

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

D06M 13/322

//D06M101: 06

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00129067.3

[43]公开日 2001年4月11日

[11]公开号 CN 1290780A

[22]申请日 2000.9.29 [21]申请号 00129067.3

[30]优先权

[32]1999.9.30 [33]EP [31]99119417.6

[32]2000.6.6 [33]DE [31]10028050.1

[71]申请人 西巴特殊化学品普法希股份有限公司

地址 联邦德国朗韦德

[72]发明人 F·迪尔施尔 S·吕德曼 E·施德克

H·高根里德

W·阿特纳

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 谭明胜

权利要求书5页 说明书27页 附图页数0页

[54]发明名称 用于纤维材料的抗油和抗水整理的组合物

[57]摘要

包含一种含全氟代烷基基团的酯和一种同样含有全氟化烷基基团的低聚聚氨酯或聚氨酯的组合物,该组合物用于片状纺织材料的抗油和抗水整理。组合物也可以另外包括含有全氟烷基基团及增充剂的丙烯酸聚合物。特别使用该组合物的非离子水分散体得到能在机械磨损后(其性能)几乎没有任何损失且具有优良LAD效果的纺织品。

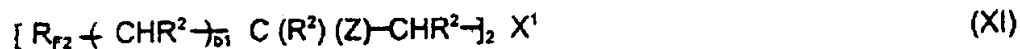
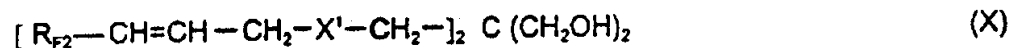
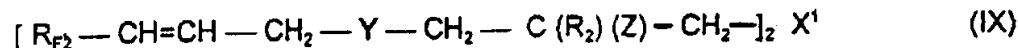
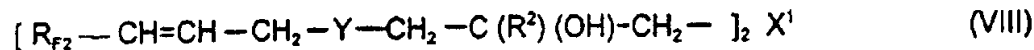
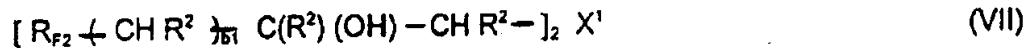
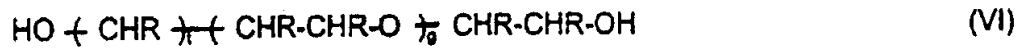
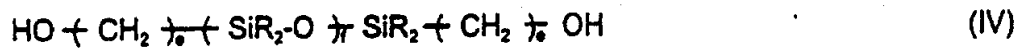
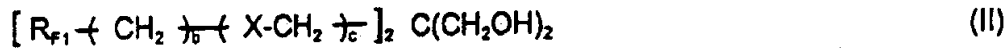
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

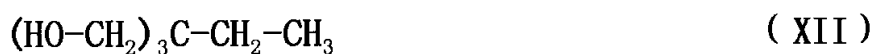
1、包含组分 A 和组分 B 的一种组合物，组分 A 是一种酯或酯的混合物，由通式 (I) 的二元羧酸或其混合物与选自通式 (II) ~ (XI) 的二元醇或其混合物反应而获得

5



必须限定的是：至少有一种通式 (II) 或通式 (III) 或通式 (VII) ~ (XI) 之一的二元醇参加反应；组分 B 为一种低聚聚氨酯或聚氨酯，可通过选自通式 (II) ~ (XII) 的二元醇或二元醇的混合物与通式 (XIII) 的二异氰酸酯或二异氰酸酯的混合物反应而获得，

10



其中，所有的 R 独立地为氢或者为含 1 ~ 4 个碳原子的烷基，

a 为 2 ~ 10，优选 2 ~ 6，

15

b 为 1 ~ 4，

c 为 0 或 1，

d 为 0 或 1，

R_{F1} 为 CF₃ 或 CF₂ h₁，

h₁ 为 3 ~ 15，优选 7 ~ 11，

当 d 是 1 时，R' 为 $\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{R}_{\text{F}1}$ 而当 d 是 0 时，R' 为 $\text{---} \text{X} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{R}_{\text{F}1}$ ，

e 为 1 ~ 4，

f 为 10~50,

g 为 0~6,

t 为 0~8,

X 是 -O-、-S-、-NR- 或 -PR- 优选为 -S-,

5 R'' 是 R 或 -CH₂CH₂OH,

X¹ 是 -O-, -S-, -NR²-, -PR²-, -S-(CH₂)_{n1}-S-, -(S)_{n1}-, -S(O₂)- 或
-S(O₂)-(CH₂)_{n1}-S(O₂)- 优选是 -S-,

Y 是 -O-, -S-, -NR²- 或 -PR²-, 优选 -O-,

Z 是 -(CH₂)_{n2}-(OC_pH_{2p})_{n3}-(OCHR-CHR)_{n4}-OH,

b1 为 1~4, 优选 1,

c1 为 0~8,

d1 为 0~8,

R_{F2} 是 CF₃-(CH₂)_{n2},

h2 为 3~9, 优选 7~11,

10 e1 为 0~8,

所有的 R² 独立地为氢或者为含 1~18 个, 优选 2~6 或 16~18 个
碳原子的带支链或不带支链的烷基,

p 为 3~8,

u 为 2~8,

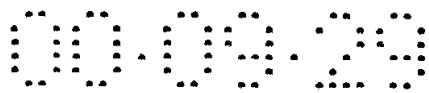
15 R''' 是含 4~40 个碳原子的二价脂基或环脂基或者是具有如下通式
的二价芳基:

-C₆H₃(R)- 或 -C₆H₃(R)-CH₂-C₆H₃(R)- 或 -C₆H₃(R)-CR₂-C₆H₃(R)-

其中, C₆H₃ 是三价苯基, 并且如有必要可使在二元醇和二异氰酸酯
的反应产物中残留的任何异氰酸酯基封闭。

20 2、权利要求 1 中的组合物, 其中组分 A 是由二元羧酸或二元羧酸
混合物与二元醇或二元醇混合物按比例反应而获得, 这一比例为, 每 1
摩尔 -COOH 基团对应使用总的 0.9-1.1 摩尔的醇 OH 基团, 且 50-100
% 的 OH 来自通式 (II) 和/或 (III) 和/或通式 (VII)、(VIII)、
(IX)、(X) 或 (XI) 的二元醇。

