, 含氟丙烯酸亚烷基二醇酯还有助于本发明组合物湿润基材, 在本发明中使用的含氟丙烯酸聚合物披露在, 例如美国专利

5,350,795(Smith 等人)、3,787,351(Olson)和 4,795,793(Amimoto 等人), 所有这些都列于此引为参考。

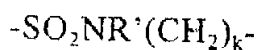
较好的含氟丙烯酸亚烷基二醇酯具有如下无规排列的重复单元:

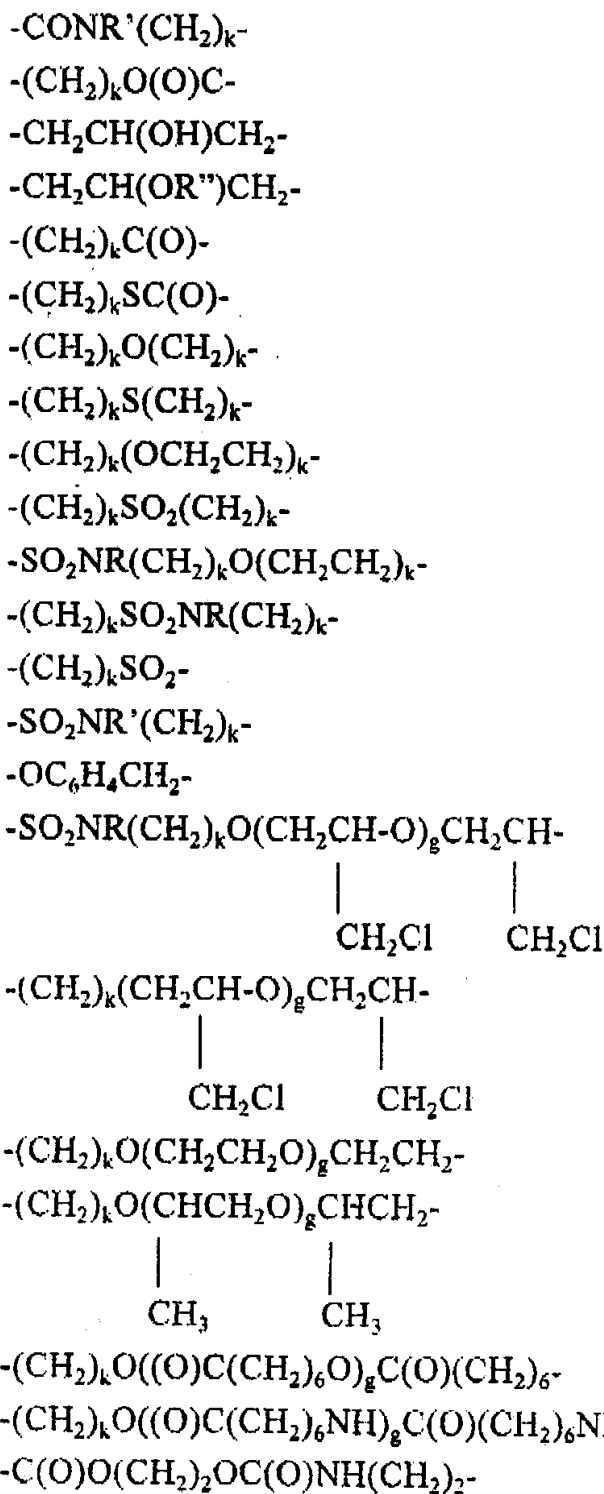


其中, R_f 是含氟脂族基团, R^3 是 H 或 CH_3 , R^4 是具有 2 - 4 个碳原子的亚烷基, Q 是有机连接基, X 是至少为 5, 通常是 10 - 75, 可高达 100 的整数。

含氟脂族基团(R_f)是稳定、惰性、非极性, 最好是饱和的一价基团, 并同时具有疏油和疏水性。丙烯酸亚烷基二醇酯宜包括 2 - 25 个 R_f 基团, 并宜包括约 5 - 30%, 最好约 8 - 20 重量% 的氟(按低聚物的总重量计), 其中氟基本在 R_f 基团中。 R_f 宜含有至少 3 个碳原子, 较好含有 3 - 25 个碳原子, 最好含有约 6 - 12 个碳原子, R_f 可含有直链的、支链的或环状的含氟烷基或其组合, 或者上述基团与直链的、支链的或环状烷基的组合。 R_f 最好不含可聚合的不饱和烯键, 但可任选地含有连接用的杂原子(如氧, 两价的或六价的硫或氮)。各个 R_f 宜含有约 40 - 78 重量%, 最好约 50 - 78 重量% 的氟。 R_f 基团的末端含有一个完全氟化的端基, 端基最好含有至少 7 个氟原子, 即 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-$, $-\text{CF}_2\text{SF}_5-$ 等。优选 R_f 是全氟化脂族基团, 即其通式为 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 。

含氟脂族基(R_f)由连接基 Q 连接至酯基上。连接基可以是一个共价键、杂原子(如 O 或 S)或有机基团, Q 最好是含有 1 - 20 个碳原子的有机基团, 并且任选地含有含氧、含氮或含硫基团或其组合, 并且最好不含会干扰自由基聚合的官能团(如可聚合的烯双键, 硫醇, 易被摘除的氢原子如异丙苯基氢原子, 以及本领域中熟练技术人员所知的其它此类官能度)。适合于作为连接基 Q 的结构例子包括直链的、支链的或环状的亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、氧代-(oxy)、氧桥(oxo)、硫、硫酰基、亚硫酰基、亚氨基、磺酰氨基、酰胺键(carboxamido)、羰基氧基、亚氨基甲酸乙酯、1,3-亚脲基, 以及其组合如磺酰氨基烷基。较好的连接基 Q 可以根据易于制备和可市售购得为原则选择之。下面是部分合适的有机 Q 基团的代表性清单, 为列表起见, 各个 k 分别是 1 - 20 的整数, g 是 0 - 10 的整数, h 是 1 - 20 的整数, R' 为氢、苯基或 1 - 4 个碳原子的烷基, R'' 是 1 - 20 个碳原子的烷基。





为了连接 R_f , Q 最好是亚烷基、磺酰氨基或磺酰氨基亚烷基。

30 在聚氧化烯 $(\text{OR}^4)_x$ 中, R^4 是具有 2 - 4 个碳原子的亚烷基, 如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$. 在聚氧化烯基中的氧化烯基单元可以是相同的(如在聚氧化丙烯中那样), 或可以是一种混合物, 如在直链或支链的或无规分布的氧化乙烯或氧化丙烯单元中那样, 或者如在氧化乙烯单元的嵌段和氧化丙烯单元的嵌段的直链或支链中那样。聚氧化烯链中可包括一个或多个悬链键(catenary linkages)或被其所中断, 尽管这种键最好不含具有活性氢原子的活性官能团, 使这种键不改变聚环氧化烯链的溶解度授予特性。在本

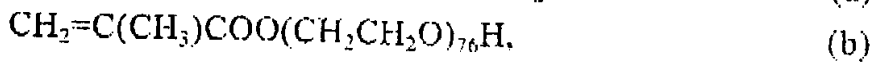
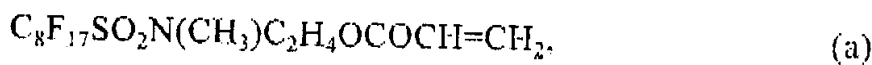
申请中使用的术语“活性氢原子”指在自由基聚合中会导致链转移或链终止的氢原子（不同于酰胺的氢原子），当悬键是三价的或多价时，它们提供了使氧化烯单元获得支链的手段。

5 在低聚物中的聚氧化烯基可以是相同的或不同的，并且可以是悬挂的。同时宜使聚氧化烯基的分子量约为 500 - 5000 或更高，即 100,000 或更高，最好为 2000 - 4000，以获得要求的溶解度。

