

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02825175.X

C08G 18/28

C08G 18/48

C08G 18/80

D06M 15/576

C09D175/04

[43] 公开日 2005 年 4 月 27 日

[11] 公开号 CN 1610710A

[22] 申请日 2002.10.22 [21] 申请号 02825175.X

[30] 优先权

[32] 2001.12.17 [33] US [31] 10/022,118

[86] 国际申请 PCT/US2002/033781 2002.10.22

[87] 国际公布 WO2003/051953 英 2003.6.26

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.16

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 林达·G·科特

米切尔·T·约翰逊

拉里·A·利恩

理查德·S·布卡宁

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任  
公司

代理人 樊卫民 郭国清

权利要求书 4 页 说明书 41 页

[54] 发明名称 用于处理纤维质基材的含氟氨基甲酸酯组合物

[57] 摘要

本发明描述了一种含氟氨基甲酸酯组合物，该组合物包含一种或多种含氟氨基甲酸酯化合物和一种或多种用于处理纤维质基材的辅助化合物。该含氟组合物能改善用含氟组合物处理过的纤维质基材的斥油性和/或斥水性、抗污点性和/或抗污垢性和去污点性和/或去污垢性中的一种或多种，并提高其耐久性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

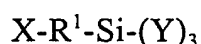
1. 一种化学组合物，该组合物包括：

5 (a) 包括一种或多种氨基甲酸酯的第一组分，该氨基甲酸酯包  
含下列物质的反应产物：

(1) 一种或多种多官能异氰酸酯化合物；

(2) 一种或多种亲水性聚氧化烯化合物；

(3) 一种或多种具有下式的硅烷化合物：



10 其中：

X 为-NH<sub>2</sub>、-SH、-OH、-N=C=O 或-NRH，其中 R 选自苯基、直  
链和支链脂肪基、脂环基和脂肪酯基；R<sup>1</sup> 为亚烷基、杂亚烷基、亚芳  
烷基或杂亚芳烷基；和

15 每个 Y 独立地为羟基；选自烷氧基、酰氧基、杂烷氧基、杂酰氧  
基、卤素和脲中的可水解部分；或选自苯基、脂环基、直链脂肪基和  
支链脂肪基中的不可水解部分，其中至少一个 Y 为可水解部分；和

(4) 一种或多种含氟单官能化合物；和

20 (b) 包括一种或多种亲水性辅助化合物的第二组分，该化合物  
能进一步改善用含氟氨基甲酸酯化合物处理的纤维质基材的斥油性和/  
或斥水性、或去污垢/污点性。

2. 根据权利要求 1 所述的化学组合物，其中所述第一组分的多  
官能异氰酸酯化合物为二异氰酸酯或三异氰酸酯。

25 3. 根据权利要求 1 所述的化学组合物，其中所述第一组分的含  
氟单官能化合物具有下式：



其中：

R<sub>f</sub> 为全氟烷基或全氟杂烷基；

30 Z 为选自共价键、亚磺酰氨基、酰胺基、羧基或磺酰基的连接基

团；和

$R^2$  为具有 1 至 14 个碳原子的二价直链或支链亚烷基、环亚烷基或杂亚烷基；和

5 X 为  $-NH_2$ 、 $-SH$ 、 $-OH$ 、 $-N=C=O$  或  $-NRH$ ，其中 R 选自苯基、直链和支链脂肪基、脂环基和脂肪酯基； $R^1$  为亚烷基、杂亚烷基、亚芳烷基或杂亚芳烷基。

4. 根据权利要求 3 所述的化学组合物，其中  $R_f$  为具有 2 至 12 个碳原子的全氟烷基。

10

5. 根据权利要求 3 所述的化学组合物，其中  $R_f$  为具有 3 至 5 个碳原子的全氟烷基。

6. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述第一组分的聚氧化烯化合物为聚氧乙烯和聚氧丙烯的均聚物和共聚物。

15

7. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述第二辅助组分为多异氰酸酯、封端剂和聚氧化烯化合物的反应产物。

20

8. 根据权利要求 7 所述的组合物，其中所述第二组分多异氰酸酯的所述异氰酸酯基为封端异氰酸酯基。

9. 根据权利要求 8 所述的组合物，其中所述封端异氰酸酯基是使用苯酚、内酰胺和脲通过热可逆反应制备的。

25

10. 根据权利要求 7 所述的组合物，其中所述第二组分的所述聚氧化烯化合物为聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚氧四亚甲基的均聚物和共聚物。

30

11. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述第一组分的所述亲

水性聚氧化烯化合物的量足以与所述氨基甲酸酯化合物中 0.1%至 30% 的可用异氰酸酯基反应，所述硅烷化合物的量足以与所述氨基甲酸酯化合物中 0.1%至 25%的可用异氰酸酯基反应，所述含氟单官能化合物的量足以与所述氨基甲酸酯化合物中 60%至 90%的可用异氰酸酯基反应。

5

12. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述第二组分中所述聚氧化烯化合物的量能使所述辅助化合物中约 25%至约 75%的可用异氰酸酯基反应。

10

13. 根据权利要求 12 所述的组合物，其中未反应异氰酸酯基为封端异氰酸酯基。

14. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述第一组分氨基甲酸酯化合物与所述第二辅助化合物的比为 12:1 至 1:12。

15

15. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述第一组分氨基甲酸酯化合物与所述第二辅助化合物的比为 3:1 至 6:1。

20

16. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述第一组分中所述聚氧化烯化合物的官能度大于 1。

17. 根据权利要求 7 所述的组合物，其中所述第二组分中所述聚氧化烯化合物的官能度为 1。

25

18. 一种处理组合物，该组合物包括权利要求 1 的化学组合物和溶剂的溶液。

19. 根据权利要求 18 所述的组合物，其中溶剂选自水、有机溶剂及其混合物。

30

20. 根据权利要求 18 所述的处理组合物，该处理组合物包括约 0.1%至约 50%的化学组合物。

5           21. 一种包括具有固化涂层的基材的制品，所述固化涂层源于至少一种溶剂和权利要求 1 的化学组合物。

22. 根据权利要求 21 所述的制品，其中所述基材为纤维质基材。

10           23. 一种为基材提供去污点性的方法，该方法包括施用权利要求 1 的处理组合物并使涂料组合物固化的步骤。

24. 根据权利要求 23 所述的方法，其中所述基材为纤维质基材。

15           25. 根据权利要求 24 所述的方法，其中所述涂料组合物的施用量足以在纤维上提供 0.05%至 5%的固体。

26. 根据权利要求 24 所述的方法，其中在室温下固化所述组合物。

20           27. 一种为纤维质基材提供去污点性的方法，该方法包括以下步骤：  
            (a) 施用权利要求 13 的涂料组合物；和  
            (b) 在高温下固化涂料组合物，以解封所述封端异氰酸酯基。

## 用于处理纤维质基材的含氟氨基甲酸酯组合物

5      技术领域

本发明涉及包含一种或多种含氟氨基甲酸酯化合物和一种或多种处理纤维质基材用辅助化合物的化学组合物。本发明另外涉及包含至少一种溶剂和本发明化学组合物的含氟涂料组合物。对用含氟组合物处理的基材而言，含氟组合物能改善其斥油性和/或斥水性、抗污点性和/或抗污垢性、以及去污点性和/或去污垢性中一种或多种，并提高其耐久性。本发明还涉及包含纤维质基材的制品，这个基材上具有源于本发明涂料组合物的固化涂层。固化涂层能防止因磨损、磨蚀和清洗导致的损耗。另一方面，本发明涉及为基材提供去污点特性的方法。

## 15     背景技术

现有技术中，在纤维或纤维质基材如织物、纸和皮革上使用特定的含氟组合物来提供斥油性和斥水性、抗污垢性和抗污点性已为人所熟知。例如，参见 Banks, Ed., *Organofluorine Chemicals and Their Industrial Applications*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, England, 1979, 第 226-234 页。这类含氟组合物包括，例如含氟胍（授予 Chang 等人的美国专利 4,540,497）、阳离子和非阳离子含氟化合物的组合物（美国专利 4,566,981, Howells）、含有含氟羧酸和环氧化阳离子树脂的组合物（美国专利 4,426,466, Schwartz）、氟代脂肪族碳二亚胺（美国专利 4,215,205, Landucci）、氟代脂肪族醇（美国专利 4,468,527, Patel）、含氟的加聚物、共聚物和大分子单体（美国专利 2,803,615; 3,068,187; 3,102,103; 3,341,497; 3,574,791; 3,916,053; 4,529,658; 5,216,097; 5,276,175; 5,725,789; 6,037,429）、含氟的磷酸酯（美国专利 3,094,547; 5,414,102; 5,424,474）、含氟的氨基甲酸酯（美国专利 3,987,182; 3,987,227; 4,504,401; 4,958,039）、含氟的脲基甲酸酯（美国专利 4,606,737）、含氟的缩二脲（美国专利 4,668,406）、含

氟的恶唑烷酮（美国专利 5,025,052）和含氟的哌嗪（美国专利 5,451,622）。

5 如上所述，已使用溶剂基和水基含氟组合物来为纤维质表面提供  
斥水性和斥油性。由于有机溶剂引起健康、安全和环境问题，因而水  
基组合物是特别所希望的。但是，先前已知的组合物通常为水分散体  
或乳液，而不是溶液；因此，可能需要高温固化以提供良好的排斥性  
能。例如，在许多情况下高温固化不能实施或不可实施。由于这个原  
因，因此不断需要无须昂贵且耗能的高温固化条件的氨基甲酸酯以提  
10 供良好的排斥性能。因此，需要能表现出提高的水溶性的氨基甲酸酯  
组合物(包括含氟的那些物质)来消除对高温固化条件的要求，并提高  
制备的便利性和提供更稳定的水溶液。