25 3、权利要求 1 或 2 中的组合物, 其中组分 B 是由二元醇或二元醇
混合物与二异氰酸酯或二异氰酸酯混合物按比例反应获得, 这一比例



为每 1 摩尔的醇 OH 基团对应使用 0.9 - 1.1 摩尔 -NCO 基团，且反应后尚存在的任何异氰酸酯基团用酮肟封端，优选用丁酮肟、丙酮肟或甲基异丁基酮肟封端。

4、权利要求 1-3 中的一项或多项权利要求的组合物，它是水分散体，除了组分 A 和 B 以外它，另外包括分散剂，优选非离子分散剂，或分散剂的混合物，优选非离子分散剂。

5、权利要求 1-4 中的一项或多项权利要求的组合物，另外包括一种或多种组分 C、D 和 1,2-丙二醇，组分 C 是含有一种或多种 R_{F1} 和 R_{F2} 基团的丙烯酸的或甲基丙烯酸均聚物或共聚物，其中 R_{F1} 和 R_{F2} 均如权利要求 1 中定义；组分 D 是二异氰酸酯或聚异氰酸酯，其 -NCO 基团被封端，优选被酮肟封端。

6、权利要求 1-5 中的一项或多项权利要求的组合物，其中当组分 A 是由通式 (II) - (VI) 的二元醇或二元醇混合物制备时，组分 A 和组分 B 的重量比是 1:1-5:1；当组分 A 是由通式 (VII) - (XI) 的二元醇或二元醇混合物制备时，重量比 1:10-5:1，优选范围是 1:1-5:1。

7、权利要求 4-6 中的一项或多项权利要求的组合物，包括：

5 wt - 50 wt% 的组分 A，特别是 5 wt - 25 wt %

3wt - 40wt% 的组分 B，特别是 5wt - 25wt %

0 - 30wt% 的组分 C，特别是 3wt - 20wt %

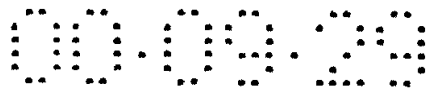
0 - 20wt% 的组分 D，特别是 3wt - 15wt %

0.5wt - 10wt% 的分散剂或分散剂混合物

0 - 20wt% 的 1,2-丙二醇。

8、权利要求 1-7 中的一项或多项权利要求的组合物，其中组分 A 是由己二酸与通式 (II) 中的二元醇混合物反应获得的酯，通式 (II) 中 $b=2$, $c=1$, $X=-S-$ 和 $R_{F1} = CF_3-(CF_2)_{h1}-$ ，其中混合物中的独立二元醇的 $h1$ 为 7-11。

9、权利要求 1-7 中的一项或多项权利要求的组合物，其中组分 A 是由己二酸与通式 (VII) 或通式 (VIII) 中的二元醇或选自通式 (VII) 或通式 (VIII) 中的二元醇的混合物反应获得的酯，其中 X^1 是 -S- 或 -NR²-， b^1 是 1 及 Y 是 -O-， $R_{F2} = CF_3-(CF_2)_{h2}-$ ，其中混合物中的独立



二元醇中 h2 为 7-11。

10、权利要求 1-9 中的一项或多项权利要求的组合物，其中组分 B 是通过如下方法制得的低聚聚氨酯或聚氨酯，即，使通式 (II)、通式 (VII) 或通式 (VIII) 中的二元醇与通式 $\text{OCN}-\text{R}''-\text{NCO}$ 的二异氰酸酯按一定量反应使所得到的反应产物没有游离的 $-\text{NCO}$ 基团，只有游离的 OH 基团，其中 R'' 是一种含 6-12 个碳原子的线性或支链亚烷基基团；然后进一步与含 10-40 个碳原子的环状脂肪族二异氰酸酯按一定量反应，使得到的反应产物含有游离的 NCO 基团；然后再与通式 (V) 的二元醇按一定量反应，使得到的反应产物 (组分 B) 不含游离的 NCO 基团。

11、权利要求 4-10 中的一项或多项权利要求的组合物，包括非离子分散剂，该非离子分散剂包含通式为 $\text{R}^1-\text{O}-(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n-\text{H}$ 的乙氧化醇或乙氧化醇混合物，其中 R^1 是含有 6-22 个碳原子的线性或支链烷基基团，且 n 等于 4-40。

12、一种制备权利要求 4-11 中的一项或多项权利要求的组合物的方法，它包括制备组分 A 和 B 的混合物、该混合物任选另外包括有机溶剂和/或组分 D；使用非离子分散剂或分散剂混合物而不使用阴离子或阳离子分散剂将该混合物分散到水中；然后任选去除有机溶剂和任选添加另外的组分。

13、权利要求 12 中的方法，其中该混合物包括一定量的组分 A 和 B，A 与 B 的重量比范围是 1:10-5:1，优选 1:1-5:1。

14、权利要求 12 或 13 中的方法，其中该混合物按一定量被分散，以不含有机溶剂的组合物总重量为基础，该组合物包括 10 wt-50 wt% 的、特别是 10 wt-35 wt% 的组分 A 和 B 的总量。

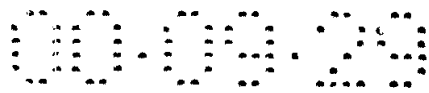
15、权利要求 12-14 中的一项或多项权利要求的方法，其中使用的非离子分散剂是一种通式为 $\text{R}^1-\text{O}-(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n-\text{H}$ 的乙氧化醇或这种醇的混合物，其中 R^1 和 n 如权利要求 11 中定义。

16、由权利要求 12-15 中一项或多项权利要求的方法获得的组合物。

17、权利要求 1-11 或 16 中的一项或多项权利要求的组合物用于处理纤维材料、特别是用于处理片状纺织材料的应用。

00.00.29

18、权利要求 17 中的应用，其中，纤维材料是 50 wt - 100 wt% 的合成聚合物，特别是聚酯、聚丙烯腈和/或聚酰胺；及 0 wt - 50 wt% 的天然纤维，特别是纤维素。



