



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92112994.7

[51] Int.Cl⁵

C09K 3/18

[43] 公开日 1993年5月19日

[22] 申请日 92.11.12

[30] 优先权

[32] 91.11.12 [33] US [31] 791480

[71] 申请人 明尼苏达州采矿制造公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 D·M·克派斯

R·J·格兰特

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 董嘉扬

说明书页数: 44 附图页数:

[54] 发明名称 氟代脂肪族二羧酸衍生物及其应用

[57] 摘要

本发明涉及含氟化合物组合物, 它们的制备, 以及它们用作拒水剂与拒油剂, 也涉及用它们处理过的基材。该含氟化合物组合物由含氟化合物和/或聚合物的混合物构成, 每个组分含有至少两个氟代脂肪族基团和一个较大的烃类成分, 例如由二羧酸衍生的成分, 所述的聚合物含有至少一个氟代脂肪族基团和多个所述的烃类成分。

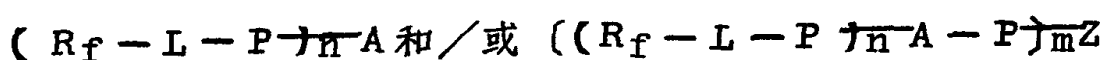
<23>

权 利 要 求 书

1. 含氟化合物组合物，其中含有通常为固体的化合物和/或聚合物的混合物，每种所述的化合物含有至少两个氟代脂肪族基团和一个较大的烃类成分，每种所述的聚合物含有至少一个氟代脂肪族基团和多个所述的烃类成分。

2. 根据权利要求1所述的含氟化合物组合物，其中所述的混合物由所述的化合物构成，该化合物为二聚酸和/或三聚酸的氟代脂肪族酯类。

3. 含氟化合物组合物，其中由下式含氟化合物的混合物所构成，



其中

R_f 代表含至少3个全氟化的碳原子的氟代脂肪族基团；

L 代表共价键、杂原子或有机成分；

A 代表含至少30至170个碳原子的脂肪族成分；

P 代表悬链的，二价的，含杂原子的羰基成分；

Z 代表一价或多价的烃类或碳氟化合物成分；

n 代表约2至10之间的一个整数；

n' 代表约1至10之间的一个整数；

m 代表约1至5之间的一个整数。

4. 根据权利要求3所述的含氟化合物组合物，其中的A含有51或34个碳原子。

5. 根据权利要求3所述的含氟化合物组合物, 其中的n为3。

6. 根据权利要求3所述的含氟化合物组合物, 其中的P为羰基氧、亚甲酰氨基、氨基甲酸基、硫代羰基、亚脲基或

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{N}-\text{H} \end{array} - \text{T} - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{N}-\text{H}-\text{C}- \end{array}$$
基团, 其中的T代表脂族、芳香族或环脂族基团。

7. 根据权利要求3所述的含氟化合物组合物, 其中的脂肪族成分A来自用不饱和脂肪酸制得的聚合脂肪酸, 所说的不饱和脂肪酸选自下列一组酸类: 棕榈油酸、亚油酸、亚麻酸、油酸、蓖麻油酸、顺式9-二十碳烯酸、芥酸、或它们的混合物。

8. 用权利要求1所述的含氟化合物组合物处理过其表面的基材所构成的制品, 这种处理使基材具有拒水和拒油性, 其中所说的基材为纺织物、纸张、地毯、皮革或石料。

9. 制备权利要求1所述的含氟化合物组合物的方法, 该方法包括用二聚酸与氟代脂肪醇或其衍生物反应, 或者用二聚二胺与氟代脂肪族羧酸或氟代脂肪醇衍生物反应, 还可以在上述反应中任选地包括聚异氰酸酯、聚胺或多元醇。

氟代脂肪族二聚酸衍生物
及其应用

本发明涉及由氟代脂肪族二聚酸衍生物构成的含氟化合物组合物，它们的制备方法，它们用作皮革、纺织品及纸张等基材处理中的拒水剂和拒油剂，也涉及所得到的经过处理的基材本身。

通常要对皮革、纺织品和其它基材的表面进行处理以使其具有附加的所要求的特性，例如拒油性和拒水性以及耐干性污垢性或耐油质污垢性。为这类处理曾提出过很多种含氟化合物组合物，有些在工业上用于这一目的，例如以商品名为“Scotchgard”出售的那些组合物。各种专利和出版物披露了很多种用于不同用途的这类组合物，例如，美国专利第3,462,296号(Raynolds等人)，第3,484,281号(Guenthner等人)，第3,816,167号(Schultz等人)，第3,944,527号(McCown)，第4,024,178号(Landucci)，第4,190,545号(Marshall等人)，第4,215,205号(Landucci)，和第4,426,476号(Chang)，日本公布的专利申请(Kokai)第81-49081号，和R. E. Banks编的《有机氟化合物及其工业应用》一书中的226至230页(英国西苏萨克斯的Ellis Harwood公司于1979年出版)。

还有许多专利披露了处理地毯用的组合物，其中特意含有各种含氟化合物，例如美国专利第3, 923, 715号(Dettre等人)，第4, 043, 964号(Sherman等人)，第4, 107, 055号(Sukornick等人)，第4, 264, 484号(Patel)，Re 30, 337号(Loudas)，第4, 388, 372号(Champaneria)和第4, 325, 857号(Champaneria)。还有很多专利和出版物介绍了含氟化合物组合物用于皮革，例如美国专利第4, 920, 190号(Lina等人)，第4, 782, 175号(Wehowsky等人)，第4, 778, 915号(Lina等人)，第4, 539, 006号(Langford)，第3, 923, 715号(Dettre等人)，第4, 709, 074号(Bathelt等人)和L. Schlosser的文章“有机氟化合物的特性及其在皮革业中的应用”(发表在杂志DAS LEDER, 41卷, 1990年8月一期的149页至153页上)。

美国专利第3, 923, 715号(Dettre等人)介绍了一种含至少5%(重量)的全氟烷基酯的水相分散液，这种全氟烷基酯是由氟化的醇与含3至30个碳原子的单羧酸或多羧酸制得的。这种分散液用于纺织品纤维以确保其耐干性污垢性和防火蔓延的特性。

美国专利第4, 426, 476号(Chang等人)涉及一种纺织品处理用的组合物，其中含有不溶于水的氟代脂肪族基团和脂肪族含氟的酯以及不溶于水的含氟代脂肪族基团的聚合物。所说的酯是由氟代脂肪族含氟的醇与单羧酸或多羧酸反应而制备的。所说的单羧酸或多羧酸包括含碳原子数可达18的酸类，如癸酸，三癸二酸，亚油酸。

美国专利第 4, 539, 006 号 (Langford) 涉及用于处理皮革、纺织品及纤维材料使其具有拒水性和拒油性的组合物。该组合物包含一种含氟化合物, 它带有氟代脂肪族成分、脂肪族成分以及把氟代脂肪族成分与脂肪族成分连在一起的有机基团。这种组合物可特别地用氟代脂肪族醇与脂肪酸反应而制备。适用的酸类中含 5 至 36 个碳原子。脂肪酸的代表性例子有亚麻仁脂肪酸、亚麻酸、油硬脂酸、蓖麻油酸、油酸、亚油酸, 山梨酸和二聚酸。所述的脂肪酸中至少含 1 至 3 个未饱和位置, 如果有更多的话也可以。在此专利实施例 11 中, 以二聚酸 0.5 当量与醇 0.25 当量的比例使二聚酸与全氟代脂肪族醇反应 (因而该酸未完全酯化)。

虽然上述含氟化合物组合物在不同程度上可用于处理纺织品、地毯、皮革以及纸张一类的多种基材, 且其中不少已是工业产品, 但其中有些在被处理基材受磨损的正常使用条件下并不很有效, 有的给处理后基材提供的拒油或拒水性不够, 还有的为了使处理后的基材达到足够的拒油或拒水性而需较高的使用处理率 (因而在经济上不利)。有些氟化合物组合物对被处理基材的外观与感觉或“手感”有不良影响。