#### 发明概述

15 本发明人认识到需要能成功地提供一种或多种下列均一耐久性的  
含氟组合物：斥油性和斥水性、和/或抗污垢性和抗污点性、和/或斥  
污垢和斥污点性。这些化学组合物能溶于水和/或有机溶剂且不需要高  
温固化。

20 在一个方面，本发明涉及一种化学组合物，其包含一种或多种含  
氟氨基甲酸酯化合物、和一种或多种能进一步改善纤维质基材的去污  
垢性和/或去污点性与斥油性和/或斥水性的辅助化合物。这些氨基甲  
酸酯化合物包括以下物质的反应产物：（a）一种或多种多官能异氰  
酸酯化合物；（b）一种或多种亲水性聚氧化烯化合物；（c）一种或  
25 多种含氟单官能化合物；和（d）一种或多种异氰酸酯反应性硅烷。

这里所使用的术语“含氟氨基甲酸酯化合物”是指由至少一种多  
官能异氰酸酯化合物、至少一种亲水聚氧化烯化合物、一种或多种氟  
化单官能化合物；和（ii）一种或多种异氰酸酯反应性硅烷化合物的  
30 反应得到的或可得到的化合物。

5 本发明的化学组合物包含一种或多种氨基甲酸酯化合物，能提供一种或多种对油、水、污点和污垢的去除性、排斥性或抵抗性，并在面对来自使用、清洗和自然环境的磨损和磨蚀时，表现出耐久性（即能抗损耗）。因此，可将这些组合物作为涂料施用到各种基材上，例如，通过局部施用，为基材提供持久的去除性/排斥性/抵抗性性能。当作为涂料应用时，本发明的化学组合物能为纤维质基材提供均一的性能，并不改变施用了这些组合物的基材的外观。即使氨基甲酸酯化合物具有相对低的含氟量，本发明的化学组合物仍能提供可与现有技术中那些相当或优于它们的持久去污点性能。另外，在一些实施方案中，本发明的化学组合物不需要高温固化；它们可在室温下固化（即干燥）。

15 本发明化学组合物的特定优选实施方案包括那些含有含氟端基的组合物，所述含氟端基具有 2 至 12 个碳原子、优选 3 至 6 个碳原子、更优选 4 个碳原子。即使使用相对短（即 6 个或更少的碳原子）的  $R_f$  基团，这些化学组合物也能令人惊奇地表现出优异的去油性/抵抗性/排斥性。尽管较低氟含量的组合物较便宜，但由于已知含少于 8 个碳原子的  $R_f$  基团提供较差的斥油性和斥水性以及抗污点性，因而它们通常被本领域的那些技术人员所忽略。

25 多种先前已知的含氟表面活性剂含有全氟辛基部分。这些表面活性剂最终降解为含全氟辛基的化合物。已报道了某些含全氟辛基的化合物往往在生物机体中生物积累；并引用这种趋势作为对一些含氟化合物的潜在关注。例如，参见授予 Baker 等人美国专利 5,688,884。因此，需要能有效提供理想的去除性/抵抗性/排斥性、并且能较有效地从机体中除去（包括组合物及其降解产物的倾向）的含氟组合物。

30 人们期望包含全氟烷基  $C_3-C_6$  部分的本发明优选的含氟组合物暴露于环境中存在的生物、热、氧化、水解和光解条件时能分解成各种



降解产物。例如，人们期望含有全氟丁基亚磺酰氨基部分的组合物最终降解（至少一定程度上）成全氟丁基磺酸盐。人们惊奇地发现，全氟丁基磺酸盐（以其钾盐形式测试）能比全氟己基磺酸盐甚至比全氟辛基磺酸盐更有效地从机体中除去。

5

本发明的另一实施方案涉及处理纤维质基材的组合物，其包括本发明化学组合物和溶剂的溶液。在该实施方案中，重要的是将化学组合物溶解到溶剂中。当施用于基材时，这种处理组合物能在基材上提供化学组合物的均匀分布，而不改变基材的外观。在一些实施方案中，  
10 不需要高温固化就可提供这种涂层，处理组合物可在室温下固化（即干燥）。在其它实施方案中，本发明的涂料组合物可以高温固化（如温度在约 125°F 或 49°C 以上）。

本发明涉及包括纤维质基材的制品，该纤维质基材具有源于至少  
15 一种溶剂和本发明化学组合物的固化涂层。在施用和固化化学组合物后，基材显示出持久的去除性/抵抗性/排斥性。

本发明还涉及为具有一个或多个表面的纤维质基材提供去污点特性的方法，包括以下步骤：

20 (a) 将本发明的涂料组合物施用到基材的一个或多个表面上，和

(b) 使涂料组合物固化（即干燥）。

定义

25 除非另外说明，在说明书和权利要求书中使用的下列术语具有下面给定的含义：

“酰氧基”是指基团-OC(O)R，其中 R 为烷基、烯基和环烷基，例如乙酰氧基、3,3,3-三氟乙酰氧基、丙酰氧基等。

30 “烷氧基”是指基团-OR，其中 R 为如下限定的烷基，例如甲氧

基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等。

“烷基”是指具有 1 至约 12 个碳原子的直链饱和一价烃基，或具有 3 至约 12 个碳原子的支链饱和一价烃基，例如甲基、乙基、1-丙基、2-丙基、戊基等。

“亚烷基”是指具有 1 至约 12 个碳原子的直链饱和二价烃基，或具有 3 至约 12 个碳原子的支链饱和二价烃基，例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、2-甲基亚丙基、亚戊基、亚己基等。

“芳基脂肪基”是指芳基与亚烷基连接的如上定义的亚烷基，例如苄基、吡啶甲基、1-萘乙基等。

“固化的化学组合物”是指在室温（15-35℃）下干燥或溶剂从化学组合物中蒸发持续高达约 24 小时、或在高温下直至干燥的化学组合物。

“纤维质基材”是指由合成纤维如机织物、编织物、无纺布、地毯和其它织物组成的材料；以及由天然纤维如棉、纸和皮革组成的材料。

“氟碳单官能化合物”是指具有一个异氰酸酯反应性官能团和全氟烷基或全氟杂烷基的化合物，例如  $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$ 、 $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2NH_2$ 、 $C_4F_9CH_2CH_2OH$ 、 $C_4F_9CH_2CH_2SH$ 、 $C_2F_5O(C_2F_4O)_3CF_2CONHC_2H_4OH$ 、 $C_2F_5O(C_2F_4O)_3CF_2CONHC_2H_4CO_2H$ 、 $C_6F_{13}CH_2OH$ 、 $C_6F_{13}CH_2N(CH_3)OH$  等。

“杂酰氧基”基本上具有上面给出的酰氧基含义，只是在 R 基团中可存在一个或多个杂原子（如氧、硫和/或氮），并且存在的碳原子总数可高达 50，例如  $CH_3CH_2OCH_2CH_2C(O)O-$ 、

$C_4H_9OCH_2CH_2OCH_2CH_2C(O)O-$ 、 $CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2C(O)O-$ 等。

5 “杂烷氧基”基本上具有上面给出的烷氧基含义，只是在烷基链中可存在一个或多个杂原子（如氧、硫和/或氮），并且存在的碳原子总数可高达 50，例如  $CH_3CH_2OCH_2CH_2O-$ 、 $C_4H_9OCH_2CH_2OCH_2CH_2O-$ 、 $CH_3O(CH_2CH_2O)_nH$  等。

10 “杂烷基”基本上具有上面给出的烷基含义，只是在烷基链中可存在一个或多个悬链线杂原子（如氧、硫和/或氮），这些杂原子彼此被至少一个碳原子分开，如  $CH_3CH_2OCH_2CH_2-$ 、 $CH_3CH_2OCH_2CH_2OCH(CH_3)CH_2-$ 、 $C_4F_9CH_2CH_2SCH_2CH_2-$  等。

15 “杂亚烷基”基本上具有上面给出的亚烷基含义，除了在亚烷基链中可存在一个或多个悬链线杂原子（如氧、硫和/或氮），这些杂原子彼此被至少一个碳原子分开，如  $-CH_2OCH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$  等。

20 “杂亚芳烷基”是指上面定义的亚芳烷基，只是可存在悬链线氧、硫和/或氮原子，如亚苯基氧甲基、亚苯基氧乙基、亚苈基氧甲基等。

“卤”是指氟、氯、溴或碘，优选氟和氯。

25 “异氰酸酯反应性官能团”是指能与异氰酸酯基团反应的官能团，如羟基、氨基、硫羟基等。

“全氟烷基”基本上具有“烷基”的上述含义，只是全部或基本上全部的烷基氢原子被氟原子取代，并且碳原子数目为 2 至约 12，例如全氟丙基、全氟丁基、全氟辛基等。

30

“全氟亚烷基”基本上具有“亚烷基”的上述含义，只是全部或基本上全部的亚烷基氢原子被氟原子取代，例如全氟亚丙基、全氟亚丁基、全氟亚辛基等。

5 “全氟杂烷基”基本上具有“杂烷基”的上述含义，只是全部或基本上全部的杂烷基氢原子被氟原子取代，并且碳原子数目为 3 至约 100，例如  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 等，其中  $m$  为大约 10 至约 30。

10 “全氟杂亚烷基”基本上具有“杂亚烷基”的上述含义，只是全部或基本上全部的杂亚烷基氢原子被氟原子取代，并且碳原子数目为 3 至约 100，例如  $-\text{CF}_2\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2-$ 等。