说明书

用于纤维材料的抗油和抗水整理的组合物

5 本发明涉及一种包括含氟酯和低聚聚氨酯或聚氨酯的组合物，进一步涉及一种制备这一组合物水分散体的特别有利的方法以及这一组合物在纤维材料处理中的应用。

已经知道，可以使用含氟聚合物对纤维材料、特别是片状功能性织物进行油和水的防护整理。常常使所用的含全氟化基团 (R_F) 的聚合物以水分散体的形式应用于织物。这里有用的聚合物包括丙烯酸酯的
10 均聚物或共聚物、含有 R_F 基团的聚氨酯和聚酯。

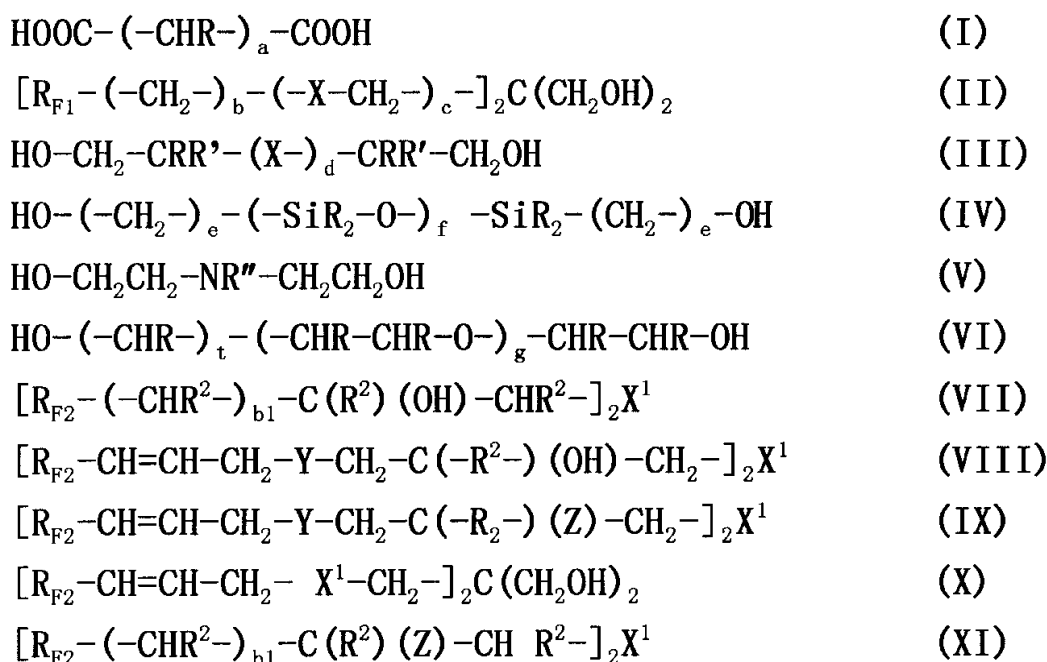
例如，在美国专利 4,742,140、5,725,789 和 3,491,169 中叙述了含 R_F 基团的丙烯酸酯在织物后处理中的应用，在美国专利 5,019,428 中公开了含 R_F 基团的聚氨酯的应用，在美国专利 3,923,715 中公开了含 R_F 基团的酯和无氟乙烯基聚合物的混合物的应用，欧洲专利 208,421
15 同样叙述了用于织物的抗油和抗水整理的混合物，W095/33093 涉及了包含含氟化合物和增充剂的织物整理，最后，在美国专利 4,264,484 和 4,401,780 中同样公开了包含含氟组分的混合物及其在片状织物材料整理中的应用。

现有技术中的组合物对于织物材料的抗油和抗水整理来说缺乏最
20 理想的性能。首先，许多这类组合物水分散体的稳定性欠佳，这便是它的一个缺点，因为对于织物整理来说，组合物以水分散体的形式使用是技术上和经济上最好的方法；其次，在许多情况下如有需要只有在织物上加入大量的产品才能达到要求的性能；第三，常常发现的一个缺点是，整理后织物的性能受摩擦而过度破坏，因为在使用时，
25 即承受机械应力下一部分织物表面的整理剂被磨掉，这会对整理效果产生不利的影响。

本发明的一个目的是提供一种组合物，该组合物赋予纤维材料以高效的抗油和抗水整理性能，该组合物以非常稳定的水分散体的形式获得，它为整理后的纤维材料提供了在使用中最小的后磨损损坏。

30 通过一种包含组分 A 和组分 B 的组合物实现了本目的，组分 A 是酯或酯的混合物，可通过具有通式 (I) 的二元羧酸或其混合物与具有

通式 (II) ~ (XI) 的二元醇或其混合物反应而获得。



条件是：至少有一种通式 (II) 或通式 (III) 或通式 (VII) ~ (XI) 之一的二元醇参加反应；组分 B 为一种低聚聚氨酯或聚氨酯，
5 可通过选自通式 (II) ~ (XII) 的二元醇或二元醇的混合物与通式 (XIII) 的二异氰酸酯或二异氰酸酯的混合物反应而获得。



其中，所有的 R 独立地为氢或者是含 1 ~ 4 个碳原子的烷基。

10 a 为 2 ~ 10。优选 2 ~ 6，

b 为 1 ~ 4，

c 为 0 或 1，

d 为 0 或 1，

R_{F1} 为 CF₃ + (CF₂)_{h1}，

15 h1 为 3 ~ 15，优选 7 ~ 11，

当 d 是 1 时，R' 为 $\text{-CH}_2\text{-R}_{\text{F1}}$ ，而当 d 是 0 时，R' 为 $\text{-X-CH}_2\text{-R}_{\text{F1}}$ ，

e 为 1 ~ 4，

f 为 10 ~ 50，

g 为 0 ~ 6，



t 为 0~8,

X 是 -O-, -S-, -NR- 或 -PR-, 优选为 -S-,

R'' 是 R 或 -CH₂CH₂OH,

X¹ 是 -O-, -S-, -NR²-, -PR²-, -S-(CH₂)_n-, -S-(CH₂)_n-S-, -S(O₂)- 或 -S(O₂)-(CH₂)_n-S(O₂)-

优选为 -S-,

Y 是 -O-, -S-, -NR²- 或 -PR²-, 优选 -O-,

Z 是 -(CH₂)_n-(OC_pH_{2p})_m-(OCHR-CHR)_n-OH,

b1 为 1~4, 优选 1,

c1 为 0~8,

d1 为 0~8,

5 R_{F2} 为 CF₃-(CF₂)_{h2}-

h2 为 3~19, 优选 7~11,

e1 为 0~8,

所有的 R² 独立地为氢或者为具有 1~18 个, 优选 2~6 或 16~18 个碳原子的支化或非支化的烷基,

10 p 为 3~8,

u 为 2~8,

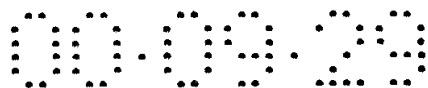
R''' 是 4~40 个碳原子的二价脂基或环脂基或者是具有如下通式的二价芳基:

-C₆H₃(R)- 或 -C₆H₃(R)-CH₂-C₆H₃(R)- 或 -C₆H₃(R)-CR₂-C₆H₃(R)-

15 其中, C₆H₃ 是三价苯基, 并且如有必要可使在二元醇和二异氰酸酯的反应产物中残留的任何异氰酸酯基封闭。

本发明的组合物对于纤维材料特别是片状织物材料, 例如室内装饰用纺织品的处理是非常有用的。该纤维材料优选为包含 50~100wt% 合成聚合物和 0~50wt% 天然纤维的片状织物材料, 前者特别是聚酯、
20 聚丙烯腈或聚酰胺及其混合物, 后者特别是纤维素纤维。该片状材料最终获得了抗油和抗水的性能。使用本发明组合物的一个特别的优点是, 经过整理的纤维材料在机械磨损下, 其抗油和抗水的性能几乎没有任何损失。用本发明的组合物处理还可能使纤维材料具有舒适柔软的手感并基本上能耐受发黄。

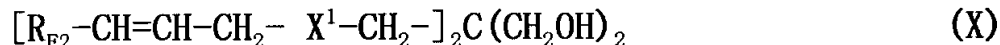
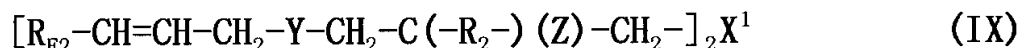
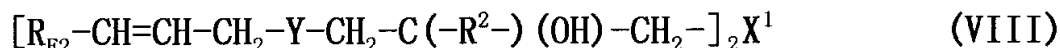
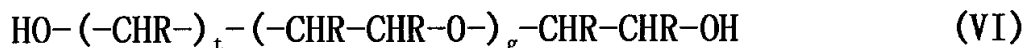
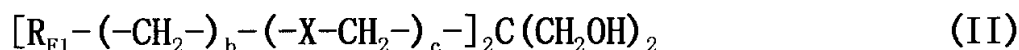
25 本发明的组合物优选以水分散体的形式使用。一个优选的实施方案除了组分 A 和 B 外还包括水和一种或多种分散剂。它们优选包括至



少一种非离子型分散剂或非离子型分散剂的混合物。单独使用时，它们还可能额外包括阴离子、阳离子或两性分散剂。有时，通过使用非离子型分散剂和阳离子分散剂的混合物可能得到有用的水分散体。

本发明的组合物至少包括组分 A 和组分 B。

5 组分 A 是酯或酯的混合物，可通过使具有通式 (I) 的二元羧酸或其混合物与选自通式 (II) ~ (XI) 的二元醇或其混合物反应而获得。



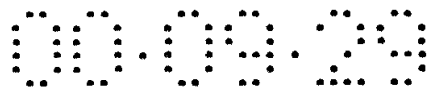
应当理解，采用二元羧酸混合物和/或二元醇混合物提供了组分 A，它不是一种单酯而是一种混合酯。通式 (I) 的二元羧酸至少应该与通式 (II) 或 (III) 的一种二元醇或者通式 (VII) ~ (XI) 的一种二元醇反应。通式 (IV)、(V) 和/或 (VI) 的二元醇可以另外加入到反应中。

10 用于本发明目的的二元醇 (组分 A、组分 B) 是符合通式 (II) ~ (XII) 之一的化合物。只要符合这些通式之一的化合物都是用于本发明目的的丙二醇，即使它们含有两个以上的醇羟基，即严格地说并不是二元醇。这种二元醇的例子是三乙醇胺

($\text{R}''=\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 的通式 (V)) 和 1,1,1-三甲醇丙烷 (通式 (XII))。

可用于制备组分 A 的二元羧酸包含在上述通式 (I) 范围内。其中 a 为 2~10，优选 2~6。R 是氢或含 1~4 个碳原子的烷基。采用己二酸 (R=H, a=4) 作为二元羧酸可以获得特别好的结果。

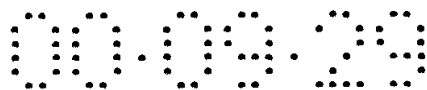
20 作为初始化合物的用于制备酯 (组分 A) 的二元醇或二元醇的混合



物符合一种或多种通式 (II) ~ (XI)。至少应该采用通式 (II) 或 (III) 的一种二元醇或者通式 (VII) ~ (XI) 的一种二元醇。结果, 组分 A 至少部分由含有全氟化基团 R_F 的一种或多种酯组成。通式 (II) 的二元醇优选为这样的二元醇, 其中 X 是 -S-, $b=2$ 、 $c=1$ 和 R_{F1} 是含有 8~10 个碳原子的不带支链的全氟烷基。欧洲专利 348, 350 中叙述了一些优选二元醇的制备方法。特别可用作组分 A 的酯可以由己二酸及上述优选的通式 (II) 的二元醇制备, 特别是如下通式 (II) 的二元醇, 即其中 $b=2$ 、 $c=1$ 、 $X=-S-$ 和 $R_{F1}=CF_3-(CF_2)_{h1}-$, 其中 $h1$ 为 7~11 的独立混合二元醇。通式 (VII) ~ (XI) 的优选二元醇中, X^1 是 -S-, Y 是 -O-, Z 是 $-(CH_2)_{c1}-(OCH_2CH_2)_{b1}-OH$, $b1$ 为 1 或 2、 $c1$ 为 0~8、 R_{F2} 是含 8~12 个碳原子的不带支链的全氟烷基、而 $d1$ 为 0~6。特别可用作组分 A 的酯可以由己二酸和一种或多种上述优选的通式 (II) 或通式 (VII) 和 (VIII) 之一的二元醇、或者通式 (VII) 和 (VIII) 二元醇的混合物制备, 特别为通式 (VII) 或 (VIII) 的这些二元醇, 其中 $b1=1$ 、 $X^1=-S-$ 、或 $-NR^2-$ 、 $Y=-O-$ 和 $R_{F2}=CF_3-(CF_2)_{h2}-$, 其中 $h2$ 为 7~11 的独立混合二元醇。