本发明的一个方面是提供由通常呈固态的含氟化合物和/或聚合物构成的混合物, 每种化合物至少有 2 个氟代脂肪族基团和 1 个较大的 (至少含 30 个碳原子) 烃或脂肪族成分, 聚合物至少有 1 个氟代脂肪族基团和多个较大的烃成分。所述的每一个氟代脂肪族基团由有机成分结合, 连接或键合到这种烃类成分上。较好的含氟化合物组合物包含二聚酸的氟代脂肪族酯的混合物。

除非本文中另有说明, 这里所用的“二聚酸”一词是指其通常用

于表示较高分子量的聚合脂肪酸产物，其中包括由不同比例的多种较大的或较高分子量的取代环己烯羧酸，主要是含 3 6 个碳原子的二元酸（二聚酸）及含 5 4 个碳原子的三元酸（三聚酸）所构成的混合物——参见 Edward C. Leonard 的书《二聚酸》中第 1, 4, 5 页（田纳西州孟菲斯的 Humko Sheffield Chemical 公司 1975 年出版）以及 Kirk - Othmer 编的“化工百科全书”第 3 版，第 7 卷 768 至 770 页（John Wiley & Sons 公司 1979 年出版）。

本发明中的含氟化合物组合物具有较低的酸值或酸数（可用 A O C S T e 1 A - 6 4 所述方法测定），例如小于约 10 或 20，甚至基本上等于零。因此在较好的由二聚酸的氟代脂肪族二酯和/或三酯的混合物所构成的氟化合物组合物情况下，这类酸基本上完全酯化，所得酯类没有羧基，是中性或基本上中性的，与半酯相比，后者由于有未酯化的羧基官能团存在而呈酸性。

本发明的另一个方面是提供通过使二聚酸与氟代脂肪族醇或其衍生物反应，或者通过使二聚二胺与氟代脂肪族羧酸或氟代脂肪族醇衍生物反应而制备所说的含氟化合物组合物的方法。在某些这类制备方法中还包括第三种反应物，即聚异氰酸酯、聚胺或多元醇，所得反应产物包括含多个氟代脂肪族基团和多个较大的烃成分的聚合物。举例说，较好的含氟化合物组合物可以用氟代脂肪醇（例如 N-烷基全氟烷基亚磺酰氨基烷基醇，有时称作 N-链烷醇全氟链烷磺酰胺，如 $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$ ）使二聚酸（例如以商品名“Pripol”出售的二聚酸，其中含约 25% 至 98%（重量）的二聚酸，其余部分为三聚酸）完全酯化而制备。

在本发明的又一个方面中，利用所述的含氟化合物组合物使各种基材具有所需的综合表面性质，这类基材中有纤维基材，如纺织品、地毯、纸张及皮革，以及含硅基材，如陶瓷瓦、混凝土、石料和砖石料。所说的表面性质包括高度拒油和拒水性，以及处理后的基材受到磨损时仍能保持这种拒油和拒水性，而这种磨损情况在所述基材正常使用时会经常遇到。要获得这些性质可以使基材表面与含氟化合物组合物以较低的使用处理率接触，该含氟化合物组合物对被处理基材的外观及感觉或“手感”的不良影响极小（如果有的话）。根据本发明所述的含氟化合物组合物可以以含氟化合物（或氟代脂肪族烃）和/或聚合物的水相分散液或乳化液，或者它们在有机溶剂中的溶液的形式用作液体处理介质。从环境保护观点来看以水相分散液较好。含氟化合物组合物施用到基材上去的方式可以是将该组合物喷洒、轧染、辊涂、涂刷或尽染到基材上，然后将处理过的基材干燥。

在本发明的一类含氟化合物组合物是那些其中包含由以下化学式表示的氟代脂肪族烃化合物的混合物的组合物。

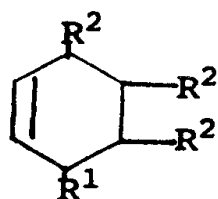


其中：R_f为氟代脂肪族基团，如C₈F₁₇-；

L为链接基，如-SO₂N(CH₃)CH₂CH₂-或-CH₂CH₂-；

P为悬链的二价含杂原子的羰基成分，宜为-C(O)O-；

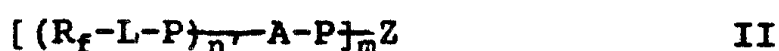
A为上述的较大的烃成分，如二价脂族取代的以环己烯为基的成分：



其中 R^1 和一个 R^2 为烷基如 $-(CH_2)_n-CH_3$,
 另外两个 R^2 为亚烷基如 $-(CH_2)_n-$ 或者链烯基如
 $-CH=CH(CH_2)_n-$ 或 $-$;

n 为 2 至 10 的平均数, 以 2 或 3 较好。

本发明的另一类氟代脂肪族组合物是那些含有由以下化学式表示的氟代脂肪族烃类物质(如聚合物)的混合物的组合物:



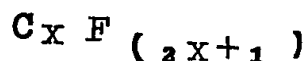
其中: R_f , L , P 和 A 均如化学式 I 中的定义;

Z 为烃或碳氟化合物类型的一价或多价基团, 例如醇类(如 2-乙基己醇或乙二醇)去掉羟基以后所剩下的残余基, 或者胺类(如丁胺或乙二胺)去掉氨基后的残余基;

n 为 1 至 10 的平均数;

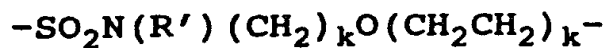
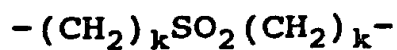
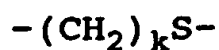
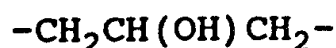
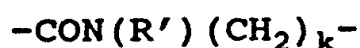
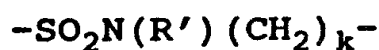
m 为 1 至 5 之间的整数。

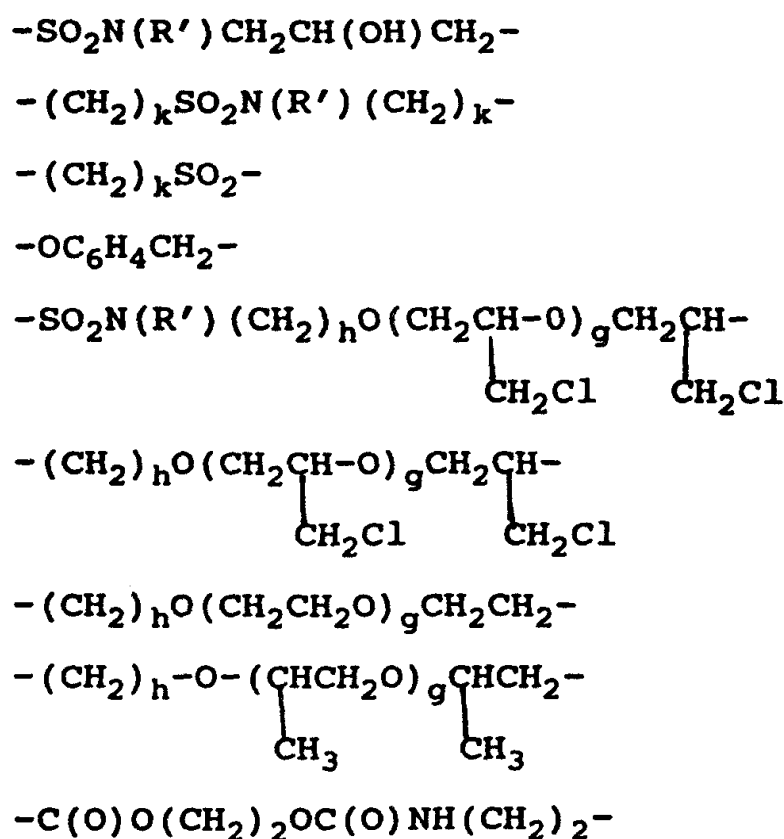
在本发明中, 氟代脂肪族基团(如化学式 I 和 II 中的 R_f) 是稳定、惰性、非极性的, 最好是饱和的一价成分; 它既疏油又疏水, 宜含至少约 3 个碳原子, 含 3 至约 20 个碳原子更好, 最好含约 6 至约 12 个碳原子; 可以是直链、支链、环形基团或三者的结合; 并不含可聚合的烯炔不饱和成分较好; 还可以优选地含有一个或多个悬链的杂原子如氧、二价或六价硫以及氮。每个氟代脂肪族基团宜含约 40% 至约 78% (重量) 的氟, 含约 50% 至约 78% (重量) 的氟更好。该氟代脂肪族基团的末端部分宜为全氟化的端基。这种端基宜含至少 7 个氟原子, 如 CF_3 , CF_2 , CF_2- , $(CF_3)_2CF-$, $-CF_2$, SF_6 或类似的端基。全氟化的脂肪族基团, 例如化学式为