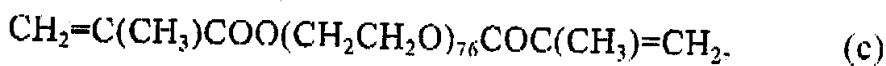
10 含氟丙烯酸亚烷基二醇聚合物可通过如自由基引发的含氟脂族基的丙烯酸酯与聚单丙烯酸氧化烯基酯、二丙烯酸氧化烯基酯或其混合物共聚而制得。可通过调节引发剂的浓度和活性、单体的浓度和温度以及通过链转移剂（如硫醇，如正辛基硫醇）控制氟丙烯酸亚烷基二醇聚合物的分子量。丙烯酸氟脂醇酯（如上述制备中所描述的）在本领域中是众所周知的（例如，可参见美国专利 2,803,615, 2,642,416, 2,826,564, 3,102,103, 3,282,905, 3,304,278）。用于上述制备的聚丙烯酸氧化烯酯和其它丙烯酸酯可由市售的羟基和烷氧基聚氧化烯基材料（例如名为“PLURONIC”（购自新泽西州 BASF Corp. of Parsipanny）的商品，名为“CARBOWAX”和“TRITON”（购自 Union Carbide Corp）的商品）与丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰氯或丙烯酸酐以已知的方式反应制得。

15 其它适合于制备（例如通过共聚几种相应的含聚氧化烯的热烯键不饱和的共聚单体）本发明聚合物的含有含氟脂族基、端基为不饱和烯键的单体，是本领域中众所周知的（例如，可参见美国专利 2,592,069, 2,995,542, 3,078,245, 20 3,081,274, 3,291,842 和 3,325,163；适合于形成含氟脂族基结构单元的烯键不饱和材料披露在美国专利 3,574,791 中）。含氟丙烯酸亚烷基二醇酯聚合物也可任选地含有来自其它单体（如丙烯酸烷基酯、氯乙烯以及 N-羟甲基丙烯酰胺）的单元。

25 一种较好的聚乙氧基化的含氟丙烯酸亚烷基二醇酯是下列化合物的聚氧乙烯的三聚物：



和

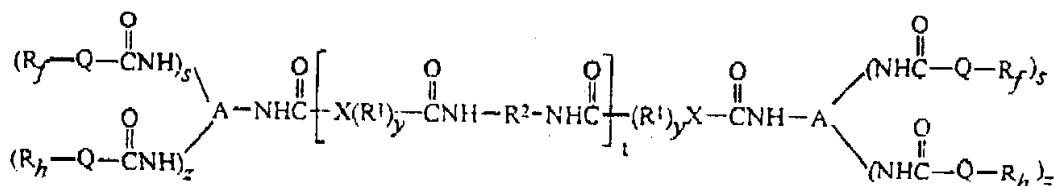


30 最好是 a:(b+c) 的重量比为 1: 1, b:c 的重量比为 3: 1

聚烷氧基化的聚氨酯

35 本发明组合物包括一种聚烷氧基化的聚氨酯（下面简称为聚氨酯），这种聚氨酯宜具有悬挂的全氟化基团并包括由脂族三聚或更多聚的异氰酸酯，含氟醇、胺或硫醇，和聚氧化烯二醇或二硫醇生成的反应产物。可在本发明组合物中使用的聚氨酯的范围相同于披露在前面提到的美国专利 5,350,795 (Smith 等人) 中

的范围，并可由下式表示：



其中：R_f是含氟脂肪基；

R_h是不含氟的烃基；

Q 是有机连接基；

A 是三聚或更多聚异氰酸酯基团，即三聚或更多聚异氰酸酯部分减去活性的-NCO 基形成的基团；

(R¹)_y 是聚氧化烯链段，R¹是具有 2 - 6 个碳原子的氧化烯基，或者具有 2 - 6 个碳原子的环醚或酯部分，y 是 10 - 50 的数；

X 是 O、S 或以 O 或 S 为端部的连接基(如 -CH₂CH₂O)；

R² 是三聚或更多聚异氰酸酯基，该三聚或更多聚异氰酸酯的两个异氰酸酯基形成所述的聚氨酯基，其它异氰酸酯基反应形成 -QR_f 或 -QR_h 侧基；

s 是至少为 1，可以是 3 或更大的数；

z 是 0 或高至约 4 的数；

s+z 是约 4 或更大的数；

t 是至少为 10，最好为 15 - 35 的数。

聚烷氧基化的聚氨酯的重均分子量通常至少为约 40,000，最好约 65,000-250,000。

在较好的上述聚氨酯中，存在有许多相同或不同的 R_f 基，也有许多 Q、A、R¹ 和 R² 基团。聚烷氧基化的聚氨酯通常含有约 5 - 40 重量%，最好约 10 - 30 重量% 的与碳原子相键合的氟。如果氟含量小于约 10 重量%，则通常需要大得不切合实际量的聚合物，如果氟含量大于约 35 重量%，通常会使聚合物的溶解度太小，难以有效地在本发明组合物中使用。

在上述聚氨酯中任选地含有不含氟的烃基 R_h。在一个较好的实例中，z 为 0(如该聚氨酯不包括 R_h 基团)，但含有 R_h 基团时，它可以是直链的、支链的或环状的烷基。R_h 最好不含可聚合的不饱和烯键但可任选地含有侧接的杂原子如氧、二价或六价硫或氮，不含氟的烃基也可任选地含有环氧或氮丙啶官能度。不含氟的烃基宜含有 1 - 36 个碳原子，最好含有 10 - 24 个碳原子。

在聚氧化烯基中，R¹_y、R¹ 是具有 2 - 4 个碳原子的氧化烯基，如 -OCH₂CH₂-, -OCH₂CH₂CH₂-, -OCH(CH₃)CH₂-, -OCH(CH₃)CH(CH₃)-, 在聚氧化烯基中的氧化烯基单元可以是相同的，如在聚环氧丙烷中那样；或者是不同的，如在直链或支链的或无规分布的环氧乙烷和环氧丙烷单元的混合物中那样，或

如在直链或支链的环氧乙烷单元的聚合物段和环氧丙烷单元的聚合物段中那样。一个或多个悬链键(catenary linkages)可隔断或包括在聚氧化烯链中, 这种悬链可以是三价的或多价的, 它们提供了获得支链或氧化烯单元的手段。聚氧化烯基的分子量可以是 750 - 2000, 最好为 900 - 1750。

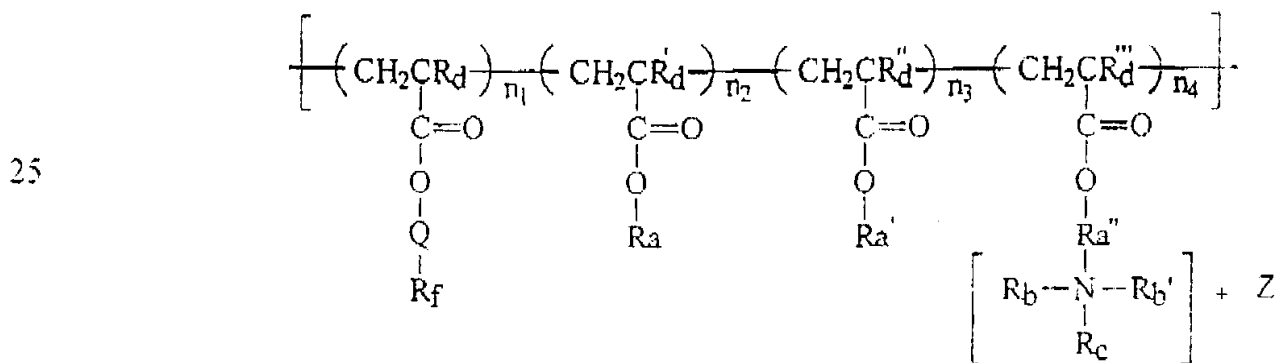
5 三或三以上的异氰酸酯的残基 R²可由该类异氰酸酯化合物, 如聚芳族聚异氰酸酯(“Papi”, 如购自密执安州 Dow Chemical Co. of Midland 的名为“VORANATE” M220 的商品, 或购自纽约州 Farbenfabriken Bayer AG of New York 的“DESMODUR” N - 100、“DESMODUR” N - 3200 和“DESMODUR” N - 3300)形成。

10 可使用已知的方法制备用于本发明的具有含氟脂族基的氧化烯聚氨酯, 如可使用溶液、悬浮或本体聚合技术通过均缩聚或共聚制备之(参见, 如 Preparative Methods of Polymer Chemistry, Sorenson and Campbell, 2nd ed., Interscience Publishers(1968))。正如本领域中的熟练技术人员所了解的, 也可将其它含氟聚氨酯用于本发明组合物中。有用的含氟氧化烯的详细描述可参见, 例如美国专利 3,787,351 和 4,289,892。