通过使己二酸与通式 (II) 和通式 (IV)、(V) 和/或 (VI) 的二元醇的混合物反应或者与通式 (VII) 和通式 (VIII)、(IX)、(X) 和/或 (XI) 的二元醇的混合物反应制备的酯也是非常有用的。可用作组分 A 的这些酯和其它酯可以根据通常所知的化学方法制备, 例如通过二元羧酸与二元醇的酯化或缩合、或者在有机溶剂存在或不存在下, 通过酸催化作用与二元醇的酯交换的方法。酮是有用的溶剂。

在通式 (III) 的二元醇中, 特别有用的一种是 $R=H$ 、 $X=-S-$ 和 $d=1$ 。此时, R^1 是 $-(CH_2)_b-R_{F1}$, 其中 b 为 1~4、优选为 1, R_{F1} 是含 4~16 个碳原子、优选含 8~12 碳原子的全氟化线性烷基。其中 $d=0$ 的通式 (III) 的二元醇也是非常有用的。此时, R^1 是 $-X-(CH_2)_b-R_{F1}$, X 也优选为 -S-, 而 b 和 R_{F1} 均如上述定义、只是 b 优选为 2。在通式 (IV) 的二元醇中, 优选的一种是 e 为 1~3 且所有的 R 基团均为 CH_3 。其中 $R=H$ 的通式 (IV) 的二元醇较少优选; 更特别的, 在通式 (IV) 的 $-SiR_2-$ 单元中, 两个 R 基团不能同时为氢。在通式 (V) 的二元醇中, 二乙醇胺、三乙醇胺和 N-甲基二乙醇胺特别有用。



在通式 (VI) 的二元醇中, 特别有用的一种是在 $-(\text{CHR})_t-$ 单元中所有的 R 基团都等于氢。在 $-(\text{CHR}-\text{CHR}-\text{O})_g-$ 单元中, 优选所有的 R 基团为独立的氢或 CH_3 。

5 在通式 (VIII) 的二元醇中, 特别有用的一种是 $\text{Y}=-\text{O}-$ 、 $\text{X}^1=-\text{S}-$ 或 $-\text{NR}^2-$ 和 R_{F_2} 是含 4~16 个碳原子、优选含 8~12 个碳原子的全氟化线性烷基。

在通式 (IX)、(X) 和 (XI) 的二元醇中, 优选的一种是 $\text{X}^1=-\text{S}-$ 或 $-\text{NR}^2-$ 、 $b_1=1$ 、Z 等于 $-(\text{CH}_2)_{c_1}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{d_1}-\text{OH}$ 、 c_1 为 0~8 和 d_1 为 0~6。

10 上述通式 (VII) ~ (XI) 中, $\text{X}^1=-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^2-$ 、 $-\text{PR}^2-$ 、 $(-\text{S}-)_{\text{u}}$ 、 $-\text{S}-(\text{CH}_2)_{b_1}-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(\text{O}_2)-$ 或 $-\text{S}(\text{O}_2)-(\text{CH}_2)_{b_1}-\text{S}(\text{O}_2)-$ 、优选 $\text{X}^1=-\text{S}-$ 或 $-\text{NR}^2-$ 、 $-\text{S}(\text{O}_2)-$ 是一种砜基, 它通过相应的硫化物氧化而成。

其中 X^1 为 $-\text{S}-$ 或 $-(\text{S})_{\text{u}}$ 的通式 (VII) 的二元醇可根据如下一般的方法获得:

15
$$\text{R}_{\text{F}_2}-(\text{CHR}^2)_{b_1-1}-\text{I}+\text{CHR}^2=\text{CR}^2-\text{CHR}^2-\text{OH} \rightarrow \text{R}_{\text{F}_2}-(\text{CHR}^2)_{b_1}-\text{CR}^2(\text{I})-\text{CHR}^2-\text{OH}$$
 (VIIa)

化合物 (VIIa) 与 Na_2S 或 $\text{Na}-(\text{S})_{\text{u}}-\text{Na}$ 反应并从 (VIIa) 中脱除 HI 形成环氧化物中间体。两个这样的环氧化物分子与 S^{2-} 或 $-(\text{S})_{\text{u}}^{2-}$ 进行开环反应形成通式 (VII) 的二元醇。

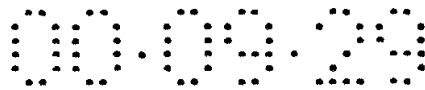
20 $\text{Z} = -(\text{CH}_2)_2-(\text{OCHR}-\text{CHR})_{d_1}-\text{OH}$ 的通式 (XI) 的二元醇可由通式 (VII) 的二元醇经烷氧基化, 例如乙氧基化反应或相应的醚化反应制备。

通式 (X) 的二元醇可通过 $\text{R}_{\text{F}_2}-\text{I}$ 与

25 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{X}^1-\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 反应形成 $(\text{R}_{\text{F}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{I})-\text{CH}_2-\text{X}^1-\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 获得。它再与氢氧化钠反应脱除 HI 生成 $(\text{R}_{\text{F}_2}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{X}^1-\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$

其中, X^1 优选 $-\text{O}-$ 或 $-\text{S}-$ 。

30 其中 X^1 为 NR^2 或 PR^2 、Y 为 $-\text{O}-$ 的通式 (VIII) 的二元醇可通过烯丙基缩水甘油醚 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{E}$ 与 H_2NR^2 或 H_2PR^2 反应生成通式为 $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{CR}^2(\text{OH})-\text{CH}_2-]_2\text{NR}^2-$ (或 PR^2 代替 NR^2) 的化合物而制备, 其中 E 是由环氧乙烷 (或 R^2 取代的环氧乙烷) 衍生的单价基团。