(其中 x 为 6 至 12) 的基团, 是氟代脂肪族基团的最适合的实用形式。

化学式 I 和 II 中的链接基 L 可以是共价键、杂原子 (如氧或硫) 或有机成分。该链接有机成分可含 1 至约 20 个碳原子, 也可任选地含有带有氧、氮或硫的基团或者它们的结合, 以不含活性氢原子为好。L 链接结构的例子有直链、支链, 或环状亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、氧、硫、磺酰基、亚磺酰基、亚氨基、亚磺酰氨基、亚甲酰氨基、羰基氧、亚氨基酯基 ($-NHCOO-$)、亚胺基, 以及它们的结合 (亚磺酰氨基亚烷基)。较适用的链接基团 L 可根据易于制备、商品有售等原则进行选择。下面是一份适用的有机基团 L 的代表性清单。在该清单中每个 k 分别为 1 到约 20 之间的整数, g 为 0 到约 10 之间的整数, h 为 1 到约 20 之间的整数, R' 为氢、苯基或含 1 至约 4 个碳原子的烷基 (宜为甲基), R'' 为含 1 至约 20 个碳原子的烷基。





L 宜为亚烷基、亚磺酰氨基或亚磺酰氨基亚烷基。

前面提到的较大的烃类成分（如化学式 I 和 II 中的 A）是最好含有至少 30 个碳原子的基团。该基团中的碳链可是直链、支链或环状。该基团至少为二价，以三价较好，最好是聚合脂肪酸中不含羧基的烃部分，

即为二聚酸和三聚酸以及它们的变化形式，如它们的胺类同系物。这类二聚酸例如在 Edward C.

Leonard 编的《二聚酸》一书第 1 至 17 页中就有介绍（田纳西州

孟菲斯市 Humko Sheffield Chemical 公司 1975 年出版）。

在本发明较好的一种实施方案中，所述较大的烃类成分带有

30至170个碳原子，包含6环碳原子的单环脂族成分或10环碳原子的双环脂族成分，成分A宜含34至51个碳原子。

有机链接基团P可以具有多种结构形式，但若组合物拟用于提供拒斥性，则P和L一样宜不含带有特定亲水基团的成分，如酸性官能基团及其盐类（例如 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{COONa}$ ，聚氧乙烯基，聚乙烯亚胺和脂族羟基基团），这些基团成分会干扰根据本发明所述的含氟化合物组合物使被处理基材具有所需的拒油及拒水性的能力。考虑到链接基团的上述功能及制约，P可以包含这类代表性成分，如脂族成分（例如 $-\text{CH}_2-$ ， $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ， $-\text{CH}=\text{CH}-$ ，和亚环己基），芳香族成分（例如亚苯基），以及它们的结合形式（例如亚甲基二亚苯基和甲代亚苯基。P宜选自含杂原子的成分，例如，羰

基氧（ $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{O}-$ ），亚甲酰氨基（ $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{NH}-$ ），氨基甲酸根

（ $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{O}}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{NH}-$ ），硫代羰基（ $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{S}-$ ），亚脲基（ $-\text{NHCNH}-$ ），

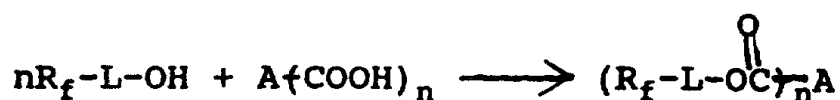
和 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{O}}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{NH}-\text{T}-\text{NHCNH}-$ ，其中的T代表二异氰酸酯的残余基，它可以是（1）脂肪族或环脂族基团，例如三甲基六亚甲基二异氰酸酯的残余基或者亚甲基双（4-环己基异氰酸酯）的残余基，或（2）芳香族基团，例如甲苯二异氰酸酯的残余基。这里所用的“二异氰酸酯的残余基”一词是指二异氰酸酯去掉它的 $-\text{NCO}$ 成分。但是应该指出，对于适用于本发明的某种特定的含氟化合物组合物来说，它的基团P的选择取决于这种组合物是否容易制备以及它所必需的前置原料是否能够得到。

成分 Z 为一价或多价基团，可以是烃或碳氟化合物类型，例如饱和脂肪族基团或氟代脂肪族基团（如含碳原子不超过 18 个的上述的 R_f 或 R_f-L ）。Z 的代表性例子为 2-乙基己醇，硬脂酰醇、乙二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、丁胺、硬脂酰胺、乙二胺、N, N-一双(2-羟乙基)全氟辛基磺酰胺等的烃类或碳氟化合物类残余基，也就是没有羟基或氨基基团的醇或胺。

适用于制备本发明所述的氟代脂肪族烃化合物或聚合物的代表性反应程式包括（但不限于）以下几种。

(1) 用二聚酸使氟代脂肪醇酯化以生成氟代脂肪族烃类酯。

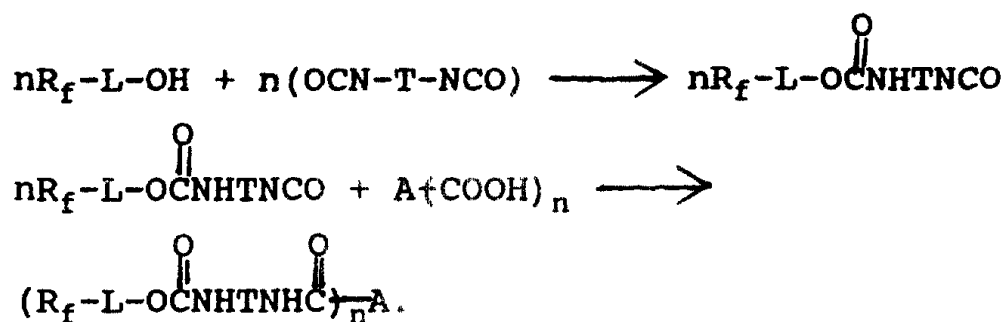
该反应历程如下，其中 n 为 2 至 3。



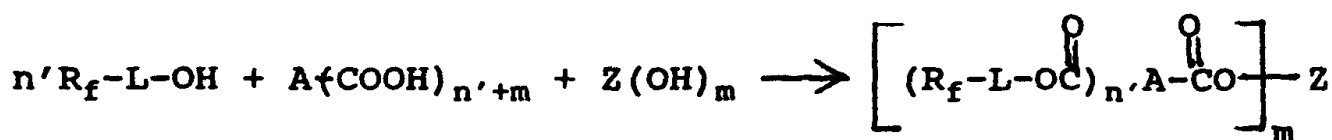
(2) (i) 使氟代脂肪醇与二异氰酸酯反应以生成以氟代脂肪族异氰酸酯终止的氨基酯，