15 “全氟化基团”是指碳键合的氢原子全部或基本上全部被氟原子取代的有机基团，例如全氟烷基、全氟杂烷基等。

“多异氰酸酯化合物”是指含有两个或多个与多价有机基团连接的异氰酸酯基-NCO 的化合物，例如 1,6-己二异氰酸酯、和 1,6-己二异氰酸酯的缩二脲和异氰脲酸酯等。

20 “反应性聚氧化烯”是指具有氧化烯重复单元并且每个分子中含有平均 1 个或多个异氰酸酯反应性官能团的聚合物。

25 “硅烷基团”是指含有键连至少一个可水解基团的硅的基团，例如  $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $-\text{Si}(\text{OOCCH}_3)_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{Si}(\text{Cl})_3$  等。

“排斥性”是处理后的基材抵抗油和/或水的润湿或颗粒污垢粘附的度量。可利用这里描述的试验方法测试排斥性。

30 “抵抗性”是指对污垢或污点而言，为处理后的基材分别与污点

或污垢接触时防止污点和/或污垢沾污能力的度量。

“去除性”是指处理后的基材通过清洗或洗涤除去其上的污垢和/或污点的能力的度量。

5

“去除性/抵抗性/排斥性”是指组合物表现出斥油性、斥水性、去污点性、斥污点性、去污垢性和斥污垢性中的至少一种。

### 发明详述

10 本发明的化学组合物包含一种或多种含氟氨基甲酸酯化合物和一种或多种能进一步提高用含氟氨基甲酸酯化合物处理过的纤维质基材的抵抗性/去除性/排斥性的助剂。这种含氟氨基甲酸酯化合物包含以下物质的反应产物：(a) 一种或多种多官能异氰酸酯化合物；(b) 一种或多种亲水性聚氧化烯化合物；(c) 一种或多种含氟单官能化  
15 合物；和 (d) 一种或多种硅烷化合物。

每种含氟氨基甲酸酯化合物均包含氨基甲酸酯基团，其源于或可源于至少一种多官能异氰酸酯化合物和至少一种亲水性聚氧化烯化合物的反应。一般情况下，用 (i) 一个或多个全氟烷基、一个或多个全  
20 氟杂烷基和 (ii) 一个或多个甲硅烷基封端含氟氨基甲酸酯化合物。应理解反应产物为化合物的混合物，包括一定百分比的如上所述的化合物，但还可能进一步包括取代形式和取代程度不同的氨基甲酸酯化合物。

25 在一优选实施方案中，本发明的组合物包括：1) 由 (a) 一种或多种多官能异氰酸酯化合物、(b) 一种或多种亲水性聚氧化烯化合物、(c) 一种或多种含氟单官能化合物和 (d) 一种或多种硅烷化合物反应产生的氨基甲酸酯分子的混合物；和 2) 一种或多种如上所述的辅助化合物。

30

通常，所述亲水性聚氧化烯化合物的量足以与 0.1%至 30%的可用异氰酸酯基团反应，所述硅烷的量足以与 0.1%至 25%的可用异氰酸酯基团反应，以及所述含氟单官能化合物的量足以与 60%至 90%的可用异氰酸酯基团反应。优选地，所述亲水性聚氧化烯的量足以与 5%至 30%的可用异氰酸酯基团反应，所述硅烷的量足以与 0.1%至 15%的可用异氰酸酯基团反应，以及所述含氟单官能化合物的量足以与 60%至 90%的可用异氰酸酯基团反应。

可能存在的氨基甲酸酯化合物的优选种类用下式表示：

10  $R_fZR^2-X'(-CONH-Q(A)_m-NHCO-X'R^3X'-)_nCONH-Q(A)-NHCO-X'R^1Si(Y)_3$ ;

$R_fZR^2-X'(-CONH-Q(A)_m-NHCO-X'R^3X'-)_nCONHR^1Si(Y)_3$

其中：

$R_fZR^2$ -为至少一种含氟单官能化合物的残基；

15  $R_f$ 为具有 2 至约 12 个碳原子的全氟烷基，或具有 3 至约 50 个碳原子的全氟杂烷基；

Z 为共价键、亚磺酰氨基 (-SO<sub>2</sub>NR-) 或酰胺基 (-CONR-)，其中 R 为氢或烷基；

R<sup>1</sup> 为亚烷基、杂亚烷基、亚芳烷基或杂亚芳烷基；

20 R<sup>2</sup> 为具有 1 至 14 个碳原子、优选 1 至 8 个碳原子、更优选 1 至 4 个碳原子、最优选 2 个碳原子的二价直链或支链亚烷基、环亚烷基或杂亚烷基，并且优选 R<sup>2</sup> 为具有 1 至 14 个碳原子的亚烷基或杂亚烷基；

Q 为多价有机基团，其为多官能异氰酸酯化合物的残基；

25 R<sup>3</sup> 为多价优选二价有机基团，其为亲水性聚氧化烯的残基；

X' 为 -O-、-S- 或 -N(R)-，其中 R 为氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基；

每个 Y 独立地为羟基；选自烷氧基、酰氧基、杂烷氧基、杂酰氧基、卤原子和胍中的可水解部分；或选自苯基、脂环基、直链脂肪基和支链脂肪基中的不可水解部分，其中至少一个 Y 为可水解部分。

30

A 选自  $R_fZR^2-OCONH-$ 、 $(Y)_3SiR^1XCONH-$  和  $(Y)_3SiR^1NHCOO R^3OCONH-$ 。

m 为 0 至 2 的整数；和

n 为 1 至 10 的整数。

5

对于上述分子式，应理解化合物代表反应产物的理论结构。反应产物会含有化合物的混合物，其中异氰酸酯基团的取代形式将不同。

10 本发明中有用的多官能异氰酸酯化合物包括连接到多价有机基团 Q 的异氰酸酯基团，Q 可包括多价脂肪基、脂环基或芳基部分；或与封端异氰酸酯、缩二脲、异氰脲酸酯或脲基二酮（uretdione）、或其混合物连接的多价脂肪基、脂环基或芳基部分。优选的多官能异氰酸酯化合物含有至少两个、优选三个或多个-NCO 基团。含有两个-NCO 基团的化合物由连接了-NCO 基的二价脂肪基、脂环基、芳基脂肪基  
15 或芳基部分组成。含有三个-NCO 基团的优选化合物由异氰酸酯脂肪基、异氰酸酯脂环基或异氰酸酯芳基、与缩二脲或异氰脲酸酯连接的一价部分组成。

20 合适的多官能异氰酸酯化合物的典型例子包括这里所定义的多官能异氰酸酯化合物的异氰酸酯官能化衍生物。衍生物的例子包括但不限于选自异氰酸酯化合物的脲、缩二脲、脲基甲酸酯、二聚体和三聚体（如脲基二酮和异氰脲酸酯）、及其混合物。可单独使用任何适当的有机多异氰酸酯，如脂肪族、脂环族、芳基脂肪族或芳族多异氰酸酯，也可使用两种或多种的混合物。

25

脂肪族多官能异氰酸酯化合物通常比芳族化合物有更好的光稳定性，因而优选用于纤维质基材的处理。另一方面，与脂肪族多官能异氰酸酯化合物相比，芳族多官能异氰酸酯化合物通常更经济，并且对亲水性聚氧化烯化合物和其它异氰酸酯反应性化合物具有更高反应活  
30 性。

合适的芳族多官能异氰酸酯化合物包括但不限于如下物质：2,4-  
5 甲苯二异氰酸酯(TDI)、2,6-甲苯二异氰酸酯、TDI 与三羟甲基丙烷的  
加合物 (Desmodur™ CB, 获自 Bayer Corporation, Pittsburgh, PA)、  
TDI 异氰脲酸酯三聚体 (Desmodur™ IL, 获自 Bayer Corporation,  
Pittsburgh, PA)、二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI)、二苯甲烷-2,4'-  
二异氰酸酯、1,5-二异氰酸萘、1,4-苯二异氰酸酯、1,3-苯二异氰酸酯、  
1-甲氧基-2,4-苯二异氰酸酯、1-氯苯-2,4-二异氰酸酯及其混合物。

10 有用的脂环族多官能异氰酸酯化合物的例子包括但不限于如下物  
质：二环己基甲烷二异氰酸酯 (H<sub>12</sub>MDI, 市售 Desmodur™ W, 获自  
Bayer Corporation, Pittsburgh, PA)、4,4'-异丙基-双(环己基异氰酸  
酯)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、环丁烷-1,3-二异氰酸酯、环己  
烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯 (CHDI)、1,4-环己烷-双  
15 (亚甲基异氰酸酯) (BDI)、1,3-双(异氰酸甲基)环己烷 (H<sub>6</sub>XDI)、  
3-异氰酸甲基-3,3,5-三甲基环己基异氰酸酯及其混合物。

有用的脂肪族多官能异氰酸酯化合物的例子包括但不限于如下物  
质：1,4-二异氰酸四亚甲酯、1,4-己二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯  
20 (HDI)、1,12-十二烷二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-1,6-己二异氰酸酯  
(TMDI)、2,4,4-三甲基-1,6-己二异氰酸酯(TMDI)、2-甲基-1,5-亚戊基  
二异氰酸酯、二异氰酸酯二聚体、1,6-己二异氰酸酯的脲、1,6-六亚甲  
基二异氰酸酯(HDI)的缩二脲(Desmodur™ N-100 和 N-3200, 获自 Bayer  
Corporation, Pittsburgh, PA)、HDI 异氰脲酸酯 (Desmodur™ N-3300  
25 和 Desmodur™ N-3600, 获自 Bayer Corporation, Pittsburgh, PA)、  
HDI 异氰脲酸酯和 HDI 脲基二酮的混合物 (Desmodur™ N-3400, 获  
自 Bayer Corporation, Pittsburgh, PA), 及其混合物。