这些化合物与 $R_{F_2}-I$ 反应使 $C=C$ 双键引入 $R_{F_2}-I$ ，随后在碱介质中脱除 HI 形成通式 (VIII) 的化合物。通式 (VIII) 的二元醇可以通过烷氧基化作用、例如乙氧基化或醚化作用得到通式 (IX) 的二元醇，正如上述制备通式 (XI) 的二元醇一样。

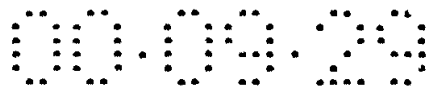
5 很多制备有用二元醇的方法已在美国专利 5,693,747 中公开。

形成组分 A 的酯是优选含有 1~10 个衍生自二元羧酸单元或二元醇单元的化合物或化合物的混合物。由于含有大量 CF_2 基团的 R_F 基团的存在，组分 A 是一种齐聚物或聚合物、或齐聚物或聚合物的混合物。如上面已经提及的，根据酯基数量的不同，优选 1-10，组分 A 另外也可以由一种低聚酯或聚酯、或低聚酯或聚酯的混合物组成。由二元羧酸和二元醇衍生的单元数目，即酯键的数目，优选 1-10，可以通过二元羧酸（衍生物）与二元醇反应的反应条件来控制。例如，通过降低反应温度或改变 pH 值（用催化剂除去酸）的传统方式，控制酯化作用或酯交换作用的进行程度。

15 作为对比，在后面还要更进一步描述，只要因为有大量的氨基甲酸酯键存在，组分 B 就是一种低聚聚氨酯或聚氨酯。也就是说，组分 B 要求其低聚物或聚合物、或低聚物和聚合物的混合物不仅仅只含有 R_F 基团。

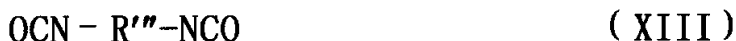
组分 A 优选包括由二元羧酸或二元羧酸混合物与二元醇或二元醇混合物以一定比例反应（缩聚）得到的酯，即每摩尔二元羧酸或二元羧酸混合物中 $-COOH$ 基团中需要使用二元醇或二元醇混合物中 0.9-1.1 摩尔的醇 $-OH$ 基团，且这些醇 $-OH$ 基团的数量有 50-100% 来自通式 (II) 和/或通式 (III)、和/或通式 (VII) - (XI) 中的二醇。当组分 A 通过酯交换作用制备时，同样优选用作起始原料的二元羧酸二酯中的 1 摩尔酯基，使用 0.9-1.1 摩尔的醇 $-OH$ 基团。

25 本发明组合物中的组分 B 是由选自通式 (II) - (XII) 中的一种二元醇或二元醇混合物与二异氰酸酯或二异氰酸酯混合物反应得到的一种低聚或聚氨酯。通式 (XII) 描述了 1,1,1-三羟甲基丙烷。上面所说特别适用的，用于制备组分 A 的这些通式中优选的化合物的方法同样也适用于制备组分 B。然而，与制备组分 A 截然不同，在组分 B 制备的过程中，没有绝对必要一定要求至少有一种通式 (II) 或通式



(III) 或通式 (VII) - (XI) 中的二元醇参与反应。而是优选，至少使用通式 (II)、(III)、(VII)、(VIII)、(IX)、(X) 或 (XI) 中的任意一种或部分二元醇混合物来制备组分 B。

5 二异氰酸酯或二异氰酸酯混合物能够与二元醇或二元醇混合物反应形成与通式 (XIII) 相一致的组分 B。

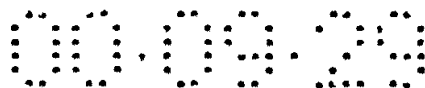


10 其中 R'' 是一种含 4-40 个碳原子的二价脂肪族基团或环状脂肪族基团，或是一种通式为 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{R})-$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{R})-\text{CR}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{R})-$ 或通式为 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{R})-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{R})-$ 的二价芳香族基团，其中 C_6H_3 由苯衍生的三价基团。三个自由价键之一接在 R 上，R 在上面已经被定义过，优选氢或甲基。另外 C_6H_3 上的二个自由价键优选对位排列，即优选异氰酸酯基团对位排列。

15 脂肪族或环状脂肪族的 R'' 可以是线性的或支链的。制备组分 B 的有用的二异氰酸酯包括，例如 1,6-己二异氰酸酯、三甲基 1,6-己二异氰酸酯(混合的异构体)、或 DDI1410 二异氰酸酯(Henkel 公司, USA), DDI1410 二异氰酸酯，它是一种在 4 个环碳原子每一个上键接一个相对长烷基基团的环己烷衍射物，这些长链烷基基团中的其中两个基团含有一个 -NCO 末端基。DDI1410 二异氰酸酯共有 38 个碳原子。优选使用给定的通式 (XIII) 的二异氰酸酯，其中 R'' 是一种含有 4-10 个碳原子的开链脂肪族、支化或非支化基团，或者是一种含 6-40 个碳原子的环状脂肪族基团，或者是一种具有上述结构的芳香族基团。优选的环状脂肪族二异氰酸酯包括未取代的环己烷 1,4-二异氰酸酯、烷基单取代或多取代的环己烷 1,4-二异氰酸酯且烷烷基取代的环己烷中的烷基取代基中的两个末端基为 -NCO 基团。

25 特别优选的芳香二异氰酸酯是甲苯二异氰酸酯 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NCO})_2$ ，其中 C_6H_3 还是一种由苯衍生的三价基团。甲基和两个 NCO 端基的位置自由相对排列。甚至有可能使用混合异构体，例如甲苯 2,4-二异氰酸酯和甲苯 2,6-二异氰酸酯的混合物。进一步优选制备组分 B 的二异氰酸酯是二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯。

30 按照制备组分 A 的方法，一种制备组分 B 的优选方法包括使初始组分间发生等摩尔反应或者基本上等摩尔反应。因此，在本发明中组

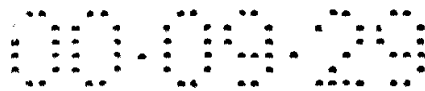


合物的一种优选实施方案中，组分 B 是一种由上面已经提到的通式 (II) - (XII) 中的二元醇或二元醇混合物与二异氰酸酯或通式为 (XIII) 的二异氰酸酯混合物反应得到的低聚聚氨酯或聚氨酯，其中比例为：二元醇或二元醇混合物中的摩尔醇基团对应二异氰酸酯或二异氰酸酯混合物中 0.9 - 1.1 摩尔的 NCO 基团。