(ii) 使后者与二聚酸反应以生成氟代脂肪族烃氨基酯酰胺 (urethane-amide)。

该制备反应的历程如下，其中 n 为 2 至 3。

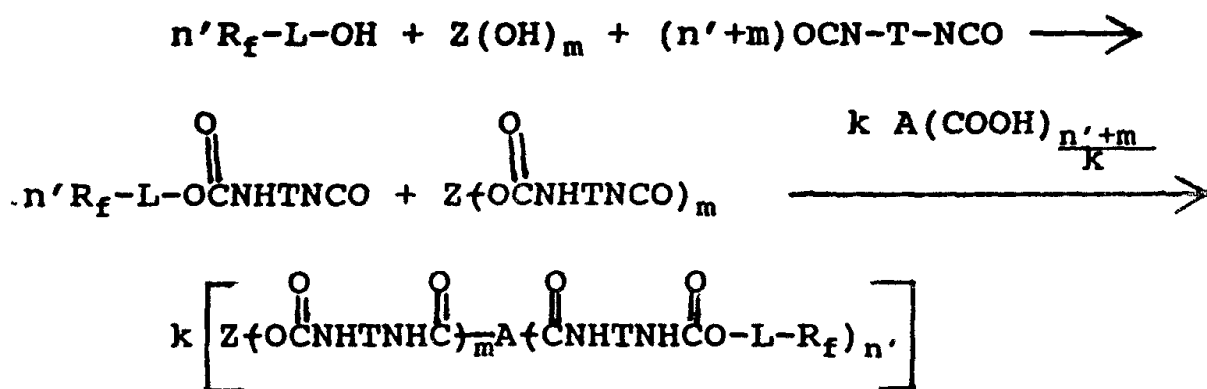


(3) 使氟代脂肪醇与二聚酸及烃类多元醇反应。这一酯化反应的历程如下, 其中 n' 为 1 至 10, m 为 1 至 5。

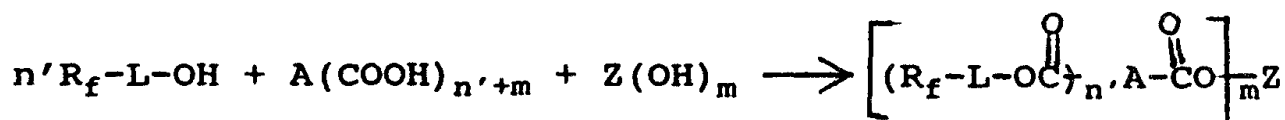


(4) (i) 使氟代脂肪醇及多元醇与二异氰酸酯反应以生成以异氰酸酯终止的氨基酯, (ii) 使后者与二聚酸反应以生成氟代脂肪族烃氨基酯酰胺。

这一制备反应的历程如下, 其中 m 为 1 至 5, n' 为 1 至 10, k 为大约 1 至 5。



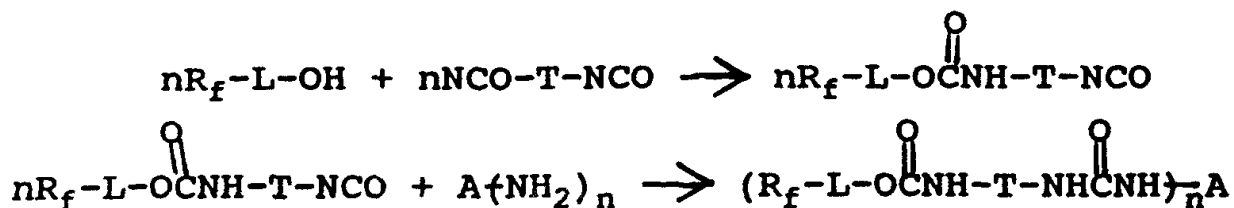
(5) 使氟代脂肪醇与二聚酸及多元氟代脂肪醇反应以生成氟代脂肪族烃的酯。这一反应的历程如下, 其中 n' 为 1 至 10, m 为 1 至 5。



其中的 Z 含有至少一个 R_f 基团。

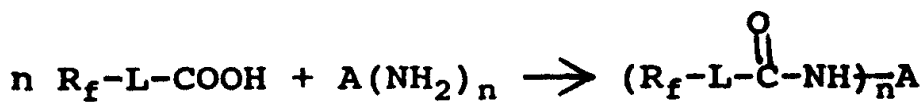
(6) (i) 使氟代脂肪醇与二异氰酸酯反应以生成以氟代脂肪族异氰酸酯终止的氨基酯, (ii) 使后者与二聚酸的伯胺同系物反应以生成氟代脂肪族脘氨基酯脘。

这一反应的历程如下, 其中 n 为 2 至 3。



(7) 使氟代脂肪族酸与二聚酸的伯胺同系物反应以生成氟代脂肪族脘酰胺。

这一反应的历程如下, 其中 n 为 2 至 3。



另外, 在以上反应程式中的氟代脂肪醇也可代以氟代脂肪族胺或氟代脂肪族硫醇, 在适当场合下也可代以氟代脂肪族羧酸。

由于上述反应程式中所示起始物料与中间产物的性质以及反应本身的特点, 本发明的含氟化合物组合物一般为同分异构体和同系物的混合物。氟代脂肪族反应剂与同时参加反应的反应剂通过以下缩合作用而化学结合: 通过羟基与羧基缩合而生成酯链接, 通过氨基与羧基缩合而生成酰胺链接, 通过硫醇基团与羧基缩合而生成硫代羧基链接, 通过羟基与异氰酸根基团缩合而生成氨基酯链接, 通过羧基与异氰酸根基团缩合而生成脘链接。通过硫醇与异氰酸根基团缩合而生成硫脘链接。氟代脂肪族反应剂与共反应剂的这些反应是按非氟代反应

剂常用的方法类似地进行的，例如参见Kirk—Othmer编的《化工百科全书》第3版中所述，详见由John Wiley & Sons公司于1981年出版的该书第4卷，第814至829页“羧酸”一节和第13卷，第789至793页“有机异氰酸酯”一节。

适用于制备本发明所述含氟化合物组合物的单官能团氟代脂肪醇包括美国专利第2,803,656号(Ahlbrecht等人)中所介绍的N-链烷醇全氟烷基磺酰胺，其通式为：

$R_fSO_2N(R)R_1CH_2OH$ ，其中的 R_f 为含4至10个碳原子的全氟烷基(包括全氟环烷基)， R_1 是含1至12个碳原子的亚烷基，R为氢原子或含1至4个碳原子的烷基，以甲基较好。这些单官能醇可以通过卤代醇的乙酸酯与相应的全氟烷基磺酰胺的钠或钾盐反应而制备。

作为示例的氟代脂肪醇包括以下所列：

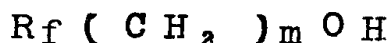
- N-乙基N-(2-羟乙基)全氟辛基磺酰胺，
- N-丙基N-(2-羟乙基)全氟辛基磺酰胺，
- N-乙基N-(2-羟乙基)全氟癸基磺酰胺，
- N-乙基N-(2-羟乙基)全氟十二烷基磺酰胺，
- N-乙基N-(2-羟乙基)全氟环己基乙基磺酰胺，
- N-丙基N-(2-羟乙基)全氟丁基环己基磺酰胺，
- N-乙基N-(2-羟乙基)全氟-4-十二烷基环己基磺酰胺，
- N-乙基N-(2-羟乙基)全氟-2-甲基环己基磺酰胺，
- N-乙基N-(6-羟己基)全氟辛基磺酰胺，
- N-甲基N-(11-羟十一烷基)全氟辛基磺酰胺，
- N-甲基N-(4-羟丁基)全氟丁基磺酰胺，

N-(2-羟乙基)全氟辛基磺酰胺,

N-甲基N-(2-羟乙基)全氟辛基磺酰胺。

还有另外一些可用于制备本发明所述含氟化合物组合物的醇类, 包括化学式为

$C_n F_{2n+1} CH_2 OH$ 的全氟烷基取代的链烷醇, 式中的 n 为 4 至 10 (例如 $C_4 F_9 CH_2 OH$), 这种醇例如在美国专利第 2, 666, 797 号 (Husted 等人) 中作了介绍, 也包括化学式为



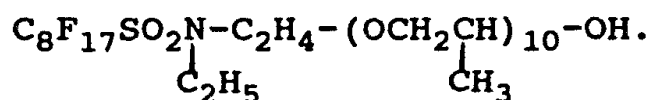
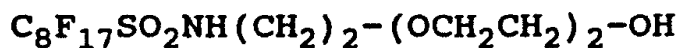
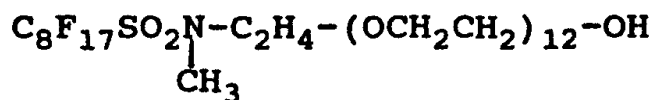
的全氟烷基取代的链烷醇, 式中的 R_f 为含 4 至 10 个碳原子的全氟烷基, m 为 1 至 4 之间的整数 (例如