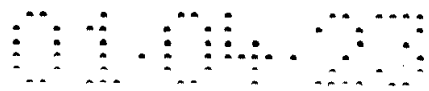
具有可聚合的乳化剂的含氟丙烯酸酯聚合物

20 本发明组合物还包括混有可共聚的表面活性剂的含氟丙烯酸酯聚合物。含氟丙烯酸酯聚合物最好是含氟(甲基)丙烯酸酯单体、至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体以及可聚合的阳离子乳化剂(包括季胺表面活性剂)的聚合反应产物。

一种较好的含氟丙烯酸酯聚合物由下面通式表示:



30 其中: R_f是如上所述的含氟脂族基团;
 Q是如上所述的有机连接基团;
 R_b和 R_b'是相同或不同的, 选自 H 和具有 1-4 个碳原子直链或支链烷基或一起形成约 3-12 个碳原子的碳环基团, 及其混合物;
 R_d, R_d', R_d'', R_d'''可以是相同或不同的, 选自 H 或 - CH₃;
 35 R_a, R_a', R_a''可以是相同或不同的, 选自具有 1 - 18 个碳原子的烷基;
 R_c是饱和的脂族(直链或支链的)或环状烷基, 或环烷基和至少具有一个

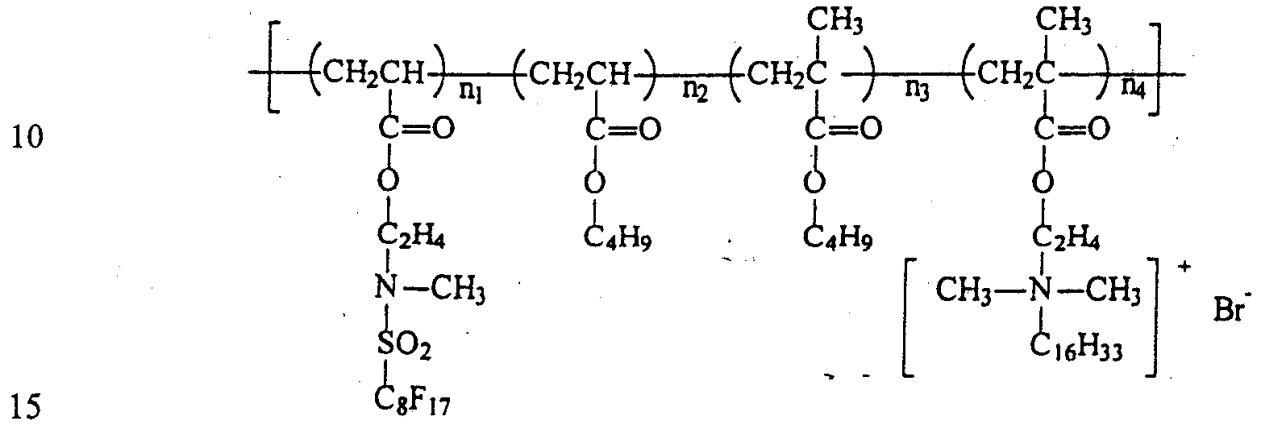


(通常具有 4-30 个, 最好具有 8-20 个)碳原子的脂族烷基的组合;
Z 是阴离子, 选自氯、溴、碘、磺酸根、烷基磺酸根、磷酸根等, 及其混
合物;

n_1, n_2, n_3 分别为 10-70 的数;
 n_4 是至少为 1, 通常为 1-6 的数。

5

在本发明的一个较好的实例中, 含氟丙烯酸酯聚合物可由下式表示:



10

15

如上所述, R_d, R_d', R_d'', R_d''' 可以是相同或不同的, 要选自 H 或 $-\text{CH}_3$, 以
使丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯都可用作上述含氟丙烯酸酯聚合物的单体。用于本
发明的合适的含氟(甲基)丙烯酸酯单体选自(甲基)丙烯酸(N-甲基全氟辛基亚
磺酰氨基)乙酯、(甲基)丙烯酸(N-乙基全氟辛基亚磺酰氨基)乙酯等。含氟(甲
基)丙烯酸酯单体最好是(甲基)丙烯酸(N-甲基全氟辛基亚磺酰氨基)乙酯。在
最终共聚物中, 含氟(甲基)丙烯酸单体约占 15-40 摩尔%, 最好占 20-30 摩
尔%(按最终共聚物中可聚物种的总数计)。

20

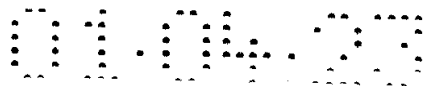
含氟丙烯酸酯聚合物由至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体制成。最好在制
备该聚合物时使用两种(甲基)丙烯酸烷基酯单体。合适的(甲基)丙烯酸烷基酯
单体是其中的烷基 R_a 或 R_a' 分别选自 C_1-C_{18} 烷基(这种烷基可以是在上述碳原子
数范围内的直链的、支链的、环状的或多环的烷基)的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯
酸烷基酯。较好的(甲基)丙烯酸烷基酯选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸
丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸十八烷酯、甲基丙
烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸环己酯及其混合物, 最好的(甲基)丙
烯酸烷基酯单体包括一种丙烯酸烷基酯和一种甲基丙烯酸烷基酯, 优选的是丙
烯酸正丁酯和甲基丙烯酸正丁酯。

25

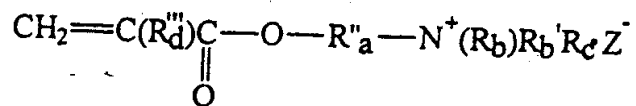
30

可聚合的阳离子乳化剂是一种季胺表面活性剂, 它能与一种或多种用于合
成含氟丙烯酸酯聚合物的单体一起进行自由基聚合反应。乳化剂最好含有至少
一根碳-碳双键, 其位置使得该双键能参与自由基聚合反应(例如该双键在立体
和电子构型上应是无位阻的)。

35



可共聚的阳离子乳化剂最好是具有下列通式的丙烯酸烷基酯的季胺盐：



5 其中的 R_a'' 、 R_b 、 R_b' 、 R_c 、 R_d'' 和 Z 同上面所描述的一样。

可共聚的阳离子乳化剂最好包括甲基丙烯酸 N , N -二甲基氨基乙酯和具有约 4-30 个碳原子，最好是 8-12 个碳原子的卤代烷的反应产物。较好的卤代烷是溴代十六烷，因为它可从市场购得以及它在制备乳化聚合物时容易操作。上面通式的其它季胺盐描述在美国专利 (U. S. Letters Patent) 3, 780, 092;

10 3, 928, 423; 3, 936, 492 和 4, 001, 259, 这些专利所披露的内容列于此作为参考。可共聚的阳离子乳化剂的含量最好是约 0.5-10% (按含氟丙烯酸酯聚合物中其它单体的总重

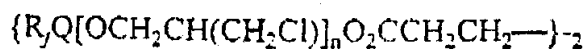
量计), 优选约 2 - 6 %.

季铵盐可制备如下: 首先使甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯与卤代烷按照如下通用制备步骤 A 进行反应. 随后使乳化剂和其它单体进行乳液聚合. 将水、含氟单体、甲基丙烯酸烷基酯单体和表面活性剂以已知的方法在升温下(如 55 - 70 °C)拌匀. 接着, 在氮气氛中使用水溶性自由基引发剂处理乳液. 最好将引发剂加入至乳液中使引发剂的浓度达到约 0.05-2%, 最好达到 0.1-0.5%(按乳液中单体的总重量计). 合适的引发剂的选择是本领域熟练技术人员所已知的. 合适的引发剂包括 2,2'-偶氮双-(2-氰基丙-1-磺酸盐), 二盐酸 2,2'-偶氮双-(2-脞基丙烷), α,α -偶氮双盐酸丁脞(bis-butylamidinium)以及偶氮双-(N,N'-二亚甲基异丁脞)和它的强酸盐及其混合物. 较好的水溶性引发剂是二盐酸 2,2'-偶氮双-(2-脞基丙烷), 购自弗吉尼亚 Wako Chemicals USA, Inc. of Richmond 名为 "V - 50" 的商品. 在将获得的聚合物与本发明组合物中的其它共聚单体掺混前, 如下面所描述的那样, 先用水稀释该聚合物乳液.