组分 B 是一种低聚物或聚合物，不仅仅是因为含有 R_f 基团 (R_f 基团是组分 A 中必须存在的，与组分 A 的情况截然相反的是组分 B 不一定必须遵循这一规律)。相反，组分 B 是只有存在大量氨基甲酸酯键 -NH-CO- 情况下的一种低聚物或聚合物。组分 B 中 -NH-CO- 的平均数量是 5 - 100/mol，优选 5 - 50/mol，组分 B 中的氨基甲酸酯键的数量可以通过控制制备过程中的条件以传统的方式进行控制。

如果通过二异氰酸酯与二元醇反应得到的低聚或聚氨酯中还含有游离的异氰酸酯基团，例如由于使用了过量摩尔数的二异氰酸酯，这些 NCO 基团最好被封端。这种含有封端异氰酸酯基团的氨基甲酸酯对于本发明中组合物的组分 B 是非常有用的。NCO 基团可以通过使用已知的技术文献中的含有酸式氢原子的化合物封端，有用的封端剂的例子有二甲基吡唑、二乙酰基己内酰胺和取代或非取代酚。特别优选的用于本发明组合物的封端剂是酮肟，特别是丁酮肟、丙酮肟或甲基异丁基酮肟。

为了从二异氰酸酯的一种混合物和/或二元醇的一种混合物制备组分 B，可以通过同时使用混合物中所有单独的化合物完成反应。其中例子是，在各个混合物的所有各个化合物同时存在下，单一的二异氰酸酯与二元醇混合物的反应、二异氰酸酯混合物与单一的二元醇的反应、或二异氰酸酯混合物与二元醇混合物的反应。但是制备组分 B 的一种特别有用的方法是，这一混合物中的各种组分被依次使用。这可以参照本发明组合物的一种优选实施方案的例子来说明。在这种优选的实施方案中，组分 B 是由通式为 (II)、(VII) 或 (VIII) 的二元醇与通式为 $OCN-R'''-NCO$ 的二异氰酸酯以一定量反应得到的低聚聚氨酯或聚氨酯，其中 R''' 是一种含有 6 - 12 个碳原子的线性或支链亚烷基基团，所说的量是使所得反应产物中不含游离的 -NCO 基团而含有游离的 OH 基团；然后进一步与含有 10 - 40 个碳原子的环状脂肪族二异氰酸酯按

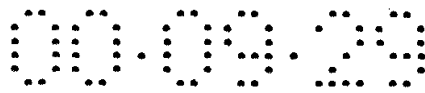


一定数量反应，使所得到的反应产物含有游离的 NCO 基团；然后再与通式为 (V) 的一定量的二元醇反应，使得到的反应产物 (组分 B) 不含游离的 NCO 基团。这一实施方案是这样利用二异氰酸酯混合物的，即首先使二元醇与不足量的二异氰酸酯反应，然后与另外一种过量的二异氰酸酯反应，其后游离的 NCO 基团再与另外一种二元醇 (通式 V) 反应。这一优选实施方案同样服从于上述关于二异氰酸酯和二元醇的优选结构的表述。

二异氰酸酯与二元醇反应制备组分 B 可以根据通常熟知的制备聚氨酯的方法来完成，例如在有机溶剂中的反应。就制备组分 A 来说，有用的溶剂包括反应完成后易于通过蒸馏法去除的酮，例如，甲基异丁基酮。溶剂易被去除是个优势，因为有利于本发明的组合物以无溶剂的水分散体形式被用于处理纤维材料。

欧洲专利 EP-A348350 中描述了可用作组分 B 的低聚或聚氨酯，专利 EP-A459125 中揭示了制备低聚或聚氨酯的一种特别有用的方法。该方法可以用类似的方式用于制备本发明组合物中的组分 B。

曾经发现 (非发明) 以水分散体形式的组合物，其中包括组分 A 而不包括组分 B，确定提供了一定程度的抗水和抗油的性能，但是该性能在各个方面还不能令人满意。对于包括组分 B 而不包括组分 A 的组合物情况也一样。前者的一个缺点是经常很难得到仅含有非离子分散剂的组分 A 的稳定水分散体。然而当组分 A 被用于片状织物的抗油和/或抗水整理时，非常希望使用组分 A 的水分散体形式。事实上，有可能得到稳定的含有离子型如阳离子分散剂的组分 A 的水分散体。但是常常出现的一个缺点是经整理后的织物受磨损后性能损失有增大的趋势。原因是磨损也会 (机械地) 除去织物表面的整理剂，导致织物在使用过程中的抗油/水性能大大降低。另外，组分 A 的阳离子分散体对于 LAD (洗衣店空气干燥) 效果来说并不是最佳的，特别是对于合成纤维织物。非常希望具有优良的 LAD 效果，即洗涤后不需经熨烫的织物的洗涤后定型稳定性，因为织物洗涤后无需任何熨烫就可利用空气干燥。当织物整理后具有了优良的 LAD 效果，织物在空气干燥过程中能够保持其原始形状。然而，曾经确定当组分 A (不含组分 B) 的水分散体中只包括非离子型分散剂，即特别是非阳离子分散剂时，它具有优



5 良的 LAD 值。但是这样的分散剂毕竟只能稳定很短的时间。只包括组分 B 而不含组分 A 的水分散体的缺点是：尽管当组分 B 含有 R_f 基团，即它由通式 (II)、(III) 或通式 (VII) - (XI) 中的一种二醇制备时，这些水分散体能够使织物具有优良的抗水性和抗油性，但是却

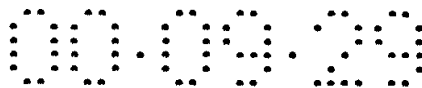
10 现在已经发现，令人吃惊的是，组分 A 和 B 的混合物能够消除上述缺点。构成本发明要素的这种混合物提供了组分 A 和组分 B 的有益性能，使之能够维持甚至常常是改进的性能。本发明的组合物在很多情况下比只含组分 A 或组分 B 的任一组合物，能提供更好的结果，即持久的耐磨损性能、LAD 性能以及抗油和抗水性能。