全氟烷基取代的链烷醇, 例如 n 为 4 至 10, m 为 1 至 4 的

$C_n F_{2n+1} (C_m H_{2m-2})_m OH$ (如 $C_8 F_{17} CH = CH CH_2 OH$) 亦可用于制备本发明所述的含氟化合物组合物。其它可用的单官能醇包括美国专利第 2, 915, 554 号

(Ahlbrecht 等人) 所述的 N-[羟基多(氧亚烷基)]-全氟烷基磺酰胺, 例如



制备本发明所述氟代脂肪族组合物可用的其它醇类有美国专利第 4, 898, 981 号所述的化学式为

$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2-\text{SCH}_2-\text{CH}_2-\text{R}_f)_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 的醇类以及该专利同时提到的一元醇。

制备所述的含氟化合物组合物可用的含羧基的氟代脂肪族反应剂包括美国专利第 2, 809, 990 号 (Brown) 所述的单官能全氟烷基亚磺酰氨基亚烷基羧酸, 其一般化学式为:



其中, R_f 为含 4 至 10 个碳原子的全氟烷基 (包括全氟环烷基),

R 为氢或含 1 至 4 个碳原子的烷基 (以甲基较好),

R_2 为含 1 至 12 个碳原子的亚烷基。

示例性的酸包括以下所列:

N-乙基 N-全氟辛基磺酰氨基乙酸,

N-全氟辛基磺酰氨基乙酸,

N-全氟戊基磺酰氨基乙酸,

N-全氟癸基磺酰氨基乙酸,

3-(全氟辛基亚磺酰氨基)丙酸,

11-(N-甲基 N-全氟辛基亚磺酰氨基)十一烷酸,

11-(N-乙基 N-全氟辛基亚磺酰氨基)十一烷酸,

N-乙基 N-全氟环己基磺酰氨基乙酸,

N-乙基 N-全氟环己基乙基磺酰氨基乙酸,

N-丁基 N-全氟-4-十二烷基环己基磺酰氨基乙酸,

N-乙基 N-全氟-2-甲基环己基磺酰氨基乙酸,

N-己基 N-全氟辛基磺酰氨基乙酸,

N-乙基 N-全氟丁基磺酰氨基乙酸。

还有另外一些含羧基的碳氟化合物反应剂包括美国专利第 2, 951, 051 号 (Tiers) 所述的全氟取代的脂肪族酸, 如 $C_8F_{17}CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$, 5-全氟丁基戊酸, 和 11-全氟辛基十一酸, 还有同样是美国专利第 2, 951, 051 号所述的不饱和全氟烷烃脂肪族酸, 例如 $R_fCH=CH-(CH_2)_7CH_2CO_2H$, 以及美国专利第 4, 898, 981 号所述的化学式为 $R_f(CH_2CH_2S)_2C(CH_3)CH_2CH_2COOH$ 的脂肪族酸。

较大的烃类基团 (如化学式 I 和 II 中的 A) 最好来自聚合的脂肪酸 (或二聚酸)。在本发明实施中可用的聚合的脂肪酸及其同系物含有至少 32 个碳原子。所述的聚合的脂肪酸宜为含 54 个碳原子的三聚酸, 或含 36 个碳原子的二聚酸, 或者含 36 至 54 个碳原子的三聚酸与二聚酸的混合物, 例如有商品供应的聚合脂肪酸, 像

PripolTM (商标名) 1009, PripolTM 1022, PripolTM 1040, PripolTM 1046, PripolTM 1049, UnidymeTM 14, UnidymeTM 18, UnidymeTM 22, UnidymeTM 24, UnidymeTM 60, HystreneTM 3695, HystreneTM 3680, HystreneTM 3675, HystreneTM 3676C, 和 HystreneTM 5460, 还有聚合脂肪酸的伯胺同系物, 例如可按以下牌号购得的 KemamineTM DP-3695 和 KemamineTM DP-3680, 以及它们的衍生物, 如二聚酸二异氰酸酯。聚合脂肪酸可用含至少 16 个碳原子的脂肪酸制备, 例如棕榈油酸、亚油酸、亚麻酸、油酸、蓖麻油酸、顺式 9-二十碳烯酸、

芥酸，或它们的混合物。

适用于制备本发明所述含氟化合物组合物的二异氰酸酯可选自芳香族、脂肪族和环脂族二异氰酸酯。二异氰酸酯的代表性例子有三甲基六亚甲基二异氰酸酯、亚甲基一双(4-环己基异氰酸酯)和甲苯二异氰酸酯。

适用于溶解氟代脂肪族烃化合物和聚合物的溶剂有氯代烃、异链烷烃、醇类(如异丙醇)、酯类、酮类(如甲基异丁基酮)，和它们的混合物。通常，该溶剂溶液中会含有0.1%至10%(重量)，甚至高达50%(重量)的非挥发性固体。

宜用氟代脂肪族烃化合物和聚合物的水相分散液来处理基材。通常它们是用水稀释到非挥发性固体含量为0.1%至30%(重量)的浓缩液，固体含量宜为1%至10%(重量)。

根据本发明用于某种基材的含氟化合物组合物用量是这样选择的，即能使基材表面具有足够高的或所要求的拒水及拒油性，所述的用量一般是使被处理基材上含氟量为0.01%至5%(重量)，以0.05%至2%(重量)较好。足以达到所需的拒斥性的上述用量可以用经验方法测定，必需或希望时可以增加之。

为了制备该水相分散液，在较大能量供给下，将活性氟代脂肪族烃产物以及阳离子或阴离子(如果适宜的话也包括非离子)分散剂和/或乳化剂或表面活性剂，如果适宜的话还有其它助剂和溶剂，一起在水中剧烈分散。为便于制备分散液，氟代脂肪族烃产物可以先溶解在溶剂或溶剂混合物中，分散过程宜分两步进行，先进行预分散，接着是细分散。预分散也可以利用较高的剪切力进行，例如使用高速搅拌器(例如UltraturaxTM型分散机)，这样得到的预分散液再

譬如接着进行超声处理或在高压均化器中处理。经此处理后分散液中的颗粒大小一般等于或小于1微米的比例超过80%，比例超过95%较好。一般来说，作为浓缩液的水相分散液中含有约5%至50%（重量）的活性组成（氟代脂肪族烃产物），约0.5%至15%（重量）的一种或多种分散剂和/或乳化剂，大约0%至30%（重量）的溶剂或溶剂混合物，其余为水。蒸馏除去溶剂可以制得无溶剂的分散液。

不溶于水的溶剂与可溶于水的溶剂的混合物可以用作溶剂以制备分散液，大多数场合下不溶于水的溶剂的量要大于可溶于水的溶剂的量。可溶于水的适宜溶剂的例子有一元或二元醇、低级酮、聚乙二醇酯和聚乙二醇醚，或者这些溶剂的混合物。不溶于水的溶剂的例子有酯类，醚类和高级酮。需要的话，可在以后除去低沸点的溶剂成分，例如通过蒸馏。较好的不溶于水的溶剂为酯或酮，例如乙酸乙酯、乙酸丁酯和甲基乙基酮。

为了处理某些基材，宜在本发明的含氟化合物组合物（如上述分散液）中加入一种或几种其它物质（如含氟化合物或硅氧烷）以增加其拒斥性质和耐久性，并协助将含氟化合物组合物施用到待处理的基材上去。另外，还可以在本发明的含氟化合物组合物中加入各种配料以达到一些特殊的性能，例如烃类补充剂加入后可改善耐污性或拒水性。在处理纺织品基材（如衣料织物）时，在含氟化合物组合物中除了这里所述的氟代脂肪族烃化合物或聚合物（如后文实施例1所述）之外，还可以加入已知的拒油拒水含氟化合物，例如氟代脂肪族碳化二亚胺和含氟代脂肪族基团的聚合物的共混物（如美国专利第4, 215, 205号所述的全氟烷烃亚磺酰氨基链烷醇的丙烯酸酯和甲