含氟酯

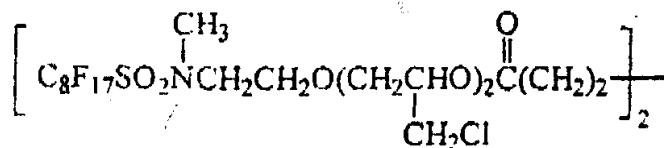
在本发明组合物中可任选地包括含氟酯. 在本发明组合物中使用的酯与前面提到的美国专利 5,350,795 所披露的范围相同. 在组合物中的这些酯有助于经处理的织物在例如磨损后保持其防污性. 如果在本发明组合物中不使用酯, 经处理的基材在受到磨损的情况下其防污性能会下降, 但如本说明书所述, 这种组合物对于处理基材仍然有用. 用于本发明的含氟酯可通过全氟烷基脂族醇或醇的混合物与具有 3 - 30 个碳原子、可具有其它取代基的单元羧酸或多元羧酸反应制得. 或者, 使用多元羧酸酯化全氟烷基脂族醇和烃基醇的混合物. 这种酯描述在例如美国专利 4,029,585(Dettre 等人)中.

一种优选的含氟酯是由下式表示的含氟己二酸酯:



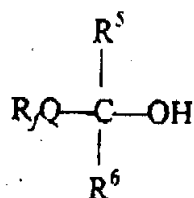
其中的 R_f 和 Q 的定义如上, n 是 1 - 5, 最好是 1-3 的数.

含氟己二酸酯可通过前体含氟脂肪基和含氟醇与己二酸反应制得. 一种较好的酯由下式表示:



醇前体可通过表氯醇与具有含氟脂族基的醇反应制得. 可用于这种制备并

可容易地得到的醇由下式表示:

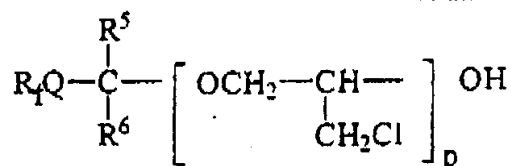


5 其中: R_f 和 Q 如上所定义;

R^5 是氢或低级烷基;

R^6 是氢, 低级烷基, 或 6 - 12 个碳原子的芳基, R^5 和 R^6 可连接在一起形成环状结构、芳基或脂肪环基, 它们含有与羟基连接的碳原子, 但含有含氟脂族基醇与表氯醇反应生成相应的含氟脂族醇时, 后者可具有下列通式:

10



其中 R_f 、 Q 、 R^1 和 R^2 如上所定义, p 是 1 - 5 的整数。

15

含有能与环氧反应的氢原子(它们可用于制备相应的含氟脂族基和含氯醇)的代表性含氟脂族化合物披露在例如 Loudas 的美国专利 4,043,823 和 Soch 的美国专利 4,289,892 中。

合适的含氟己二酸酯披露在 Patel 的美国专利 4,264,484 中, 该专利列于此引为参考。

20

较好的组合物

本发明的组合物包括上述组分的掺混物, 这种掺混物的制备详细地描述在本说明书的通用制备步骤和实施例中。通常, 本发明组合物是第一和第二主要组分的掺混物, 其中第一主要组分包括聚烷氧基化的聚氨酯, 最好具有含氟丙烯酸聚烷二醇共聚物, 并任选地包括如上所述的含氟己二酸酯。第二主要组分包括具有如上所述的可聚合的阳离子乳化剂的含氟丙烯酸酯聚合物。

25

就第一主要组分而言, 可单独使用在水性乳液中的聚氨酯, 这种聚氨酯可按照通用制备步骤 B 制得(如约 15% 的固体), 但根据上述参数可改变单体和取代基。可按照通用制备步骤 C 制得含氟丙烯酸亚烷基二醇酯, 但根据上述参数可改变单体和取代基。氟丙烯酸亚烷基二醇酯与聚氨酯掺混成重量比为聚氨酯: 含氟丙烯酸亚烷基二醇酯约为 3: 2。当第一主要组分中含有任选的己二酸酯时, 可将聚氨酯、含氟丙烯酸亚烷基二醇酯和己二酸酯在去离子水中掺混并搅拌以彻底混合, 随后从混合物中除去过量的溶剂, 以形成在水中的固体量宜约 5 - 20%, 最好约 10 - 16% 的掺混物。聚氨酯宜占第一组分的 50 - 90 重量%, 最好占约 50%。含氟丙烯酸亚烷基二醇酯宜占 10 - 50 重量%, 最好占约 33%。任选的己二酸的量通常约占 10 - 20 重量%, 最好约占 17%。

30

35

就第二主要组分而言, 含氟丙烯酸酯聚合物被制成水性乳液, 并通常按照

通用制备步骤 A 制备，但可根据本文提出的参数改变单体和取代基。将两种主要组分在去离子水中掺混使固体含量宜为约 3 重量%，两种组分间的固体重量比约为 25：1 - 1：25，最好为 9：1 - 1：9。最好掺混后形成的组合物中两种主要组分的固体重量比约为 1：1。

5 接着加入少量凝结剂和少量其它溶剂(如醇)以增加织物的湿润性，改善组合物的稳定性并减少在经处理的基材上可能形成的斑迹。在将组合物以喷雾剂的形式包装时，可加入喷雾剂如异丁烷等。同样，最好在这种喷雾产品中加入防蚀剂，以防止通常用于包装这种产品的钢罐的腐蚀。

10 合适的联合溶剂包括亚烷基二醇醚，如二丙二醇单正丁醚，丙二醇单甲醚，二丙二醇正丙醚，它们的酯和混合物。假如在组合物中较好的固体浓度约为 3%，那么在组合物中联合溶剂总含量为 2 - 10 重量%，最好约为 4%。可加入少量烷基醇如乙醇或异丙醇作为附加的溶剂有助于组合物的稳定并防止其冻结。醇在最终的组合物中的含量最好为约 0.5-3 重量%，优选 1 重量%。挑选合适的溶剂以及其在组合物中的相对浓度是本领域中有实践经验的技术人员所熟知的。合适的防蚀剂包括吗啉、氢氧化铵(30%)、亚硝酸钠、烷基胺以及它们的组合。假设在组合物中的固体浓度约为 3%，防蚀剂的浓度常小于 1 重量%，最好约为 0.5-1.0 重量%。

15 可向上述喷雾剂中加入 pH 调节剂以形成快速消泡的组合物。泡沫产品可使本组合物的使用者方便地观察到已施加本组合物的部位，从而避免了重复施加本组合物以及由此导致的干燥时间的增加。

20 还可向本发明组合物中加入防污剂。这种防污剂定义为固态、无粘性、水溶性或水中可分散的物质，在组合物干燥后，这种物质能使基材不发粘并能防止污染。向本发明组合物中加入防污剂是任选的。

25 在此描述的组合物可施加至各种含纤维制品的基材上。这种基材包括纺织纤维制品(或长丝)和由棉、聚酯、聚烯烃、尼龙、丙烯酸、醋酸酯或其掺混物和皮革形成的织物(包括织物制成的最终产品)和服装、家具的套、垫和地毯。可使用本发明组合物处理个别的纤维或长丝以及这种纤维和长丝的结合体，如纱、纤维束、丝网以及纺织或针织的织物。这些基材可使用本发明组合物进行处理，即使用将含氟化合物施加至纤维制品和织物上的常用已知技术将本发明组合物施加至基材上。可将组合物施加至最终产品(如服装和家具的套、垫)上而不需要进行热处理，并且不需要加入大量的有机溶剂就能得到良好的防油防水性。合适的施加本组合物的方法包括，例如喷雾、蘸刷、浸入或发泡(foaming)。施加至基材上的组合物的量常约为 0.5-6 重量%固体，最好 1 - 4% 重量固体(按纤维制品或织物的重量计)。

试验方法

在后面的实施例中,按照下列试验方法试验经处理的基材的防油和防水性。

5 防油性

按照美国纺织化学家和染色家协会(AATCC)试验方法的 No.118-1966 的方法试验经处理的基材的防油性。该试验给出了试验基材防油性的相对数据。将数滴试验液体缓慢地滴在基材上并保持 30 秒钟。随后用纸巾从基材上吸去或擦去液滴,观察基材上的湿润痕迹。使用 8 种不同的油污(oil challenge)液体,其中 1 号液体(“医用润滑油”矿物油)最容易擦除, 8 号液体(正庚烷)最难除去。各种试验液体列于下表 1 中。依次对基材进行试验,从 1 号液体开始并依次进行试验,直至一种液体在 30 秒后仍能观察到其留在基材上的湿润痕迹。报告防油性时用不湿润基材的最高液体序号的序号数字。为了进行详细的比较,取多滴各种液体进行试验并可用全部的数字或各份的数字作报告。一般要求防油性级别为 5 或更高。