30 有用的芳基脂肪族多异氰酸酯的例子包括但不限于如下物质：间  
四甲代苯二亚甲基二异氰酸酯(m-TMXDI)、对四甲代苯二亚甲基二异



氰酸酯(p-TMXDI)、1,4-二异氰酸二甲苯酯(XDI)、1,3-二异氰酸二甲苯酯、对-(1-异氰酸乙基)-异氰酸苯酯、间-(3-异氰酸丁基)-异氰酸苯酯、4-(2-异氰酸环己基-甲基)异氰酸苯酯,及其混合物。

5 通常,优选的多异氰酸酯包括但不限于如下物质:1,6-己二异氰酸酯(HDI)、1,12-十二烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、双环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、MDI、所有上述物质的衍生物(包括 Desmodur™ N-100、N-3200、N-3300、N-3400、N-3600),及其混合物。

10

合适的市售多官能异氰酸酯例如:Desmodur™ N-3200、Desmodur™ N-3300、Desmodur™ N-3400、Desmodur™ N-3600、Desmodur™ H(HDI)、Desmodur™ W(双[4-异氰酸环己基]甲烷)、Mondur™ M(4,4'-二异氰酸二苯基甲烷)、Mondur™ TDS(98%的甲苯-2,4-二异氰酸酯)、Mondur™ TD-80(80%的甲苯-2,4-二异氰酸酯和20%的甲苯-2,6-二异氰酸酯异构体的混合物)和 Desmodur™ N-100,各种物质均获自 Bayer Corporation, Pittsburgh, PA。

15

其它有用的三异氰酸酯通过使3摩尔的二异氰酸酯与1摩尔的三元醇反应得到。例如,甲苯二异氰酸酯、3-异氰酸甲基-3,4,4-三甲基环己基异氰酸酯或间四甲代苯二亚甲基二异氰酸酯可与1,1,1-三羟甲基丙烷反应形成三异氰酸酯。与间四甲代苯二亚甲基二异氰酸酯反应得到的产物有市售的CYTHANE 3160(American Cyanamid, Stamford, Conn.)。

20

25

适用于制备本发明第一组分含氟氨基甲酸酯化合物的亲水性聚氧化烯化合物包括那些平均官能度大于1(优选为约2至5;更优选为约2至3;最优选为约2,诸如二醇的双官能化合物是最优选的)的聚氧化烯化合物。异氰酸酯反应性基团可为伯基或仲基,但伯基因其反应性较高而被优选。可使用具有不同官能度的化合物的混合物,例

30

如具有 1 个、2 个和 3 个异氰酸酯反应性基团的聚氧化烯化合物的混合物，以提供大于 1 的平均数。聚氧化烯包括那些具有 1 至 3 个碳原子的物质如聚氧乙烯、聚氧丙烯及其共聚物如同时具有氧乙烯与氧丙烯单元的聚合物。

5

含有聚氧化烯的化合物的例子包括聚乙二醇的烷基醚如聚乙二醇甲醚或聚乙二醇乙醚、羟基封端的环氧乙烷和 1,2-环氧丙烷无规共聚物和嵌段共聚物的甲基醚或乙基醚、氨基封端的聚环氧乙烷、聚乙二醇、聚丙二醇的甲基醚或乙基醚、羟基封端的环氧乙烷和 1,2-环氧丙烷的共聚物（包括嵌段共聚物）、一氨基或二氨基封端的聚环氧烷如 Jeffamine™ ED、Jeffamine™ EDR-148 和聚（氧化烯）硫醇。市售的脂肪族多异氰酸酯包括 Baygard™ VP SP 23012、Rucoguard™ EPF 1421 和 Tubicoat™ Fix ICB。

10

15

对第一组分有用的市售亲水性聚氧化烯化合物包括数均分子量 ( $M_n$ ) 在约 200 至约 2000 范围内的 Carbowax™ 聚（乙二醇）（获自 Union Carbide Corp.）；聚（丙二醇）如 PPG-425（获自 Lyondell Chemicals）；聚（乙二醇）和聚（丙二醇）的嵌段共聚物如 Pluronic™ L31（获自 BASF Corporation）；具有仲羟基的聚氧化烯四醇的“PeP”系列（获自 Wyandotte Chemicals Corporation），例如“PeP”450、550 和 650。

20

25

适用于制备本发明化学组合物的含氟单官能化合物包括那些含有至少一个  $R_f$  基团的化合物。 $R_f$  基团可含有直链、支链或环状的氟化亚烷基基团或其任意组合。 $R_f$  基团可在碳-碳链中任意含有一个或多个杂原子（即氧、硫和/或氮），从而形成碳-杂原子-碳链（即杂亚烷基）。通常优选全氟化基团，但氢或氯原子也可作为取代基存在，只要对每 2 个碳原子而言，不存在超过 1 个氢或氯原子即可。另外还优选任何  $R_f$  基团含有至少约 40% (wt) 的氟，更优选至少约 50% (wt) 的氟。基团终端部分通常是全氟化的，优选含有至少三个氟原子，例如

30

CF<sub>3</sub>O-、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>-、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF-、SF<sub>5</sub>CF<sub>2</sub>-。全氟化脂肪族基团（即式为 C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>-的那些基团，其中 n 为 2 至 12）是优选的 R<sub>f</sub> 基团，更优选 n=3-5，最优选 n=4。

5 有用的含氟单官能化合物包括下式的化合物：



其中：

R<sub>f</sub> 为如上所定义的全氟烷基基团或全氟杂烷基基团；

Z 为选自共价键、亚磺酰氨基、酰胺基、羧基或磺酰基的连接基团；和

R<sup>2</sup> 为具有 1 至 14 个碳原子、优选 1 至 8 个碳原子、更优选 1 至 4 个碳原子、最优选 2 个碳原子的二价直链或支链亚烷基、环亚烷基或杂亚烷基，和

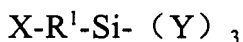
X 为异氰酸酯反应性官能团，例如 -NH<sub>2</sub>、-SH、-OH、-N=C=O 或 -NRH，其中 R 为 H 或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基。

有用的含氟单官能化合物的典型例子包括以下这些：

CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH,	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OH,
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )NH <sub>2</sub> ,	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH,
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH,	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH,
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> SO <sub>2</sub> N(H)(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH,	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH,
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> ,	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> OH,
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH,	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OH,
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH,	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH,
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH,	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub> ,
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ,	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SH,
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> F <sub>4</sub> OCF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH;
n-C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> CF(CF <sub>3</sub> )CON(H)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH;	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> CF(CF <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>3</sub> )OH;
C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> CON(H)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH;	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O(CF(CF <sub>3</sub> )CF <sub>2</sub> O) <sub>1-36</sub> CF(CF <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OH;

以及其它类似化合物及其混合物。如果需要，可使用其它的异氰酸酯反应性官能团代替所描述的这些官能团。

适用于本发明化学组合物的硅烷化合物为下式的那些化合物：



其中 X、R<sup>1</sup> 和 Y 如前述定义。因此，这些硅烷化合物在硅上含有 1 个、2 个或 3 个可水解基团 (Y)，和一个包含异氰酸酯反应性或活性氢反应性基团的有机基团 (X-R<sup>1</sup>)。可使用任何常规的可水解基团作为可水解基团 (Y)，例如选自由烷氧基、酰氧基、杂烷氧基、杂酰氧基、卤、肟等组成的组。可水解基团 (Y) 优选为烷氧基或酰氧基，更优选为烷氧基。

10

当 Y 为卤原子时，如果使用纤维素基材，从含卤硅烷中释放出的卤化氢会导致聚合物降解。当 Y 为肟基时，优选式为 -N=CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> 的低级肟基，其中 R<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 为含有大约 1 至 12 个碳原子的单价低级烷基，它们可相同或不同，优选选自由甲基、乙基、丙基和丁基组成的组。

15

典型的二价桥连基 (R<sup>1</sup>) 包括但不限于如下基团：-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- 和 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N (CH<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

20

其它优选的硅烷化合物为那些含有 1 个或 2 个可水解基团的化合物，例如具有 R<sup>2</sup>OSi (R<sup>7</sup>)<sub>2</sub>R<sup>1</sup>XH 和 (R<sup>8</sup>O)<sub>2</sub>Si (R<sup>7</sup>) R<sup>1</sup>XH 结构的那些化合物，其中 R<sup>1</sup> 如前述定义，R<sup>7</sup> 和 R<sup>8</sup> 选自苯基、脂环基、或具有大约 1 至 12 个碳原子的直链或支链脂肪基。优选地，R<sup>7</sup> 和 R<sup>8</sup> 为含有 1 至 4 个碳原子的低级烷基。

25

这些甲硅烷端基中的一部分水解后，可与含有 -SiOH 基或其它金属氢氧化物基团的基材表面发生内部反应，形成硅氧烷或金属氧烷键，例如：

30



5 这样形成的键特别是 Si-O-Si 键具有防水性，并能提高本发明化学组合物提供的去污点性的耐久性。

这类硅烷化合物为本领域的技术人员所熟知，许多为市售的或易制备的。代表性异氰酸酯反应性硅烷化合物包括但不限于如下物质：

10	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3;$	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3;$
	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5))_3$	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3;$
	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3;$	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3;$
	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3;$	$\text{HN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3;$
15	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2;$	$(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3;$
	$\text{HN}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3;$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCCH}_2\text{CH}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)\text{HNC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3;$
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3;$	$\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2;$
	$\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCONHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3;$	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
20	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

及其混合物。

25 可按照以下合成步骤制备本发明的化学组合物。本领域的一个熟练技术人员将理解这一点，即对步骤的顺序没有限制，并可改变以便制得所需的化学组合物。在合成中，可在干条件下、优选在溶剂中将多官能异氰酸酯化合物和单官能含氟化合物一起溶解，然后在存在催化剂并混合的情况下，在大约 40°C 至 80°C、优选在大约 60°C 至 70°C