基丙烯酸酯的共聚物)。这类其它含氟化合物中有商品供应的例子是以商标名“Scotchgard”销售的。

在下面的非限制性实施例用以说明本发明的目标和优点，其中除非另有指明，用量份数和百分比均指重量。本发明的含氟化合物组合物用于各种基材的有关实施例中，采用下列测试方法进行评价。

喷淋值

被处理基材的喷淋值(SR)是一个表示已处理的基材对于冲刷在已处理基材上的水(例如衣服在暴雨中遇到的情况)的动态拒斥性的数值。此值用美国纺织化学家和染色家协会(AATCC)1977年技术手册和年鉴中发表的第22号标准测试方法测定，用被测基材的“喷淋值”表示。将水喷淋到基材上测得喷淋值，用0至100的标度进行衡量，100为最高可能值。一般来说，喷淋值为70或更高一些较为合适。

拒油性

经处理基材的拒油性(OR)是用美国纺织化学家和染色家协会(AATCC)的118-1983号标准测试方法测定的。这项测试基于已处理基材对于不同表面张力的油类的渗透阻力。只能阻挡NujolTM矿物油(测试用油中渗透性最小的)的已处理基材其值为1，而能阻挡庚烷(测试用油中渗透性最大的)的已处理基材的值为8。其余中间值是用其它纯油类或油类混合物确定的，如下面的表所示。

测试标准液

AATCC 拒油性值	组 成
1	Nujol™ 矿物油
2	65:35 (体积比) Nujol™ : 十六烷, 70°F (21°C)
3	正十六烷
4	正十四烷
5	正十二烷
6	正癸烷
7	正辛烷
8	正庚烷

评定的拒油性相当于在 30 秒钟接触时间后不能渗透或湿润被测基材的渗透性最高的油（或油类混合物）。数值越高表示拒油性越好。一般来说，希望拒油性为 3 或更高一些。

拒水性

已处理基材的拒水性 (WR) 用水—异丙醇试验液进行测量，并用已处理基材的“WR”值表示。只能被 100% 水—0% 异丙醇液体（试验液中渗透性最小的）渗透或只能耐这种液体渗透的已处理基材其值为零，能耐 0% 水—100% 异丙醇试验液渗透（试验用混合物中渗透性最大的）的已处理基材的值为 10。用其它水—异丙醇试验液确定其它中间值。这些试验液中水和异丙醇的百分比含量均为 10 的倍数。拒水性值相当于接触 15 秒钟后不能渗透或浸润该基材表面的渗透性最大的那一种试验液。一般来说，希望拒水性值等于 3

或更高一些。

Bundesmann “防雨性”

在 Bundesmann 测试方法 (D I N 5 3 8 8 8) 中, 织物试样受模拟的雨淋作用, 就像样品在雨中移动。在整个试验过程中擦拭样品的背面。这项测试是要模拟织物在雨中的实际使用情况。进行下列测量评级:

——渗透经过织物的水量;

——表面外观: 最好等级为 5 (表面上没有水留下), 最差等级为 1 (表面完全浸湿)。

Bally 渗透仪

为了测试鞋子的皮革、鞋帮的拒水性, 采用一台 5 0 2 3 型 Bally 渗透仪 (皮鞋鞋帮皮革用的标准动态试验机)。在此项试验中, 试样由试验机进行交替的皱折和伸展就像实际使用中的鞋帮皮革, 与此同时皮革一侧与水接触。在此项试验中所测量的数值为:

1. 水从已处理皮革试样的一侧最先渗透到另一侧的时间 (对于未经处理的皮革来说, 这一时间一般为不到 1 5 分钟);
2. 在试验过程中试样因吸收水而增加的重量百分数 (对于未经处理的皮革来说, 上述增重一般为 1 小时后达到 1 0 0 % 以上)。

磨损后的拒油和拒水性

磨损后的经处理基材的拒斥性用 5 厘米 × 1 2 . 5 厘米已处理基材的试样进行测量, 该基材用砂纸 (W E T O R D R Y - T R I - M - I T E 6 0 0 c 号) 在一台 A A T C C 磨擦脱色耐磨试验仪 (C M - 1 型) 上 5 秒钟时间内来回磨擦 1 0 次。对磨损后的试样进行前面所述的 O R 和 W R 拒斥性试验, 将所得拒斥性值记为磨损后拒油性 (A O R)

和磨损后拒水性 (A W R) 值。

静态吸油量

静态吸油量试验设计用于测量经过转鼓鞣制的皮革在静态条件下耐吸油的程度。称重尺寸为 50 毫米 × 50 毫米的试样，将其垂直置于放有 Nujol™ 矿物油的烧杯中，让试样上部边缘在油面以下 6 毫米处。经 10 分钟浸没期后，取出试样，用吸收纸轻轻吸去表面上的油，再次称重。结果用以下公式计算并记作吸油百分率：

$$\left(\frac{W_2 - W_1}{W_1} \right) \times 100 = \%$$

其中 W 1 为试样原来重量，W 2 为浸渍后试样的重量。

实施例 1

如下制备本发明的由氟代脂肪族烃类酯混合物的水相分散液构成的含氟化合物组合物。

往装有机机械搅拌器，带 Dean - Stark 水阱的回流冷凝器、温度控制器及加热罩的 2 升三颈圆底烧瓶中加入 500 克 (0.90 摩尔) N - 甲基 - 全氟辛基亚磺酰氨基乙醇、250 克 Pripol™ 1040 聚合脂肪酸 (0.90 当量酸，含约 25% 二聚酸和 75% 三聚酸)、150 克二甲苯和 30 克 Amberlyst™ 15 阳离子交换树脂。所得的混合物在氮气气氛中 144 °C 下搅拌、回流约 16 小时以完成酯化反应，反应情况由作为副产物放出的水量指示。减压蒸馏除去二甲苯，温热的液态的氟代脂肪族烃类酯产物经过滤以去除离子交换树脂。在室温下产物为琥珀色固体。红外光谱和气相色谱证实

其酯类结构，而且氟代脂肪醇确已完全酯化，因此确定该产物具有前述化学式 I 中所示的结构。该产物的第一种分散液按以下操作制备。

40 克氟代脂肪族烃类酯产品溶于 60 克乙酸乙酯及 2 克 Sarcosyl™ O 乳化剂中。所得溶液加热至 60 °C。另外将 79 克去离子水与 13.3 克乙二醇及 0.75 克 NH₄OH (32%) 混和，所得混合物也加热至 60 °C。然后将温热的酯溶液在剧烈搅拌下倒入温热的水溶液中以生成预分散液。然后用超声波处理预分散液 6 分钟，生成稳定分散液。真空汽提去除乙酸乙酯。所得的无乙酸乙酯的分散液经孔径为 25 微米的过滤袋过滤。得到稳定的、乳白色的、阴离子型含氟化合物水相分散液（含活性物质，即中性氟代脂肪族烃类酯，30%）。（上述氟代脂肪族烃类酯产物的第二种分散液按下面的实施例 14 中所述的分散操作步骤制备）。

实施例 2 至 10

按照实施例 1 中的一般操作步骤，按化学计量比用下面所列的含氟醇及聚合脂肪酸前体，制备得到 9 种含氟化合物组合物，每种组合物由前面所述的化学式 I 所示的氟代脂肪族烃类酯混合物的分散液构成。

实施例	含氟醇	聚合酸
2	$C_8F_{17}SO_2N(CH_2CH_3)CH_2CH_2OH$	Pripol™ 1040
3	$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2Cl$	Pripol™ 1040
4	$C_8F_{17}CH_2CH_2OH$	Pripol™ 1040
5	$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$	Pripol™ 1009 (98% 二聚酸)
6	$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$	Pripol™ 1022 (75% 二聚酸 , 22% 三聚酸)
7	$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$	Pripol™ 1046 (60% 三聚酸 , 40%
8	$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$	Hystrene™ 5460 (60% 三聚酸 , 40% 二聚酸)
9	$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$	Hystrene™ 3675 (16% 三聚酸 , 83% 二聚酸)
10	$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$	Unidyme™ 60 (75% 三聚酸 , 25% 二聚酸)