表 1 - AATCC TM - 118 - 1966

防油性等级	试验液体
8	正庚烷
7	正辛烷
6	正癸烷
5	正十二烷
4	正十四烷
3	正十六烷
2	正十六烷: 医用润滑油为 35 : 65 的混合物
1	医用润滑油 (矿物油)

20 磨损防油性

磨损防油性试验同样给出基材防油性的相对数据。但是在这种试验方法中,经处理的基材首先放于一个 AATCC 耐摩擦牢度测定器上(如在 AATCC 试验方法 8 - 1985 中所使用的,购自伊利诺伊州 Atlas Electric Devices Co. of Chicago),使用直径 1.6 厘米的 600 号砂纸盘(购自明尼苏达州 3M 公司名为 “Wetordry Tri-M-ite” 的商品)对其进行 20 圈的研磨。研磨后,使用防油试验中描述的试验油和与其相同的方法对试验基材进行试验。通常,要求防油性级

别为 4 或更大。

防水/醇滴

5 防水/醇滴试验用于试验基材抵御各种水和异丙醇掺混物的能力。将液态溶液的试验液滴依次施加至经处理的基材上，30 秒后，如果所施加的液滴不被吸入基材中，则使用纸巾将其吸去或擦除并观察基材表面上的表面湿润。使用 11 种水和醇的掺混物(见下表 2)，其中 100 % 水最容易擦除，100 % 异丙醇最难擦去。经处理的基材给出一个数值，该数值对应于经处理基材能擦去并不留下可观察到的湿润痕迹的最高浓度的异丙醇溶液。例如，如果经处理的基材能擦除 10 60 % 水和 40 % 异丙醇的溶液，则给出的数为 4。

表 2
试验液体 (体积, 21 °C (70°F))

溶液	试验液的组成 (重量%)
W	100 水
1	90/10 水/异丙醇
2	80/20 水/异丙醇
3	70/30 水/异丙醇
4	60/40 水/异丙醇
5	50/50 水/异丙醇
6	40/60 水/异丙醇
7	30/70 水/异丙醇
8	20/80 水/异丙醇
9	10/90 水/异丙醇
10	100 异丙醇

15

水喷雾试验

按照 AATCC 试验方法 22 进行水喷雾试验。用下表 3 描述的表面湿润图形评估经处理的基材的防水性。试验时，将经处理的基材紧绷在 15 厘米直径的呈 45° 角的环内。将 250ml 温度为 27 °C (± 1 °C) 的水从基材中央上方距离为 15.2 厘米处滴向基材。水滴加完成后，轻轻地拍打基材以除去过量的水并按照表 3 的方法进行评估。较高的数值表明较佳的防水性。通常要求的数值是 65 或更高。

20

表 3

评估等级	防水程度
100	表面无湿润痕迹
90	表面仅有几个点湿润
80	表面有 6 - 15 个点湿润
70	表面有成片的点润湿
50	织物中央完全湿润
0	整个织物表面完全湿润

5 湿透度

湿透度是在经处理的基材上于上述水喷雾试验后立即进行测试的。将在上面的水喷雾试验中作过评估的经处理的基材立即翻转，对该基材的背面进行肉眼观察，并经观察者触摸以测定是否有水渗透。然后对经处理的基材根据“湿润”的程度，给出 1 至 6 的渗透值。数值“1”表示该基材彻底渗透，而数值“6”表示该基材完全是干的。

15 综合抗御性级别

通过总结在上面的测试方法中得到的数据，将各种组合物在各种基材上的综合抗御性级别列成表，除了将在水喷雾测试中得到的数据首先除以 10。综合抗御性级别最大可能值为 42。

通用制备程序 A含氟丙烯酸酯聚合物与可聚合的阳离子乳化剂

向装有冷凝器、机械搅拌器和温度计的反应容器中加入 9.0 克甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯(购自 Aldrich Chemicals of Milwaukee, Wisconsin)、0.036 克 2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)(Aldrich Chemicals)、18.8 克丙酮和 17.5 克 1-溴十六烷(Aldrich Chemicals)。将该混合物在 75 °C (165-170°F) 加热，直至经气相色谱法测定，未反应的胺的含量低于 0.05 %。然后使反应溶液冷却，观察到形成了沉淀物。向该反应溶液中，加入 18.1 克乙酸乙酯(Aldrich Chemicals)，并使该溶液冷却至 16 °C (60°F)。从溶液中沉淀出白色固体(溴化甲基丙烯酸 2-(二甲基十六烷基氨基)乙酯)，滤出该固体，用冷的乙酸乙酯洗涤两次，在真空烘箱中 50 °C 干燥 8 小时。

在适宜的装有机械搅拌器和温度计的烧瓶中，用实验室均化器(例如，型号

为 HC-8000, 购自 Microfluidics Corp. of Newton, Massachusetts)使 139.46 克去离子水和 2.34 克溴化甲基丙烯酸 2-(二甲基十六烷基氨基)乙酯的混合物在 60 °C 乳化约 10 分钟。向 16 盎司(0.47 升)琥珀色瓶中, 加入 34.86 克丙烯酸 N-甲基全氟辛基磺酰氨基乙酯(购自 Minnesota Mining and Manufacturing Company of St. Paul, Minnesota)、17.40 克丙烯酸丁酯(Aldrich Chemicals)和 5.86 克甲基丙烯酸丁酯(Aldrich Chemicals)。将该瓶盖上盖子并将该混合物在轻轻搅拌下加热至 60 °C。将该混合物缓慢加至均化的溴化物盐溶液中, 使得到的乳液通过实验室均化器两次。将该乳液转移至 16 盎司(0.47 升)的琥珀色瓶中, 并用 0.06 克自由基引发剂(2,2'-偶氮二-(2-咪基丙烷)二氯化氢(“V-50”购自 Wako Chemicals USA, Inc.))处理, 并用氮气鼓泡通过该乳液一分钟。盖上瓶塞并保持 60 °C 在耐洗牢度试验仪中以约 50rpm 混合 5 小时。将得到的胶乳(带有约 30 % 固体)冷却、过滤, 然后待用于下面的配料中。

15 通用制备程序 B

聚氨酯

将 1.062 克(1.8 摩尔)N-甲基全氟辛基磺酰氨基乙醇和 708 克乙酸乙酯(购自 Mallinckrodt, Inc. of Paris, Kentucky)加入至装有机械搅拌器、温度计、回流冷凝器、氮气进管和加热套的 5 升三颈烧瓶中。搅拌下在氮气氛中加热至约 55 °C 之后, 加入预混合的 616 克(1.08 摩尔)三官能异氰酸酯(“DESMODUR” N-100, 购自 Farbenfabriken Bayer AG)和 300 克乙酸乙酯的溶液。接着加入 0.84 克辛酸亚锡(Sigma Chemical Co. of St. Louis, Missouri), 将该反应混合物在约 75 °C 搅拌约六小时。加入 1,044 克(0.72 摩尔)预混合的烷氧基聚乙二醇(商品名为 “CARBOWAX” 1450, 购自 Union Carbide)和 807 克乙酸乙酯的溶液。将得到的混合物搅拌并加热回流(约 83 °C)约 16 小时。将制得的 150 克聚氨酯溶液加入至装有机械搅拌器、滴液漏斗、温度计和加热套的 1 升三颈烧瓶中并加热至 65 °C。在剧烈搅拌下缓慢加入已加热至 65 °C 的蒸馏水(510 克)。将得到的混合物搅拌 10 分钟并通过真空汽提去除乙酸乙酯, 得到含有约 15 % 固体的半透明的分散体。

30

通用制备程序 C

含氟丙烯酸亚烷基二醇酯

首先将 120 克甲苯、90 克末端带有羟基的二官能嵌段聚合物(商品名为 “PLURONIC” 44, 购自 BASF Company of Parsippany, New Jersey)、0.05 克吩噻嗪(Aldrich Chemicals)、4.45 克丙烯酸(Aldrich Chemicals)和 1 克对甲苯磺酸(Aldrich Chemicals)加入至装有搅拌、加热、冷却和回流装置的玻璃反应器中

35

以制备聚(氧化烯)的丙烯酸酯溶液。在搅拌下将反应器中的反应物在 110 °C-120 °C 加热回流直至酸含量达到常数。然后将反应器中的反应物冷却至 50 °C，用 2 克粉末状的氢氧化钙中和并将该反应物再搅拌约 0.5 小时。