30 下加热得到的溶液 0.5 至 2 小时，优选 1 小时。根据反应条件（如反

应温度和/或使用的多官能异氰酸酯)，可使用按多官能异氰酸酯/聚氧化烯混合物重量计高达约 0.5%的催化剂量，但通常需要约 0.00005%至约 0.5 % (wt)，优选 0.02%至 0.1% (wt)。

- 5           合适的催化剂包括但不限于叔胺和锡化合物。有用的锡化合物的例子包括 II 价锡盐和 IV 价锡盐，例如辛酸亚锡、二月桂酸二丁锡、二乙酸二丁锡、双(-2-乙基己酸)二丁锡和氧化二丁锡。有用的叔胺化合物的例子包括三乙胺、三丁胺、三亚乙基二胺、三丙胺、双(二甲基氨基乙基)醚、吗啉化合物如乙基吗啉、2,2'-二吗啉代二乙醚、
- 10           1,4-二氮杂二环[2.2.2]-辛烷 (DABCO, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wis) 和 1,8-二氮杂双环[5.4.0]-十一-7-烯 (DBU, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wis)。优选锡化合物。

- 然后将得到的含氟官能化氨基甲酸酯化合物及化合物进一步与一种或多种上述硅烷化合物反应。将硅烷化合物加入到上述反应混合物中，并与残余-NCO 基团中的大部分反应。上述温度、干条件和混合保持 0.5 至 2 小时，优选 1 小时。从而将含硅烷的端基键合到异氰酸酯官能化氨基甲酸酯化合物上。优选氨基硅烷，因为能在残余-NCO 基团和硅烷化合物的氨基之间发生快速完全的反应。当多官能异氰酸酯与亲水性双官能聚氧化烯和含氟单官能化合物的比能使得到的化合物具有羟基端基时，可使用并优选使用异氰酸基官能化硅烷化合物。
- 15
- 20

- 用上述平均官能度大于 1 的聚氧化烯化合物通过使得到的混合物中的任何残余-NCO 基团与一种或多种上述反应性聚氧化烯化合物反应来进一步官能化这些化合物。因此，使用与前述加料相同的条件将聚氧化烯化合物加入到反应混合物中。
- 25

- 本发明的涂料组合物进一步包括能提高排斥性/抵抗性/去除性的耐久性的第二辅助化合物。特别地，第二组分提高了通常的去污点性和去污垢性的耐久性。辅助化合物通常为非氟化的有机化合物，并在
- 30

后文中也被称为补充剂。能改善斥油性和/或斥水性的合适补充剂包括例如封端异氰酸酯（包括芳族和脂肪族封端异氰酸酯）、脂肪族多异氰酸酯和芳族或脂肪族碳二亚胺（包括芳族或脂肪族聚碳二亚胺）。能改善去污垢性和/或去污点性的辅助化合物通常为未氟化的有机化合物，例如包含聚氧化烯基团尤其是聚氧乙烯基团的封端异氰酸酯化合物。通常能提高排斥性或去污垢性/去污点性的耐久性的辅助化合物包括具有一个或多个能与纤维质基材表面反应的基团（或其前体）的未氟化有机化合物。其例子包括具有在此所述的异氰酸酯基或封端异氰酸酯的化合物。

5

用于制备第二组分补充剂的多异氰酸酯包括前述的第一组分使用的那些。特别地，前述脂肪族异氰酸酯因具有较好的光稳定性而被优选。

用于含氟组合物中第二组分补充剂的脂肪族多异氰酸酯优选为分子量至少为 350g/mol 的化合物。脂肪族异氰酸酯中游离异氰酸酯基的量通常为化合物总重量的至少 10 % (wt)，优选至少 20 % (wt)。合适的低分子量脂肪族异氰酸酯包括二异氰酸酯、三异氰酸酯及其混合物。例子包括 1,6-己二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-1,6-己二异氰酸酯和 1,2-亚乙基二异氰酸酯、双环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、脂肪族三异氰酸酯如 1,3,6-己基三异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯的环状三聚体和异佛尔酮二异氰酸酯（异氰脲酸酯）的环状三聚体。

10

在存在催化剂如有机锡化合物和常用反应条件下，聚氧化烯化合物通常与脂肪族多异氰酸酯反应。用于制备第二组分补充剂的聚氧化烯化合物包括前述的第一组分使用的那些。但是，聚氧化烯组分优选官能度小于 2 并更优选为 1。可使用具有不同程度官能度的聚氧化烯化合物的混合物，只要平均官能度小于 2 即可。有用的官能团包括任何对第二组分多异氰酸酯中的异氰酸酯基有反应性的基团，例如 -NH<sub>2</sub>、-SH、-OH、-N=C=O 或 -NRH，其中 R 为低级烷基。优选单官

15

20

能聚氧化烯化合物。

5 应选择聚氧化烯化合物的量使得能保留所需量的未反应异氰酸酯基。通常，聚氧化烯化合物的量应能使大约 25%至约 75%、优选 25%至 40%的可用异氰酸酯基反应。残余的异氰酸酯基可为游离的异氰酸酯基或优选为封端的异氰酸酯基。得到的反应混合物可用于本发明的组合物中。

10 聚氧化烯包括那些具有 1 至 3 个碳原子的物质，例如聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚氧四甲基烯及其共聚物如同时具有氧乙烯和氧丙烯单元的聚合物。含有聚氧化烯的有机化合物可含有 1 个或 2 个官能团如羟基或氨基。含有聚氧化烯的化合物的例子包括聚乙二醇的烷基醚如聚乙二醇甲醚或乙醚、羟基封端的环氧乙烷和 1,2-环丙烷的无规或嵌段共聚物的甲基醚或乙基醚、氨基封端的聚环氧乙烷、聚乙二醇、聚丙  
15 二醇的甲基醚或乙基醚、羟基封端的环氧乙烷和 1,2-环氧丙烷的共聚物（包括嵌段共聚物）、二氨基封端的聚环氧乙烷如 Jeffamine™ ED、Jeffamine™ EDR-148 和聚（氧化烯）硫醇。市售脂肪族多异氰酸酯包括 Baygard™ VP SP 23012、Rucoguard™ EPF 1421 和 Tubicoat™ Fix ICB。

20

“封端异氰酸酯”为部分异氰酸酯基已与封端剂反应的多异氰酸酯。异氰酸酯封端剂为这样一种化合物，在与异氰酸酯基团反应时，能产生在室温下不与通常室温下能与异氰酸酯反应的化合物反应但在  
25 高温下能与异氰酸酯反应性化合物反应的基团。通常，封端基团在高温下从封端的多异氰酸酯基团中释放出，从而再次产生随后可与异氰酸酯反应性基团反应的异氰酸酯基团，这可在纤维质基材的表面上观察到。在 Progress in Organic Coatings, 36(1999)第 14-172 页中 Douglas Wicks 和 Zeno W. Wicks Jr 的“Blocked isocyanates III: Part A. Mechanisms and chemistry”一文中详细描述了封端剂及其机理。

30



封端异氰酸酯可为芳族、脂肪族、环状或无环的，通常为封端的二异氰酸酯或三异氰酸酯或其混合物，可用异氰酸酯与具有至少一个能与异氰酸酯基团反应的官能团的封端剂反应而制得。优选的封端异氰酸酯为能通过高温下解封封端剂而在低于 150℃ 的温度下能与异氰酸酯反应性基团反应的封端多异氰酸酯。优选的封端剂包括芳基醇如苯酚、内酰胺如  $\epsilon$ -己内酰胺、 $\delta$ -戊内酰胺、 $\gamma$ -丁内酰胺，脞如甲醛脞、乙醛脞、甲基乙基酮脞、环己酮脞、苯乙酮脞、二苯甲酮脞、2-丁酮脞或二乙基乙二脞。进一步合适的封端剂包括亚硫酸氢盐和三唑。

5

10

根据本发明的具体实施方案，封端多异氰酸酯可包含多异氰酸酯例如二异氰酸酯或三异氰酸酯、封端剂和聚氧化烯化合物的缩合产物，聚氧化烯化合物具有 1 个或多个并优选 1 个异氰酸酯反应性基团，如羟基、氨基或硫醇基。这种有机化合物的例子包括上述那些化合物。特别优选在水中具有自乳化能力的封端多异氰酸酯。当联合应用在施用时需要高温的永久压制处理时，在纤维质基材上使用封端异氰酸酯化合物特别有效。

15

用于制备封端多异氰酸酯的多异氰酸酯的例子包括二异氰酸酯或三异氰酸酯及其混合物。具体例子有芳族二异氰酸酯如 4,4'-亚甲基二亚苯基二异氰酸酯、4,6-二-(三氟甲基)-1,3-苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、邻、间和对苯二亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸二苯基醚、3,3'-二氯-4,4'-二异氰酸二苯基甲烷、4,5'-二苯基二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸联苄基、3,3'-二甲氧基-4,4'-二异氰酸联苄、3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸联苄、2,2'-二氯-5,5'-二甲氧基-4,4'-二异氰酸联苄、1,3-二异氰酸苯、1,2-亚萘基二异氰酸酯、4-氯-1,2-亚萘基二异氰酸酯、1,3-亚萘基二异氰酸酯和 1,8-二硝基-2,7-亚萘基二异氰酸酯和芳族三异氰酸酯如多亚甲基多苯基异氰酸酯。