实施例 1 1

往装有机机械搅拌器、冷凝器、温度计和加热罩的 500 毫升三颈圆底烧瓶中加入 53.0 克 N-甲基全氟辛基亚磺酰氨基乙醇、20.0 克三甲基六亚甲基二异氰酸酯、90 克乙酸乙酯和 0.05 克辛酸亚锡，所得的混合物加热至 75 °C，搅拌 4 小时。向混合物中加入 27.0 克 Pripol™ 1040，所得的混合物在 75 °C 下搅拌过夜。再加入 0.05 克辛酸亚锡，反应继续进行 8 小时。反应混合物的红外光谱表明没有残余的 NCO 吸收带。将反应混合物冷却至室温，加入 50 克乙酸乙酯。得到含有 40% 含氟化合物固体（氟代脂肪族烃氨基酯酰氨基产物，在前述的化学式 II 的范围内）的透明棕色溶液。这一含氟化合物溶液如实施例 1 所述加以分散。

实施例 1 2

往装有机机械搅拌器，带 Dean-Stark 阱的回流冷凝器、温度控制器和加热罩的 250 毫升三颈圆底烧瓶中加入 47.3 克 N-甲基全氟辛基亚磺酰氨基乙醇（0.085 当量醇）、28.3 克 Pripol™ 1040 聚合脂肪酸（0.10 当量酸）、0.675 克三羟甲基丙烷（0.015 当量醇）、3.8 克 Amberlyst™ 15 催化剂和 75 克作溶剂用的二甲苯。所得混合物进行搅拌，在 144 °C 下氮气气氛中回流约 16 小时以完成酯化反应。反应完成情况由作为副产品的水的释放量指示。减压下蒸馏去除二甲苯。温热液体进行过滤以去掉 Amberlyst™ 15。中性氟代脂肪族烃类酯产物经红外光谱和气相色谱分析证实属于前述化学式 II 的范围。该产物随后按实施例 1 所述加以分散。

实施例 1 3

往装有机机械搅拌器，带 Dean-Stark 水阱的回流冷凝器、温度控制器和加热罩的 250 毫升三颈圆底烧瓶中加入 24.9 克化学式为 $C_8F_{17}SO_2N(CH_2CH_2OH)_2$ 的含氟化合物二醇 (0.085 当量醇)、31.5 克 N-甲基全氟辛基亚磺酰氨基乙醇 (0.057 当量醇)、Pripol™ 1009 聚脂肪酸 (0.14 当量酸)、5 克 Amberlyst™ 15 树脂和 100 克二甲苯。所得混合物进行搅拌，在 144 °C 下氮气气氛中回流约 16 小时以完成酯化反应。完成情况由作为副产物释出的水量指示。减压蒸馏去除二甲苯，温热的液体产物过滤去除 Amberlyst™ 15。室温下得到结构属于前述化学式 II 范围的琥珀色固体，即中性氟代脂肪族烃类聚酯产物，该产物如下进行分散。

40 克上述聚酯产物与 1 克 Tween™ 80 非离子表面活性剂溶于 60 克乙酸乙酯中。所得溶液加热至 60 °C。另外将 79 克去离子水与 13.3 克乙二醇和 1.0 克 Siponate™ DS-10 表面活性剂混合。所得混合物亦加热至 60 °C。温热的聚酯溶液在剧烈搅拌下倒入温热的水溶液中以形成乳化液。随后将此预乳化液用超声波处理 6 分钟以形成可稳定存放的分散液。真空汽提去除乙酸乙酯。然后用水将分散液稀释至含固体 30 %。

实施例 1 4

如实施例 1 制备的 150 克酯产品用 225 克乙酸乙酯和 3.75 克 Tween™ 80 表面活性剂稀释。所得溶液加热至 60 °C。另外将 300 克去离子水与 50 克乙二醇及 3.75 克 Ethoquad™ HT-25 阳离子表面活性剂混合。所得溶液亦加热至 60 °C。然后

将乙酸乙酯溶液在用 Ultraturax™ 高速混合器搅拌之下倒入水溶液中。乙酸乙酯溶液加完后，搅拌仍应以全速继续进行 2 分钟。这样得到的是稳定性有限的预乳化液。该预乳化液再两次通过一台两步式 Manton Gaulin™ 高压均化器（压力设定值为 20 和 200 巴）以形成稳定的分散液。再在 60 °C 下真空中汽提去除乙酸乙酯，最后将稳定的，不含乙酸乙酯的阳离子型分散液稀释到固体含量为 30%。

实施例 15 至 27

实施例 1 至 13 中的含氟化合物组合物在尽染浴（bath exhaust）处理过程中施用于家具或车座套用革（牛皮）上。含氟化合物组合物是在皮革最终的湿法生产步骤中施用的，亦即在对家具或车座套用革用标准的铬鞣、复鞣、染色和乳液加油等步骤处理之后。为此将含有相对于皮革的削匀革重而言为 1.6%（重量）的含氟化合物固体的含氟化合物组合物加入到乳液加油浴中（其中放有一种液体，相对于皮革的削匀革重而言，液体中的水量为 20.0% 重量）。浴温为 50 °C，加入含氟化合物组合物时的 pH 值为 4.5。尽染处理继续 30 分钟，此后用甲酸使 pH 值降到 3.5。

已处理的皮革用常规方法干燥及整理后，对处理过的皮革的粒面一侧进行 OR，WR，SR，AOR 及 AWR 测试。结果列于表 1 中。

为了比较的目的，如下所述制备了三种已知的含氟化合物组合物的分散液（比较例 1 至 3），并作为比较例 4 至 6 进行同样的评估，评估结果亦列于表 1 中。

比较例 1

作为比较用的例子，美国专利第 4,539,006 号的实施例

1 中所制备的产品在此用亚麻仁脂肪酸使 N-甲基全氟辛基亚磺酰氨基乙基醇完全酯化而制得。反应后蒸馏去除二甲苯，所得到的氟代脂肪族一元酸酯用实施例 1 中所述的步骤加以分散。

比较例 2

作为第 2 个比较例，美国专利第 4, 539, 006 号的实施例 11 中所制备的产品在此用 Pripol™ 1009 二聚酸使 N-甲基全氟辛基亚磺酰氨基乙基醇部分酯化而制得，醇/酸当量比为 $\frac{1}{2}$ ，因此只可能有 50% 酯化。反应后蒸馏去除二甲苯，所得到的基本上是含氟化合物半酯产品用实施例 1 中所述的步骤加以分散。

比较例 3

作为第 3 个比较例，美国专利第 4, 264, 484 号中实施例 8 制备的产品在此用己二酸和表氯醇与含氟代脂肪族基团的醇（N-甲基全氟辛基亚磺酰氨基乙基醇）的反应产物相作用而制得，所得的二酯再按实施例 1 所述步骤进行分散。

表 1
对家具革的性能测试结果

实施例号	含氟化合物组合物 来自的实施例	O R	W R	AOR	AWR	SR
15	实施例 1	6	9	6	9	90
16	" 2	3	2	3	2	90
17	" 3	4	2	4	1	80
18	" 4	6	8	5	8	90
19	" 5	4	7	4	7	90
20	" 6	5	8	5	7	90
21	" 11	4	5	4	4	80
22	" 12	5	9	5	9	80
23	" 13	5	9	5	9	80
24	" 7	6	9	6	9	80
25	" 8	6	9	6	8	80
26	" 9	5	9	5	9	80
27	" 10	6	7	5	7	80
比较例 4	比较例 1	1	2	0	2	50
" 5	" 2	2	3	1	2	70
" 6	" 3	2	2	1	1	50

表 1 中实施例 1 5 至 2 7 的数据表明, 本发明的含氟化合物组合物一般能使皮革具有良好至优良的拒斥性。实施例 1 6 中的 OR, WR, AOR 及 AWR 数据与比方说实施例 1 5 的数据相比不是那么高, 但是实施例 1 6 的 SR 值是优良的。虽然实施例 1 7 的 WR 和 AWR 数据不高, 但其 SR, OR 和 AOR 数据要比比较例 6 的数据高得多。实施例 1 9 的数据特别值得注意, 这是指与比较例 5 的数据相比而言, 比较例 5 基于含氟化合物半酯而不是全酯。