5 将 90 克上述聚(氧化烯)的丙烯酸酯溶液与 120 克甲苯和 36 克丙烯酸 N-丁基全氟辛磺酰氨基乙酯(Minnesota Mining and Manufacturing Company)一起加入至装有搅拌、抽真空、氮气输入、加热、冷却和蒸馏装置的玻璃反应器中。在搅拌下将反应器中的反应物在 55 °C 加热 5 小时，然后加入 6 克正辛基硫醇(Aldrich Chemicals)链转移剂和 0.9 克叔丁基过氧化氢促进剂($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OOH}$)(Aldrich Chemicals)。通过抽真空去除反应器中的氧并再压入氮气以资清洗。然后将反应物在 65 °C 搅拌约 16 小时，真空下从反应器中除去溶剂(在 95 °C 约 200mm 汞柱的压力下 1 小时)。

通用制备程序 D

己二酸酯

15 在装有加液漏斗、冷凝器、搅拌器、加热套和温度计的玻璃烧瓶中放入 670 克乙醇(根据美国专利 No.4,264,484 中的实施例 2 制备)、73 克己二酸和 480 克甲苯。在搅拌下将烧瓶中的反应物缓慢加热至约 80 °C，然后加入 2.2 克浓硫酸。将该反应混合物加热至回流。然后用改进的迪安-斯达克分水器去除水分。回流 16 小时之后，反应完成。然后在大气压下蒸馏以去除甲苯，得到 691 克残留物，
20 该产物为呈浅褐色的固体，熔点 64 °C-82 °C。

通用制备程序 E

掺合根据程序 B、C 和 D 制备的组分

25 向装有顶部搅拌器、温度计和回流冷凝器的 2 升三颈烧瓶中加入 184.6 克如通用制备程序 B 中的聚氨酯反应混合物(在乙酸乙酯中，加水之前)、178.7 克根据通用制备程序 C 制备的丙烯酸酯共聚物、36 克根据通用制备程序 D 制备的含氟己二酸酯、125 克乙酸乙酯和 960 克去离子水。将得到的混合物在 65 - 70 °C 加热下剧烈搅拌 1 小时。通过真空汽提去除溶剂，根据需要加入 750 克水，得到含有约 12 % 固体的稳定的分散体。

30

通用制备程序 F

掺合根据程序 B 和 C 制备的组分

35 向装有顶部搅拌器、温度计和回流冷凝器的 500 升三颈烧瓶中加入 27.5 克如通用制备程序 B 中的聚氨酯反应混合物(在乙酸乙酯中，加水之前)、25.0 克根据上述通用制备程序 C 制备的丙烯酸酯共聚物和 144 克去离子水。将得到的混合物，在 70 °C 加热下剧烈搅拌 60 分钟。通过真空汽提去除溶剂，得到含有

约 14 % 固体的稳定的分散体。

通用制备程序 G

5 向 16 盎司(0.47 升)的琥珀色瓶中加入 36 克丙烯酸 N-甲基全氟辛基磺酰氨基
基乙酯(Minnesota Mining and Manufacturing Company), 18 克丙烯酸丁酯、6
克甲基丙烯酸丁酯、28 克乙醇、112 克去离子水和 3 克甲基聚氧亚乙基(15)十
八烷基氯化铵阳离子表面活性剂(商品名为“ETHOQUAD” 18/25, 购自 Akzo
Chemicals of Chicago, Illinois)。在耐洗牢度试验仪中将该混合物加热至 60 °C。
0 向该加热的混合物中加入 0.06 克自由基引发剂(2,2'-偶氮二-(2-咪基丙烷)二氧化
氢(“V-50” 购自 Wako Chemicals USA, Inc.))并用氮气鼓泡通过该混合物一分
钟。将该瓶盖上盖子并保持在 60 °C, 同时在耐洗牢度试验仪中混合 5 小时。将
得到的胶乳过滤, 可用于对照例中。

5 下面的实施例说明了本发明组合物的制备及相比之下的优点。对于在实施
例中所述的材料、用量以及其它的条件和细节没有过分的限制。所有的百分数
均按重量计, 除非另有说明。

实施例

实施例 1

20 在装有机械搅拌器的 200ml 烧瓶中, 在连续搅拌下, 将 78 克去离子水、
5.0 克根据上述程序 A 制备的含氟丙烯酸酯聚合物乳液、12.5 克根据上述程序 E
制备的掺合物进行混合。然后, 在连续搅拌下, 向该烧瓶中加入 2.5 克二丙二
醇一正丁基醚、1.0 克丙二醇一甲基醚和 1.0 克乙醇。得到的溶液含有约 3 % 的
固体, 含氟丙烯酸酯聚合物: [聚氨酯 + 聚含氟丙烯酸亚烷基二醇酯共聚物 + 己
二酸酯]的重量比约为 1:1。

25

实施例 2

基本上按实施例 1 的方法制备另一种组合物, 不同之处在于使用 0.5 克含
氟丙烯酸酯聚合物、23.8 克根据上述程序 E 制备的掺合物和 71.2 克去离子水配
制成含氟丙烯酸酯聚合物: [聚氨酯 + 聚含氟丙烯酸亚烷基二醇酯共聚物 + 己
30 二酸酯]的重量比为约 1:19 的掺合物。

30

实施例 3

基本上按实施例 1 的方法制备另一种组合物, 不同之处在于使用 1.0 克含
氟丙烯酸酯聚合物、22.5 克根据上述程序 E 制备的掺合物和 72 克去离子水配
制成含氟丙烯酸酯聚合物: [聚氨酯 + 聚含氟丙烯酸亚烷基二醇酯共聚物 + 己
35 二酸酯]的重量比为约 1:9 的掺合物。

35

实施例 4

基本上按实施例 1 的方法制备另一种组合物,不同之处在于使用 9.0 克含氟丙烯酸酯聚合物、2.5 克根据上述程序 E 制备的掺合物和 84 克去离子水配制成含氟丙烯酸酯聚合物:[聚氨酯+聚含氟丙烯酸亚烷基二醇酯共聚物+己二酸酯]的重量比为约 9:1 的掺合物。

实施例 5

基本上按实施例 1 的方法制备另一种组合物,不同之处在于使用 9.5 克含氟丙烯酸酯聚合物、12.5 克根据上述程序 E 制备的掺合物和 84.75 克去离子水配制成含氟丙烯酸酯聚合物:[聚氨酯+聚含氟丙烯酸亚烷基二醇酯共聚物+己二酸酯]的重量比为约 19:1 的掺合物。

实施例 6

基本上按实施例 1 的方法制备另一种组合物,不同之处在于使用 1.7 克含氟丙烯酸酯聚合物、4.2 克根据上述程序 E 制备的掺合物和 89.6 克去离子水配制成含有 1% 固体的掺合物。含氟丙烯酸酯聚合物:[聚氨酯+聚含氟丙烯酸亚烷基二醇酯共聚物+己二酸酯]的重量比为约 1:1。

实施例 7

基本上按实施例 1 的方法制备另一种组合物,不同之处在于使用 10 克含氟丙烯酸酯聚合物、25 克根据上述程序 E 制备的掺合物和 60.5 克去离子水配制成含有 6% 固体的掺合物。含氟丙烯酸酯聚合物:[聚氨酯+聚含氟丙烯酸亚烷基二醇酯共聚物+己二酸酯]的重量比为约 1:1。

实施例 8

基本上按上述程序 A 制备含氟丙烯酸酯聚合物,不同之处在于用 3.12 克含有 75% 固体的 2-(三甲基-氨基)乙基甲基丙烯酸酯氯化物盐在水中的溶液替代溴化物盐单体。在连续搅拌下,将 78 克去离子水、5.0 克含氟丙烯酸酯聚合物和 12.5 克根据上述程序 E 制备的掺合物在烧瓶中进行混合。然后,在连接搅拌下,向该烧瓶中加入 2.5 克二丙二醇-正丁基醚、1.0 克丙二醇-甲基醚和 1.0 克乙醇。得到的溶液含有约 3% 的固体,含氟丙烯酸酯聚合物:[聚氨酯+聚含氟丙烯酸亚烷基二醇酯共聚物+己二酸酯]的重量比为约 1:1。

实施例 9

基本上按上述程序 A 制备含氟丙烯酸酯聚合物,不同之处在于用溴代十六烷替代溴代二十二烷以制备 2-(二甲基二十二烷氨基)乙基甲基丙烯酸酯溴化物盐。与实施例 1 相同,在连续搅拌下,将 78 克去离子水、