20

25

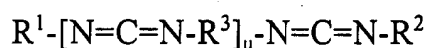
可用于制备封端异氰酸酯的更进一步的异氰酸酯包括脂环族二异

30

氰酸酯如 3-异氰酸甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯、3-异氰酸甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯；脂肪族二异氰酸酯如 1,6-己二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-1,6-己二异氰酸酯和 1,2-亚乙基二异氰酸酯；脂肪族三异氰酸酯如 1,3,6-己三异氰酸酯；芳族三异氰酸酯如多亚甲基多苯基异氰酸酯 (PAPI)；环状二异氰酸酯如异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 和双环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯。另外有用的为含有内部异氰酸酯衍生部分的异氰酸酯，例如含缩二脲的三异氰酸酯如获自 Bayer 的 DESMODUR™ N-100、含异氰脲酸酯的三异氰酸酯如获自 Huls AG, Germany 的 IPDI-1890，以及含氮杂环丁烷二酮 (azetinedione) 的二异氰酸酯如获自 Bayer 的 DESMODUR™ TT。另外，其它的二异氰酸酯或三异氰酸酯如那些获自 Bayer 的 DESMODUR™ L 和 DESMODUR™ W 以及三-(4-异氰酸苯基)-甲烷 (获自 Bayer 的 DESMODUR™ R) 也是合适的化合物。

15 市售封端芳族多异氰酸酯包括获自 Bayer Corp. 的 Baygard™ EDW 和获自 Ciba-Geigy 的 Hydrophobol™ XAN。

适用于本发明含氟组合物的另一类补充剂为亲水性碳二亚胺。已在例如 US4,668,726、US4,215,205、US4,024,178、US3,896,251、WO 20 93/22282、US5,132,028、US5,817,249、US4,977,219、US4,587,301、US4,487,964、US3,755,242 和 US3,450,562 中描述了合适的碳二亚胺。尤其适用于本发明的合适的碳二亚胺包括那些具有下式的化合物：



25 其中 u 值为 1 至 10，通常为 1 或 2，R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 各自独立地代表烷基，特别优选具有 6-18 个碳原子的直链、支链或环状脂肪基，R<sup>3</sup> 代表二价直链、支链或环状脂肪基。

30 再一类可有利地用作本发明含氟氨基甲酸酯处理组合物中第二组分的补充剂包括丙烯酸和/或甲基丙烯酸单体的亲水性聚合物。这类聚合物的具体例子包括丙烯酸和甲基丙烯酸部分烷基酯如丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>

烷基酯的均聚物或共聚物。这类丙烯酸酯应具有足够的游离（未酯化的）羧基以提供所需的亲水性。这类烷基酯的具体例子包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸十八酯和丙烯酸月桂酯。合适的聚合物的具体例子包括丙烯酸甲酯的均聚物和丙烯酸甲酯与丙烯酸十八酯的共聚物。一种特别有用的产品为 FC-672™，一种获自 3M 公司的丙烯酸酯污点阻断剂。

第一组分含氟氨基甲酸酯化合物与第二组分辅助化合物的比例可在约 12:1 到 1:12 的范围内，通常在约 3:1 到 6:1 的范围内。

用于纤维质基材的处理组合物包括本发明化学组合物和至少一种溶剂的溶液。当施用于纤维质基材时，处理组合物提供去污点特性并能在面对使用、清洗和自然环境中的磨损和磨蚀时表现出耐久性（即它们抗损耗）。

可在多种溶剂中溶解本发明的化学组合物，以形成适于将本发明的化学组合物涂敷到基材上的涂料组合物。纤维质基材处理组合物可含有约 0.1%至约 50 %（wt）的化学组合物。优选地，涂料组合物中使用的化学组合物为约 0.1%至约 10%（wt），最优选为约 2%至约 4%（wt）。

合适的溶剂包括水、醇、酯、乙二醇醚、胺、酮、烃、氯代烃、含氯烃及其混合物。根据正施用组合物的基材，优选水溶剂，因为它不会引起任何环境问题并因安全无毒而被接受。

可在多种纤维质基材上施用本发明的处理组合物而产生表现出持久去污点性能的制品。本发明的制品包括纤维质基材，该基材具有源于至少一种溶剂和本发明化学组合物的处理物。涂料组合物施用和固化后，基材显示出持久的去污点性能。

还可将处理组合物施用于其它基材，包括玻璃、陶瓷、石头、金属、半多孔材料如水泥浆、水泥和混凝土、木材、油漆、塑料、橡胶。

5 可将本发明的处理组合物施用于各种纤维质基材，包括机织物、编织物、无纺布、织物、地毯、皮革和纸。优选具有亲核基团的基材如棉，因为它们可键合到本发明化学组合物的硅烷基和/或异氰酸酯基团上，从而提高了纤维处理物的耐久性。可使用本领域熟练技术人员已知的任何施用方法，包括喷涂、浸渍涂、浸没涂、泡沫涂、雾化、气溶胶喷涂、喷雾、流涂等。

10

为给纤维质基材提供去除性/排斥性/抵抗性，将本发明的涂料组合物施用到基材上并使其在室温或高温下固化（即干燥）。

15 为影响对纤维质基材的处理，使纤维质基材与本发明的含氟组合物接触。例如，可将基材浸没到含氟处理组合物中，然后使被处理的基材通过浸轧机/滚轧机以除去过量的含氟组合物，并干燥或固化。可在室温下将处理后的基材放在空气中干燥，或可以选择性地或另外在例如烘箱中进行热处理。根据使用的具体系统或施用方法，通常在约50°C至约190°C的温度范围内进行热处理。通常，在大约120°C至170°C、特别是大约150°C至大约170°C的温度下保持约20秒至10分钟、  
20 优选3至5分钟是合适的。或者，通过在纤维质基材上喷涂组合物来施用化学组合物。优选常温固化在大约15至35°C（即室温）下进行，直至干燥，长达大约为24小时。利用热处理或常温固化，化学组合物还可与基材和在化学组合物的分子间形成化学键。

25

选择热处理还是常温固化通常取决于所需的最终用途。对于消费者应用，可能将组合物施用到家里要洗的衣物或地毯上，因而需要常温固化。对于工业应用，纤维质基材如织物在生产过程中可能常暴露于高温中，因而需要高温固化或热处理。通常，在有热处理时，  
30 优选那些含有封端异氰酸酯基团的组合物。

5 选择施用到纤维质基材上的处理组合物的量，以便能为基材表面提供足够高水平的所需性能，且基本上不会影响处理后的基材的外观和手感。以纤维上固含量或 SOF 计，通常这个量应使被处理纤维质基材上得到的含氟氨基甲酸酯组合物的量为纤维质基材重量的 0.05 % 至 5 % (wt)。可根据经验确定足以提供所需性能的量，并在必要时或根据需要增加这个量。

10 可用含氟组合物处理的纤维质基材尤其包括织物。纤维质基材可基于合成纤维如聚酯、聚酰胺和聚丙烯酸酯纤维，或天然纤维如纤维素纤维及其混合物。纤维质基材可为机织物和无纺布基材。优选的基材为纤维质材料如棉、人造纤维、TENCEL™ 和纤维质材料的混合物。

15 由至少一种溶剂和本发明化学组合物得到的处理后的基材，已被发现具有抗污垢性和/或抗污点性，并用简单洗涤方法就可去除污垢和/或污点。还发现固化的处理物有耐久性，并因此阻止由使用、清洗和气候中的损耗或磨损而引起的损耗。

20 下面的实施例是为了进一步描述本发明而不是限制本发明。除非另外说明，所有的份数和百分比均以重量计。

## 实施例

表 1

名称	原料	现有/制备
APTES	3-氨基丙基三乙氧基硅烷; $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
APTMS	3-氨基丙基三甲氧基硅烷; $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Sigma-Aldrich
BO	2-丁酮肟; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{NOH})\text{CH}_3$	Sigma-Aldrich
乙酸乙酯	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	Sigma-Aldrich
DBTDL	二月桂酸二丁锡; $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_2\text{Sn}[\text{CO}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3]_2$	Sigma-Aldrich
MeFBSE	N-甲基全氟丁烷磺酰乙醇; $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	通过使全氟丁烷磺酰氟与 $\text{CH}_3\text{NH}_2$ 和 2-氯乙醇反应制 得, 基本同 US2803656 (Ahlbrecht 等人) 实施例 1 描述
MIBK	甲基异丁基甲酮; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	Sigma-Aldrich
MPEG350	CARBOWAX™350; 甲氧基聚乙二醇 (分子量 <sub>平均</sub> =350)	Union Carbide, Danbury, CT
MPEG550	CARBOWAX™550; 甲氧基聚乙二醇 (分子量 <sub>平均</sub> =550)	Union Carbide, Danbury, CT
MPEG750	CARBOWAX™750; 甲氧基聚乙二醇 (分子量 <sub>平均</sub> =750)	Union Carbide, Danbury, CT
MPEG2000	CARBOWAX™2000; 甲氧基聚乙二醇 (分子量 <sub>平均</sub> =2000)	Union Carbide, Danbury, CT
N100	DESMODUR™ N-100; 当量重量=191; 基 于六亚甲基二异氰酸酯的多官能异氰酸酯 树脂	Bayer
N3300	DESMODUR™ N-3300; 当量重量=194; 基于六亚甲基二异氰酸酯的多官能异氰酸 酯树脂	Bayer, Pittsburgh, PA
PEG1000	CARBOWAX™1000; 聚乙二醇 (分子量 <sub>平均</sub> =1000)	Union Carbide
PEG1450	CARBOWAX™1450; 聚乙二醇 (分子量 <sub>平均</sub> =1450)	Union Carbide
PEG3350	CARBOWAX™3350; 聚乙二醇 (分子量 <sub>平均</sub> =3350)	Union Carbide
FC-672	丙烯酸脂污点阻断剂	Minnesota Mining and Manufacturing, St Paul, MN