实施例 2 8

实施例 1 5 至 2 7 所述的同样的施用步骤也用来将实施例 1 制备的分散液产物施用于白色皮鞋革上, 这种革是用标准的鞋革鞣制过程制备的。性能结果与比较例 7 至 1 2 的结果一起列在表 2 中, 在比较例 7 至 1 2 中商售的含氟化合物护革产品以同样方式施用。

表 2

白色制鞋革的性能测试结果

实施例号	OR	WR	AOR	AWR	SR	静态吸油性
28	6	9	5	7	80	3%
比较例 7	2	2	2	2	70	16%
比较例 8	1	2	1	2	70	4%
比较例 9	2	3	0	2	70	3%
比较例 10	1	4	0	2	90	6%
比较例 11	0	W*	0	W*	50	48%
比较例 12	0	1	0	1	100	26%

* “W” 表示基材被测试水减体润湿

表 2 数据表明本发明的含氟化合物组合物能提供优良的总体拒斥性和不吸油性（静态吸油量）。

实施例 29 至 34

实施例 15 至 27 中所述的同样的通用浴施用步骤用于施用实施例 1 中制备的分散液。将该产品施用于不同类型的皮革上，每种皮革均用该种革的典型制备过程（鞣制、复鞣、染色、和乳液加油）进行制备。

所用皮革基材如下：

实施例 29：1 型带羊毛双面绵羊皮服装

实施例 30：2 型带羊毛双面绵羊皮服装

实施例 31：全粒面软绵羊皮服装

实施例 32：全粒型牛皮制鞋革

实施例 33：绒面牛皮制鞋革

实施例 34：正绒面牛皮制鞋革

表 3 A 和 3 B 列出了性能结果和与削匀重相比的含氟化合物固体百分比（%）。

表 3 A

各种不同类型皮革的性能结果

实施例号	施用固体 %	O R	W R	A O R	A W R	S R	静态吸油量
29	0.6	6	10	5	9	70	—
30	0.6	6	10	5	10	70	—
31	1.2	6	10	6	10	70	6%
32	1.6	6	10	5	9	90	2%
33	1.6	5	8	5	8	100	2%
34	1.6	5	9	5	8	90	5%

表 3 A 数据表明本发明的含氟化合物组合物可使多种皮革具有优良的拒斥性。

表 3 B

B a l l y 渗透计试验结果

实施例号	水透过时间	2小时内吸收	2 3小时内吸收
3 2	> 2小时	1 5 %	—
3 3	> 2 3小时	—	2 2 %
3 4	> 2小时	2 5 %	—

表 3 B 数据表明本发明的含氟化合物组合物能显著减小水的渗透率和经所述组合物处理的皮革的吸水量。

实施例 3 5 至 3 6

实施例 1 中制备的分散液产品用无空气喷洒器喷施到皮革上。为作此施用，分散液产品先稀释到固体含量为 5%，然后喷洒到皮革表面上。5.4 克这种稀释产品喷在 20 厘米 × 30 厘米的皮革表面上。皮革样品在 60 °C 或 95 °C 下干燥。在实施例 3 5 中使用黄色全粒家具革，在实施例 3 6 中使用棕色全粒服装革。性能结果示于表 4 中。

表 4
水溶液喷洒用于皮革上

实施例号	在60°C下干燥					在95°C下干燥				
	OR	WR	AOR	AWR	SR	OR	WR	AOR	AWR	SR
35	4	8	5	9	90	4	8	6	8	90
36	4	4	3	3	90	4	7	5	7	90

表 4 数据表明喷洒含氟化合物组合物所得到的优良结果。

实施例 3 7 至 3 8

实施例 1 4 中制备的分散液产品在非织造的 60 / 40 纤维素木浆 / 聚酯基材上以两种不同的施用水平进行了评价，基材厚度为约 50 微米，基材定量为 45 克 / 米²。在实施例 3 7 中用水将 6.66 克分散液产品稀释至 100 克（使纤维上固体量为 0.2%），在实施例 3 8 中，用水将 13.33 克分散液产品稀释至 100 克（使纤维上固体量为 0.4%）。然后将非织基材浸入到稀释后分散液的处理浴中，挤干到吸湿量为 15%。处理后的基材在 60 °C 下干燥 2 分钟。测定该非织物的 OR 及 WR，优良的拒斥性结果列于表 5 中。

表 5
非织造体上的性能

实施例	纤维上的固体量% SCF	OR	WR
37	0.2	7	10
38	0.4	8	11

实施例 3 9

实施例 1 4 中制备的分散液产品用于处理米色染制的尼龙 6 簇绒地毯 (5 0 0 克/米²)。处理用的配方中含有每升 1 5 克的分散液产物和每升 1 5 克的固体含量为 2 0 % 的乳化液 (其中固体为 5 0 / 5 0 甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸乙酯共聚物)，将该配方物料喷洒到地毯上至吸湿量为 2 0 %。然后使地毯样品干燥并在 1 2 0 °C 下处理 4 分钟。虽然处理后地毯的 O R 评级只有 2 (如果吸湿量用得大一些也可能会高一些)，但它的 W R 为 3 是可以接受的。

实施例 4 0

用按实施例 1 制得的分散液产品处理石质地面砖。为此先用水将制得的分散液产品稀释到含 5 % 固体，再用刷子涂刷到石质地面砖上。石质地面砖在室温下干燥过夜，显示出 O R 值为 7，W R 值为 1 0，S R 值为 1 0 0，都很优良。

实施例 4 1

将实施例 1 4 中制得的阳离子分散液与氟代脂肪族碳化二亚胺和乙烯基聚合物的混合物一起用于纺织品处理配方中。为比较起见又制备了一种相似的配方 (比较例 1 3)，只是不包括实施例 1 4 所述的含氟化合物组合物。这两种配方列于下面表 6 中。

表 6

配方成分	实施例 4 1	比较例 1 3
Kaurit TM M70	20	20
Kaurit TM M70 用的 MgCl ₂ 催化剂	3	3
含氟脂肪族碳化二业胺与含氟脂肪族乙烯基聚合物 (如美国专利第 4, 215, 205 号所述的聚合物 E 和 X)	11.80	23.6
实施例 10 的产物	11.80	0
水	953.4	953.4

所用的纺织品为 65 / 35 聚酯 / 棉织物样品。将织物浸入到处理用的配方物料中，通过一个压染机，挤压到吸湿量为 53 %。然后使处理后的织物样品干燥并在烘箱中 150 °C 下热处理 3 分钟。在两个例子中织物上施用的含氟化合物固体总量为 0.375 % (重量)。处理后的织物试样评定 OR, SR, 用 Bundesmann 试验测量评比防雨性。还试验了耐洗涤持久性。所述的洗涤在工业用“Miele”型洗涤机中进行，然后在“Miele”型转鼓干燥器中使处理后的织物样品干燥，某些场合下还在 150 °C 下熨烫 15 秒钟。经此洗涤和干燥之后，再测试经处理织物试样的 OR 和 SR。测试结果列于表 7。

表 7

实 施 例 号	起始拒斥性		所示时间下的 Bundesmann 评 级			Bundesmann 法测定的水的渗透量, 毫升	洗涤后的拒斥性			
	O R	S R	1 分	5 分	10分		转鼓干燥		熨 烫	
							O R	S R	O R	S R
4 1	6	100	5	5	4+	10	4	80	6	100
比较例 1 3	4	100	2	1	1	29	1	0	2	80

表 7 数据表明，氟代脂肪族烃二聚酸酯产物能显著增强美国专利第 4, 215, 205 号所述聚合物混合物在提供拒斥性方面的性能，特别是洗涤后拒斥性的持久保持以及 Bundesmann 测试的评级值。

本发明的各种改进和变化对于本领域中的熟练人员来说是很明显的，这并未脱离本发明的范畴和主旨。