5.0 克含氟丙烯酸酯聚合物和 12.5 克根据上述程序 E 制备的掺合物在烧瓶中进行混合。然后,在连接搅拌下,向该烧瓶中加入 2.5 克二丙二醇一正丁基醚、1.0 克丙二醇一甲基醚和 1.0 克乙醇。得到的溶液含有约 3% 的固体,含氟丙烯酸酯聚合物:[聚氨酯+聚含氟丙烯酸亚烷基二醇酯共聚物+己二酸酯]的重量比为约 1:1。

实施例 10

基本上按上述程序 A 制备含氟丙烯酸酯聚合物,不同之处在于用 23.26 克丙烯酸甲酯替代丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸丁酯。与实施例 1 相同,在连续搅拌下,将 78 克去离子水、5.0 克含氟丙烯酸酯聚合物和 12.5 克根据上述程序 E 制备的掺合物在烧瓶中进行混合。然后,在连接搅拌下,向该烧瓶中加入 2.5 克二丙二醇一正丁基醚、1.0 克丙二醇一甲基醚和 1.0 克乙醇。得到的溶液含有约 3% 的固体,含氟丙烯酸酯聚合物:[聚氨酯+聚含氟丙烯酸亚烷基二醇酯共聚物+己二酸酯]的重量比为约 1:1。

实施例 11

基本上按上述程序 A 制备含氟丙烯酸酯聚合物,不同之处在于用 23.26 克丙烯酸十八烷酯替代丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸丁酯。与实施例 1 相同,在连续搅拌下,将 78 克去离子水、5.0 克含氟丙烯酸酯聚合物和 12.5 克根据上述程序 E 制备的掺合物在烧瓶中进行混合。然后,在连接搅拌下,向该烧瓶中加入 2.5 克二丙二醇一正丁基醚、1.0 克丙二醇一甲基醚和 1.0 克乙醇。得到的溶液含有约 3% 的固体,含氟丙烯酸酯聚合物:[聚氨酯+聚含氟丙烯酸亚烷基二醇酯共聚物+己二酸酯]的重量比为约 1:1。

实施例 12

在连续搅拌下,在装有机械搅拌器的 200ml 烧瓶中,将 80.5 克去离子水、5.0 克根据上述程序 A 制备的含氟丙烯酸酯聚合物和 10 克根据上述程序 B 制备的聚氨酯乳液进行混合。然后,在连接搅拌下,向该烧瓶中加入 2.5 克二丙二醇一正丁基醚、1.0 克丙二醇一甲基醚和 1.0 克乙醇。得到的溶液含有约 3% 的固体,含氟丙烯酸酯聚合物:聚氨酯的重量比约为 1:1。

实施例 13

在连续搅拌下,在装有机械搅拌器的 200ml 烧瓶中,将 80.5 克去离子水、5.0 克根据上述程序 A 制备的含氟丙烯酸酯聚合物和 10 克根据上述

程序 F 制备的聚氨酯/丙烯酸酯聚合物的掺合物进行混合。然后,在连接搅拌下,向该烧瓶中加入 2.5 克二丙二醇一正丁基醚、1.0 克丙二醇一甲基醚和 1.0 克乙醇。得到的溶液含有约 3% 的固体,含氟丙烯酸酯聚合物:[聚氨酯+聚含氟丙烯酸亚烷基二醇酯共聚物]的重量比为约 1:1。

实施例 14

基本上按上述程序 A 制备含氟丙烯酸酯聚合物,不同之处在于用 23.26 克丙烯酸甲酯替代丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸丁酯。在连续搅拌下,将 81.7 克去离子水、6.7 克含氟丙烯酸酯聚合物和 7.1 克根据上述程序 F 制备的聚氨酯/丙烯酸酯聚合物的掺合物在烧瓶中进行混合。然后,在连接搅拌下,向该烧瓶中加入 2.5 克二丙二醇一正丁基醚、1.0 克丙二醇一甲基醚和 1.0 克乙醇。得到的溶液含有约 3% 的固体,含氟丙烯酸酯聚合物:[聚氨酯+聚含氟丙烯酸亚烷基二醇酯共聚物]的重量比约为 2:1。

实施例 15

基本上按实施例 13 的方法制备另一种组合物,不同之处在于使用 81.7 克去离子水、6.7 克根据上述程序 A 制备的含氟丙烯酸酯聚合物和 7.1 克根据上述程序 F 制备的聚氨酯/丙烯酸酯聚合物的掺合物。得到的溶液含有约 3% 的固体,含氟丙烯酸酯聚合物:[聚氨酯+聚含氟丙烯酸亚烷基二醇酯共聚物]的重量比为 2:1。

实施例 16

基本上根据上述程序 B 制备聚氨酯聚合物,不同之处在于用市售的商品名为“Pluronic”L62 的氧化丙烯、环氧乙烷共聚物(购自 BASF Corporation of Parsippany, New Jersey)替代聚乙二醇(“Carbowax”1450)。在连续搅拌下,在装有机械搅拌器的 200ml 烧瓶中,将 80.5 克去离子水、5.0 克根据上述程序 A 制备的含氟丙烯酸酯聚合物和 10 克聚氨酯进行混合。然后,在连接搅拌下,向该烧瓶中加入 2.5 克二丙二醇一正丁基醚、1.0 克丙二醇一甲基醚和 1.0 克乙醇。得到的溶液含有约 3% 的固体,含氟丙烯酸酯聚合物:聚氨酯的重量比约为 1:1。

实施例 17

基本上根据上述程序 B 制备聚氨酯聚合物,不同之处在于用“Carbowax”400 乙二醇替代“Carbowax”1450 乙二醇,用“Desmodur”N3300 三异氰酸酯替代“Desmodur”N100 三异氰酸酯。在连续搅拌下,在装有机械搅拌器的 200ml 烧瓶中,将 80.5 克去离子水、5.0 克根据上述程序 A 制备的含氟丙烯酸酯聚合物和 10 克聚氨酯进行混合。然后,在连接

搅拌下,向该烧瓶中加入 2.5 克二丙二醇一正丁基醚、1.0 克丙二醇一甲基醚和 1.0 克乙醇。得到的溶液含有约 3% 的固体,含氟丙烯酸酯聚合物:聚氨酯的重量比为约 1:1。

实施例 18

按与实施例 1 基本相同的方法配制组合物,不同之处在于使用 72.5 克去离子水,并且用 10 克二丙二醇一正丙基醚替代实施例 1 中的乙二醇醚和乙醇。

实施例 19

在搅拌下,将根据实施例 1 的方法制备的 99.45 克组合物与 0.2 克吗啉、0.2 克亚硝酸钠和 0.15 克氢氧化铵溶液(30% 水溶液)配制成气溶胶。将该液体装在气溶胶罐中,并加入 5.0 至 5.5 克异丁烷作为推进剂。

对照例 A

在连续搅拌下,在装有机械搅拌器的 200ml 烧瓶中,将 85.5 克去离子水和 10 克根据上述程序 A 制备的含氟丙烯酸酯聚合物进行混合。然后,在连接搅拌下,向该烧瓶中加入 2.5 克二丙二醇一正丁基醚、1.0 克丙二醇一甲基醚和 1.0 克乙醇。得到的乳液含有约 3% 的固体。

对照例 B

在连续搅拌下,在装有机械搅拌器的 200ml 烧瓶中,将 70.5 克去离子水和 25 克根据上述程序 E 制备的掺合物进行混合。然后,在连接搅拌下,向该烧瓶中加入 2.5 克二丙二醇一正丁基醚、1.0 克丙二醇一甲基醚和 1.0 克乙醇。得到的乳液含有约 3% 的固体。

对照例 C

在连续搅拌下,在装有机械搅拌器的 200ml 烧瓶中,将 78 克去离子水、5 克根据上述程序 G 制备的掺合物和 12.5 克根据上述程序 E 制备的掺合物进行混合。然后在连接搅拌下,向该烧瓶中加入 2.5 克二丙二醇一正丁基醚、1.0 克丙二醇一甲基醚和 1.0 克乙醇。得到的乳液含有约 3% 的固体。

对照例 D

在连续搅拌下,在装有机械搅拌器的 200ml 烧瓶中,将 85.5 克去离子水和 10 克根据上述程序 G 制备的掺合物进行混合。然后,在连接搅拌下,向该烧瓶中加入 2.5 克二丙二醇一正丁基醚、1.0 克丙二醇一甲基醚和 1.0 克乙醇。得到的乳液含有约 3% 的固体。