## 织物

试验织物包括：65/35 聚酯/棉斜纹机织物（8 盎司/平方米基重；获自 Avondale Mills, Graniteville, SC）、50/50 聚酯/棉平纹纺织物（6 盎司/平方米基重；获自 Rccves Brothers Inc, Spartanburg, SC）和 60/40 棉/聚酯凹凸编织物（5 盎司/平方米基重；获自 Cleveland Mills, Lawndale, NC）。

## 组合物的施用与测试

### 施用组合物到聚酯/棉机织物上

将 65%聚酯、35%棉的斜纹织物浸渍到稀释的聚合物溶液中，并立即送出通过辊隙。调整溶液浓度，以使得织物在干燥时的含氟固体涂层在织物固体总重的 0.2%至 0.45%范围内。溶液还含有占溶液重量大约 10%的乙二醛型树脂 PERMAFRESH™ ULF（Omnova Solutions, Inc., Chester, SC）、占溶液重量大约 2.5%的柠檬酸活化的氯化镁催化剂 CATALYST™ 531（Omnova Solutions, Inc.）和占溶液重量大约 0.1%的非离子表面活性剂 PAT-WET™ LF-55（Yorkshire Pat-Chem Inc., Greenville, SC）。在 150℃下干燥并固化织物 10 分钟。对织物进行各种性能测试。

### 施用组合物到棉/聚酯编织物上

按与机织物相同的方式处理编织物，除了使用占溶液重量大约 12%的预催化乙二醛型树脂 PREERAZ™ 845（Noveon, Inc., Cleveland, OH）代替上述树脂和催化剂的联合物。

### 性能试验-斥油性

这个试验测量被处理织物对油类攻击的抵抗性。将一滴标准表面张力流体（级数为 8，降低表面张力）滴到处理过的织物上。如果 30 秒后没有润湿，就试验临近的最高标号流体（临近的最低表面张力）。当最低标号流体渗透入织物时，临近的较低数就是等级。例如，如果 4 号流体润湿织物，则织物为 3 等级。在 3M Protective Material Division

的“Oil Repellency Test I”方法（文件#98-0212-0719-0）中记载了试验的更详细描述。

#### 性能试验-斥水性：

- 5           这个试验测量被处理织物对水类攻击的抵抗性。将一滴标准表面张力流体（级数为 11，降低表面张力，基于水和水/异丙醇混合物，其中 100%水为 0 等级，100% IPA 为 10 等级）置到处理过的织物上形成水珠。如果 30 秒后没有润湿，就试验临近的最高标号流体（临近的最低表面张力）。当最低数流体渗透入织物时，临近的较低数就是等级。例如，如果 4 号流体润湿织物，则织物为 3 等级。在 3M Protective Material Division 的“Water Repellency Test II”方法（文件#98-0212-0721-6）中记载了试验的更详细描述。
- 10

#### 性能试验-模拟抗污染

- 15           这个试验测试处理后的纤维质基材对水类攻击的抵抗性。通常将 12in×18in 的地毯样品分成 3-6 份。留下 1 份不处理作为比较，其它的用保护性涂饰剂来处理并在  $T \leq 100^{\circ}\text{F}$ 、相对湿度  $< 50\%$  的室温下干燥。将处理后的制品固定到装有一半重 10g 和一半重 20g 的 40 个陶瓷小球以及 20g 3M 标准油状测试污染物（获自 3M Protective Materials Division Product 41-4201-6292-1）的滚筒内。转动滚筒 10 分钟，然后再向相反方向转动 10 分钟。取出地毯并在两个方向上抽真空，比较处理后的区域与未处理的区域。在同一样品范围内进行直接比较，评定等级为 1-5，其中 3 是未处理的，1 受了较多的污染，5 没有任何明显的污染。在 AATC “Artificial Antisoiling Test”方法 123-1995 中记载了试验的更详细描述。
- 20
- 25

#### 性能试验-抗酸性污点性

这个试验测试处理后的纤维质基材对红色酸性染料污点的抵抗性。按照测试方法 AATCC TM 175-1998。

30



### 性能试验-斥油性-耐久性

按照 3M Protective Materials Division “Laboratory Laundering Procedures” 家庭洗涤模拟（文件#98-0212-0703-4）所述，在处理过且随后连续洗涤 5、10 或 20 次，然后用转鼓干燥的织物上进行斥油性试验。

### 性能试验-去污点性

这个试验评价在模拟的家庭洗涤过程中从处理过的织物表面去除强加油类污点的能力。将 5 滴矿物油、Stain K (Kaydol, Witco Chemical Co.) 滴到织物表面的一个坑内，在织物上另一个坑内滴入 5 滴 MAZOLA™ 玉米油、Stain E，在织物上第三个坑内滴入 5 滴脏机油 (3M Co.)。用玻璃纸盖住坑，并各自用 5 磅重物压 60 秒。从织物上移去重物 and 玻璃纸，悬挂织物样品 15 至 60 分钟，然后洗涤并干燥。与评定等级板对照评价样品，并分配给 1-8 的数字。8 代表全部除去污点，1 则表示有非常深的污点。3M Protective Material Division 的“Stain Release Test I”方法（文件#98-0212-0725-7）记载了试验的更详细描述。

### 性能试验-去污点性-耐久性

按照 3M Protective Material Division “Laboratory Laundering Procedures” 家庭洗涤模拟（文件#98-0212-0703-4）所述，在处理过且随后连续洗涤 5、10 或 20 次，然后用转鼓干燥的织物上进行去污点试验。

### 性能试验-织物吸收性

这个试验提供织物吸收性的粗略指标。将一滴水置于织物表面，记录水滴吸入织物、留下无光泽的润湿表面需要的时间。在 3M Protective Material Division “Fabric Absorbency Test” 方法（文件#98-0212-0710-9）中记载了试验的更详细描述。吸收时间还称作吸水时间。还记录润湿时间，其为从施加水滴直到水滴下开始显现变暗或润湿的

迹象所经过的时间。

制备物 1:

含氟氨基甲酸酯 MeFBSE/N3300/PEG 1450/APTES

5           将 MeFBSE (58.89g)、DBTDL (3 滴; ~20mg) 和 MIBK (237.0g)  
装入 1 升烧瓶中。在通入干燥氮气下将搅拌的混合物的温度升到 60°C,  
然后缓慢加入 N3300 (40.0g), 并保持温度在 60-65°C 之间。加毕,  
反应混合物在 60°C 下搅拌 1 小时。然后逐滴加入 APTES (4.56g),  
保持反应混合物温度低于 65°C, 并搅拌 30 分钟。后加入固体 PEG 1450  
10           (14.95g), 然后利用 FTIR 跟踪反应至结束, 这可由在大约 2289 波  
数的-NCO 峰的消失来确定。

          乳化: 向这种剧烈搅拌后的有机混合物中缓慢加入去离子水  
(944g; @60°C)。然后超声处理预乳化的混合物 2 分钟。使用连接  
15           到吸气器上的旋转蒸发器除去混合物中的 MIBK。得到的乳化液为 20-  
30%固含量。

          按照制备物 1 中描述的方法制造制备物 2-11 和对比制备物 C1,  
使用相等的重量比, 替代原料列于表 2。

20

表 2

制备物 编号	异氰酸酯 当量重量 (类型)	MeFBSE的 当量重量	氨基硅烷 当量重量 (类型)	乙二醇 当量重量 (类型)	
5	1.00 (N3300)	0.80	0.10 (APTES)	0.10 (PEG 1450)	
	1a	1.00 (N3300)	0.80	0.10 (APTMS)	0.10 (PEG 1450)
	2	1.00 (N3300)	0.80	0.05 (APTES)	0.15 (PEG 1450)
	3	1.00 (N3300)	0.70	0.15 (APTES)	0.15 (PEG 1450)
	4	1.00 (N100)	0.80	0.05 (APTES)	0.15 (PEG 1450)
	5	1.00 (N100)	0.80	0.10 (APTES)	0.10 (PEG 1450)
10	6	1.00 (N3300)	0.80	0.075 (APTMS)	0.125 (PEG 1450)
	2a	1.00 (N3300)	0.80	0.05 (APTMS)	0.15 (PEG 1450)
	C1	1.00 (N3300)	0.80	--	0.20 (PEG 1450)
	7	1.00 (N3300)	0.80	0.05 (APTES)	0.15 (MPEG 350)
	8	1.00 (N3300)	0.80	0.05 (APTMS)	0.15 (MPEG 550)
15	9	1.00 (N3300)	0.80	0.05 (APTMS)	0.15 (PEG 1000)
	10	1.00 (N3300)	0.80	0.05 (APTMS)	0.15 (MPEG 2000)
	11	1.00 (N3300)	0.80	0.05 (APTMS)	0.15 (PEG 3350)

## 20 在地毯上的试验

使用去离子水将制备物 1-11 和对比制备物 C1 稀释成 3%固含量的乳液，并经雾化喷涂施用到地毯（Blue Transition III 未用过的地毯，获自 Shaw Industries, Dalton, GA）上以产生 0.6g/ft<sup>2</sup> 的固体添加物。

25 实施例 C1-C11 的静态斥水性（性能试验-斥水性）、静态斥油性（性能试验-斥油性）、抗污染性（性能试验-抗污染抵抗性）和抗酸性污点试验（性能试验-抗酸性污点）的结果列于表 3。

表 3

实施例	制备物编号	静态斥水性	静态斥油性	抗污性	抗酸性 污斑性	
5	C1	4	4	3.5	3.5	
	C2	1	4	4.5	3.5	
	C3	2	4	4	3.5	
	C4	3	3	3.5	3.5	
	C5	4	2	2	4	3
10	C6	5	2	2	4	3
	C7	6	4	4	4.5	3.5
	C8	7	3	3	4.5	3.5
	C9	8	2	3	4.5	3.5
	C10	9	3	3	4.5	3.5
15	C11	10	1	2	3.5	3.5
	C12	11	去离子水	2	3	3.5
	C14	C3 (未处理)	无	无	3	1