对照例 E

在本对照例 E 中选用市售的保护织物的溶剂。该产品为气溶胶形式的织物保护剂,其商品名为“ScotchGard”(购自 Minnesota Mining and Manufacturing Company of St. Paul, Minnesota.)的织物保护剂。

对照例 F

在搅拌下,将根据对照例 C 的方法制备的 99.45 克组合物与加入的 0.2 克吗啉、0.2 克亚硝酸钠和 0.15 克氢氧化铵溶液(30%水溶液)配制成气溶胶。将该组合物装在 6—8 盎司(0.18—0.23 升)气溶胶罐中,并加入 5.0 至 5.5 克异丁烷作为推进剂。

根据上述测试程序将上述各实施例和对照例中的组合物在不同的基材上进行测试。所有的基材是经在 20.3×22.9 cm 面积内进行手工喷涂组合物而制备的。应注意使各种所用的组合物均匀覆盖,以使干燥后的附加重量约为干燥的织物重量的 2—3%。在测试之前,将经处理的基材在环境条件下干燥过夜。

在测试中所用的各种织物基材定义如下:

织物 A 是市售的型号为 7436(购自 Testfabrics, Inc. Of Middlerex, New Jersey.)的经漂白及洗涤的聚酯/棉混纺物(65%聚酯/35%棉)。

织物 B 是市售的型号为 428(购自 Testfabrics, Inc.)的经脱浆及漂白的棉花缎纹布(100%棉花)。

织物 C 是未经处理的粗加工的绿色人造丝丝绒装饰织物(购自 Collins & Aikman, Decorative Fabrics Division of Roxboro, North Carolina)。

织物 D 是型号为 62521 的聚丙烯丝绒装饰织物(购自 Joan Fabrics of Lowell, Massachusetts)。

织物 E 是型号为 9352 的含有 48%聚烯烃/18%人造丝/34%聚酯的纺织装饰织物(购自 Chromatex of West Hazelton, Pa)。

实施例 1—18 和对照例 A—E

根据上述测试方法在织物 A 和 B 上进行实施例 1—18 和对照例 A—E 的测试。在下面的表 4(织物 A)和表 5(织物 B)中给出了对比数据。

表 4 (对比数据-织物 A)

实施例	防水性	防油性	磨损防油性	喷涂等级	湿透	复合物	气溶胶稳定性*
1	9.7±1.0	6.0±0.2	5.5±0.7	66±6	5.8±0.8	34±2	能
对照例 A	9.8±0.9	6.0±0.2	3.8±1.6	66±6	5.9±0.4	32±2	不能
对照例 B	5.0±2.0	5.4±1.4	5.3±0.5	54±8	2.7±2.3	24±3	能
对照例 C	4.0	4.3	4.0	63	2.0	21	能
对照例 D	4.0	4.3	2.8	63	4	21	不能
2	5	5	4.8	58	3	24	
3	7	6	6	62	4	29	
4	10	6.3	3.5	65	6	32	
5	10	6	4.3	68	6	33	
6	5	2.5	2	64	3	19	
7	10	7	6	64	6	35	
8	6	5.5	5.5	58	5	28	
9	9	5.3	5	67	6	32	
10	9	6	5	67	6	33	
11	6	4.5	3.8	63	5	26	
对照例 E	9	5.5	4	72	5	31	能
12	9	5.5	4.8	65	6	32	
13	10	6.3	6	67	6	35	
14	9	5.3	5	67	6	32	
15	10	6	5.5	67	6	34	
16	8	4.5	4.3	64	5	28	
17	8	4.3	3.8	66	5	28	
18	10	6	5.8	65	6	34	

*表示实施例能否如上述实施例 19 的制备中一样通过加入腐蚀抑制剂和推进剂而掺合成气溶胶。

表 5(对比数据-织物 B)

实施例	防水性	防油性	磨损防油性	喷涂等级	湿透	复合物	气溶胶稳定性*
1	9.3±1.0	5.8±0.8	5.5±0.9	65±5	6.0±0.0	33±3	能
对照例 A	9.6±1.1	6.0±0.0	5.1±1.0	64±4	5.7±0.9	32±2	不能
对照例 B	5.0±0.0	5.3±0.5	5.3±1.2	54±8	3.3±1.2	24±2	能
对照例 C	5.0±0.0	4.0±0.0	4.0±0.0	63±1	3.5±1.4	23±2	能
对照例 D	10±0.0	5.0±0.0	4.1±0.4	63±0	5.5±1.4	31±1	不能
2	7	5	5	62	4	27	
3	9	5.8	6	63	5	32	
4	10	6.3	5.8	65	6	35	
5	10	6	5.3	65	6	34	
6	10	5	4.8	65	6	32	
7	10	6.3	6	65	6	35	
8	9	5	5.3	63	6	32	
9	9	5.3	5	65	6	32	
10	10	6	6	64	6	34	
11	6	3.8	3.5	64	5.5	25	
对照例 E	10	6	5	75	6	35	能
12	10	6.3	6	63	6	35	
13	10	6	5.8	64	6	34	
14	9	6	5	66	6	33	
15	10	6	6	65	6	35	
16	10	6	5.8	64	6	34	
17	10	6	5.8	64	6	34	
18	10	6	5.8	64	6	34	

*表示实施例能否如上述实施例 19 的制备中一样通过加入腐蚀抑制剂和推进剂而掺合成气溶胶。

上面的数据说明本发明的组合物与对照例的组合物相比具有优越的保护性能。例如表 4 表明本发明的组合物包含了比对照例的组合物更宽范围的保护性能。同样，气溶胶稳定性对于本发明的组合物是典型的。

5 例如，表 4 中所列的关于经实施例 1 的组合物处理的织物的数据显示出具有比用对照例 A 的组合物处理的织物更好的磨损防油性。同样，实施例 1 的组合物具有对照例 A 的组合物所不具有的气溶胶稳定性。对照例 B-D 的数据显示出比本发明的实施例 1 的组合物在几乎所有的测试中明显更差的性能。经将实施例 1 的数据与实施例 2-7 的数据比较可见，本发明组合物的排斥性能受相对重量比以及在组合物中固体组分的百分比的影响。实施例 8-11 代表本发明的由
10 与实施例 1 的配比中所用的单体不同的单体制备的组合物。

对照例 E 表示以溶剂为基的配方。该数据表明本发明的组合物具有至少与该以溶剂为基的配方同样有效的防油性和防水性(例如比较对照例与实施例 1)。实施例 12-18 表明本发明组合物(包括各种组分的变化)的效力，与上述说明
15 一致。

实施例 19 和对照例 E 和 F

收集了实施例 19 和对照例 E 和 F 的气溶胶制剂的对比测试数据。收集了织物 A、B、C、D 和 E 的数据并列于下面的表 6 中。

表 6

实施例	防水性	防油性	磨损防油性	喷涂等级	湿透	复合物
织物 A						
19	10	6	6	65	5	34
对照例 F	7	6	5	50	3	26
对照例 E	9	5.5	4	72	5	31
织物 B						
19	10	6	6	68	6	35
对照例 F	9	6	6	68	5	33
对照例 E	10	6	5	75	6	35
织物 C						
19	10	6.5	5.5	80	6	36
对照例 F	10	6.5	5.8	75	6	36
对照例 E	10	5	5	80	6	34
织物 D						
19	6	5.5	5.5	70	4	28
对照例 F	4	4.8	4.8	68	4	24
对照例 E	6	1.8	1.8	80	4	22
织物 E						
19	8	5.5	1.5	72	4	26
对照例 F	6	4.5	1.5	70	4	23
对照例 E	9	2	3.3	82	5	28

5 上面的数据表明当与对照例 F 的以水为基的气溶胶配方相比较时，本
发明实施例 19 的组合物具有更优越的保护能力，尤其对于织物 A、D 和 E，
如在综合比分中所反映的。实施例 19 的水基气溶胶具有至少与对照例 E 的以溶
剂为基的组合物可相比的综合性能，对于织物 D 而言具有较对照例 E 提高的性
能。

10 虽然在此较详细地叙述了本发明的较好实例，但所叙述的实例只是说
明性的，并不意味着任何限定。本领域的技术人员自应明白，对于所述的实例
可以进行各种变化和改进而脱离由下面的权利要求书所限定的本发明的精神
和范围。

15