在织物上的试验：

20 用去离子水将制备物 1-11 和对比制备物 C1 稀释成 4%固含量的乳液，并施用到棉/聚酯 35/65 混纺织物（#7206，获自 Test Fabrics Inc. Middlesex, NJ）上产生 0.8 g/ft<sup>2</sup> 的添加量。

表 4

实施例	制备物编号	静态斥水性	静态斥油性	抗污性	
5	C15	C1	3	4	3.5
	C16	1	3	4	4.5
	C17	2	3	4	4
	C18	3	1	4	3.5
	C19	4	1	2	4
	C20	5	1	2	4
10	C21	6	3	5	4.5
	C23	未处理	0	0	1

制备物 12:

封端异氰酸酯补充剂 N100/MPEG 750/BO

15 将 N100 (95.5g)、乙酸乙酯 (250.0g) 和 MPEG 750 (125.0g) 加入到装有回流冷凝器、机械搅拌器、热电偶和氮气入口管的 1 升烧瓶内。向该搅拌混合物中加入 DBTDL (0.25g)，并加热至 75°C，搅拌过夜。然后冷却混合物到室温，搅拌下逐滴加入 BO (29.1g)。将混合物加热至 75°C 并搅拌过夜。缓慢加入去离子水 (750.0g)，滴加过程中使温度保持在 65°C-75°C 之间。使用超声均化器 (型号 CPX 600, 20 获自 Cole Parmer, Vernon Hills, IL) 均化混合物 5 分钟。减压蒸馏除去乙酸乙酯，得到混浊溶液。

制备物 13-15

25 使用表 5 所示的原料替代物，按照制备物 12 的上述过程制造制备物 13-15。

表 5

制备物	固含量%	MPEG	-NCO 当量	-OH 当量	BO 当量	水当量
13	31.1	550	1.00	0.33	0.67	0.00
14	30.5	750	1.00	0.33	0.38	0.29
15	31.7	2000	1.00	0.33	0.67	0.00

5

表 5 将制备物 C1、2 和 7 施用到 50/50 聚酯/棉平纹编织织物上的结果。

10

表 6

			初始					
实施 例	制备物	纤维 上的 固 含量	斥油性	润湿 性	吸收性	K	E	C
C24	--	--	0	0.5	30	5	5	3
C25	2	0.20	6	23	30	6.5	6	5.5
C26	C1	0.19	6	15	30	7	6.5	6
C27	2a	0.22	6	24.3	30	6.5	7	6.5

15

20

表 6 制备物 C1、2 和 8 施用到 50/50 聚酯/棉编织织物上的结果；持续洗涤（5、10 和 20 次）。

表 7

实例	5次洗涤					10次洗涤					20次洗涤							
	O/R	润湿性	吸收性	K	E	C	O/R	润湿性	吸收性	K	E	C	O/R	润湿性	吸收性	K	E	C
C24	0	0.5	6.3	5	5	3	0	0.5	6.7	5	5	3	0	0.5	5.1	5	5	3
C25	3	13	30	6.5	6.5	5	1.5	2.3	30	6	7	6	0.5	1.3	30	6.5	6	4
C26	0	0.5	30	6.5	7	5	0	0.5	30	6	6.5	5	0	0.5	23	6	6	5
C27	3	18	30	6.5	6.5	6.5	1.5	1.3	30	6.5	7	5	1	0.5	30	6.5	6	4

表 6 和 7 中，实施例 C-26 表明在没有硅烷的情况下，在 5 次洗涤时就没有斥油性，而实施例 C-25 和 C-27 具有硅烷，到 20 次洗涤仍表现出斥油性耐久性。实施例 C-25 和 C-27 比实施例 C-26 表现出更长的吸收时间。较长的吸收时间为织物抵抗含水溶液物质如水润湿的度量。在所有实施例中，去污点值至少为 1 点，或明显好过比较例 C-24。

表 8 制备物 7（纤维上 0.45%固含量）与各种补充剂在 60/40 棉/聚酯凹凸编织纤维上的结果。

表 8

实施 例	制备物	C4 sof	补充剂 sof	初始					
				O/R	润湿 性	吸收性	K	E	C
C-28	-	-	-	0	0.5	0.5	5	6.5	3
C-29	2	0.453		4	1.7	30	7	7.5	6.5
1	2a & 13	0.453	0.53	4.5	2.7	30	7	7.5	7.5
2a	2a & 14	0.453	0.52	4.5	6.7	30	7.5	8	7.5
3	2a & 15	0.453	0.54	5	2.8	30	7.5	8	7.5

表 9 制备物 2 施用到 60/40 棉/聚酯编织纤维上的结果；持续洗涤（4、8 和 12 次）



表 9

实例	4次洗涤					8次洗涤					12次洗涤					
	O/R	润湿性	吸收性	K	E	C	润湿性	吸收性	K	E	C	润湿性	吸收性	K	E	C
C-28	0	0.5	0.5	5	6.5	3	0.5	0.5	5	6	3	0.5	0.5	5	6.5	3
C-29	0	1.1	30	6.5	7	6.5	0.5	30	6.5	7	6.5	0.5	30	6.5	6.5	5
1	0	2.2	30	7	7	7	1	30	6.5	7	6.5	0.5	30	6.5	6.5	6.5
2	0	1.2	27.1	7.5	7.5	7	1.2	27.8	7	7.5	7	0.5	30	7	7	6.5
3	0	1.3	30	7.5	7	7	0.5	5.8	6.5	7.5	6.5	0.5	5	7	7	6

表 8 和表 9 显示了单独含氟化合物在编织基材上的性能 C-29 和含氟化合物与各种补充剂制备物 1、2、3 的性能。在实施例 1 和 2 中，分别用 MPEG 550 和 750 补充剂，到至少 12 次洗涤时，均延长了吸收时间和改善了去 Stain C 性。在实施例 3 中，使用补充剂 MPEG 2000，改善了去 Stain C 性。总之，通过结合使用氟化物质和烃类补充剂来处理提高了去污点性。

表 10 在 65/35 聚酯/棉斜纹织物上施用了纤维上固含量为 0.29% 的制备物 1 和各种补充剂的结果。

表 10

实施例	制备物	C4 sof	补充剂SOF
C-30	-	-	-
C-31	1	0.289	-
4	1a & 13	0.289	0.44
5	1a & 14	0.289	0.43
6	1a & 15	0.289	0.45

表 11 施用 3% 的制备物 1 到 65/35 聚酯/棉斜纹织物上初次、5 和 10 次洗涤时的结果。

表 11

实例	初始							5次洗涤							10次洗涤						
	O/R	润湿性	吸收性	K	E	C	O/R	润湿性	吸收性	K	E	C	O/R	润湿性	吸收性	K	E	C			
C-30	0	0.5	3.1	6	6	4	0	0.5	0.5	6	6.5	4	0	0.5	0.5	6	6.5	4			
C-31	6	30	30	7	7	4	5	30	30	7	6.5	3	4	30	30	7	6.5	3			
4	6	30	30	7.5	7.5	7	5	30	30	7.5	7	6.5	3.5	30	30	7	7	5			
5	6	30	30	7.5	7	7	4	30	30	7.5	7	6.5	2	30	30	7.5	7	6			
6	6	30	30	7.5	7.5	7	2	10.8	30	7.5	7	7	1.5	1.9	30	7.5	7	6.5			

表 12 施用 3% 的制备物 1 到 65/35 聚酯/棉斜纹织物上 20、25 和 30 次洗涤时的结果。

表 12

	20次洗涤						25次洗涤						30次洗涤					
	O/R	润湿性	吸收性	K	E	C	O/R	润湿性	吸收性	K	E	C	O/R	润湿性	吸收性	K	E	C
C-30	0	0.5	0.5	6	6	4	0	0.5	0.5	6	6.5	4	0	0.5	0.5	6	6.5	4
C-31	2	11.1	30	7	7	3	2	4.5	30	7	6.5	2.5	1.5	4.1	30	7	6.5	2.5
4	2	2.3	30	6.5	7	6.5	1.5	4.2	30	7	7	6	1	2.5	30	7	6.5	6
5	1	9.2	30	7	7	6	0.5	1.6	30	7	6.5	6	0.5	1.6	30	7	6.5	6
6	0	0.5	11.7	7.5	7	7	0	0.5	10.6	7.5	7.5	7	0	0.5	2.8	7.5	7.5	7

表 10、11 和 12 描述了各种制备物在另外一种织物 65/35 聚酯/棉斜纹织物上的性能。补充剂制备物 13 和 14 的抗吸收益处再次在实施例 4 和 5 中得到证明。所有的补充剂实施例 4、5 和 6 在多至 30 次家庭洗涤中表现出明显改善的去 Stain C 性。另外，一般说来，结合烃类补充剂和含氟化合物能改善去污点性。

表 13 表明环境条件下的固化组合物 (7) 能为织物提供超过比较例 (C-32、C-33) 的去污点益处。

表 13

实施例	制备物	C4 sof	补充剂SOF	固化温度	初始			
					O/R	K	E	C
C-32	-	-	-	RT	0	6	6	4
C-33	-	-	-	300F	0	6	6	4
7	6 & 15	0.56	0.16	RT	0	6.5	7	6
8	6 & 15	0.56	0.16	150F	1	7	7	6
9	6 & 15	0.56	0.16	200F	5	7	8	6.5
10	6 & 15	0.56	0.16	250F	5	7.5	7.5	7
11	6 & 15	0.56	0.16	300F	5	7	7.5	7.5