15 即使本发明的组合物包括离子型如阳离子分散剂时，它仍能为棉花纤维材料提供非常好的 LAD 性能和耐磨性能。相反，由合成纤维组成的和由合成纤维/棉共混物组成的织物，当存在离子型、特别是阳离子分散剂时，其 LAD 性能和耐磨性能在所有情况下都不是最佳的。由于这个原因，本发明组合物的水分散体优选不包括离子型分散剂，而只包括非离子型分散剂。这是因为在这种情况下，它们在处理所有类型的纤维材料、不管是棉型还是合成纤维或纤维混合物时，都是非常

20 有用的。通过使用这种非离子型组合物，抗油和抗水性能、LAD 性能及耐磨性能即耐磨损效应都是非常优良的。尽管当使用一种阳离子分散剂时，只包括组分 A 而不包括组分 B 的水分散体在很多情况下是稳定的，但是，已经被确认的、令人吃惊的是，同时包括 A 和 B 的水分散体即使从特有的非离子型分散体系获得也具有很高的稳定性。当分散体系有效果时，它将特别应用于下面提出的和权利要求 12 中 (A 和 B 的共同分散体系) 的优选方法中。

25 有用的非离子型分散剂包括，技术文献中已知的表面活性化合物，例如乙氧基酚、羧酸等。有用的丙氧基化或乙氧基化/丙氧基化分散剂 (嵌段或无规共聚物) 在技术文献中已经有类似的描述。也有可能使用非离子型分散剂的混合物来替代单一的分散剂。以水分散体形式用于本发明组合物中的特别有用的分散剂是通式为 $R^1-O-(CH_2CH_2O)_n-H$ 的乙氧基醇，其中 R^1 是含有 6 - 22 个碳原子的线性或支链的烷基，n 为 4

30 - 14。



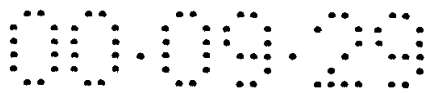
包括另外成分的本发明中组合物的水分散体，如下面要提到的那些种类，也许是受益于存在离子型表面活性剂化合物的某些组分的原因，或者作为分散剂、或者作为水溶液稳定剂。这一例子是本发明中的组合物，它通过下列步骤制备：先仅使用非离子型分散剂制备组分 A 和 B 的水分散体；然后加入含有 R_f 基团的丙烯酸酯聚合物的水分散体。这种 R_f 丙烯酸酯水分散体可以是市场上买得到的产品，通常是使用阳离子分散剂制备的。有用的水溶液稳定剂是两性分散剂，如胺氧化物或吡唑啉三甲胺乙内酯。当完全使用离子型分散剂制备本发明组合物的水分散体时，它们仅仅是在得到稳定的非离子分散体之后被加入，而不是在组分 A 和 B 的分散体的生产过程中被加入。

本发明的组合物中，除了优选的非离子分散剂外，也含有阳离子分散剂，例如由于后续要添加一种预制的阳离子 R_f -丙烯酸酯分散体，阳离子分散体的数量应该降低到最少，目的是使 LAD 性能和耐磨损性能不受损失。特别当组分 B 是一种含有非氟化基团 (R_f 基团) 的低聚或聚氨酯时，其后续加入的一种含 R_f 基团的丙烯酸聚合物的水分散体的加入量是能够被估计的。在这种情况下，加入一种 R_f -丙烯酸酯聚合物分散体可能是有利的。这将提高本发明组合物的氟含量，因此也提高了抗油/水的性能。

本发明中不是以水分散体形式的组合物也可以通过组分 A 和 B 和任选另外组分的简单混合来制备。

本发明组合物的水分散体可以根据多种方法来制备。

一种可能性是分别制备只包括组分 A 而不包括组分 B 的第一类水分散体，和只包括组分 B 而不包括组分 A 的第二类水分散体，然后将第一类水分散体和第二类水分散体混合。第一类分散体和第二类分散体都可以分别包括另外的组分，例如，下面要进一步描述的组分 C 或 D，1,2-丙二醇和/或一种手感柔软剂和/或纤维素交联剂或者另外含 R_f 的酯或氨基甲酸酯。由于上面提到的原因，优选第一类水分散体和第二类水分散体两者都不含离子型分散剂，特别是阳离子分散剂。但是在个别情况下，两者中的任何一个可以含有少量的上面曾提到的那种水溶液稳定剂。然而，水溶液稳定剂和/或另外组分也可以在第一类水分散体和第二类水分散体混合以后再加入。仅在后续步骤中加入到包括 A



和 B 的预制分散体中的那些组分，也可以是上面曾提到的种类。当使用这种制备方法时，对于由两种独立的分散体混合后产生的分散体包括组分 C 时是特别有利的。这种组分 C 的添加方法包括将 C 加入到第一类水分散体或第二类水分散体中，或优选只加入到混合产生的预制分散体中。组分 C 是一种丙烯酸或甲基丙烯酸均聚物或共聚物，其含有一种或多种全氟化基团 R_{F1} 或 R_{F2} 且在下面将进一步描述。它可以以纯聚合物的形式加入，但是优选使用 R_F 丙烯酸聚合物的预制水分散体。当组分 A 和 B 分别被分散时，优选本发明组合物另外包括一种 R_F -丙烯酸聚合物的原因在于，已经确定，当使用非离子型分散剂时，只包括组分 A 而不包括组分 B 的水分散体是非常不稳定的。当这类组分 A 的分散体与类似的仅组分 B 的非离子分散体相混合时，当组分 B 中包含全氟化 R_F 基团时，得到的组合物同样是非常不稳定的。但是，当（组分）B 的非离子分散体中不包含全氟化基团 R_F 时，那么所得到的同时含有 A 和 B 的分散体的稳定性基本上是增加的。当使用组分 A 的分散体和组分 B 的分散体分别制备后再混合这一生产方法时，当组分 B 是一种不含 R_F 的低聚或聚氨酯时，在某些情况下对于稳定性同样是有利的。这种不含 R_F 的氨基甲酸酯可以通过通式为 (XIII) 的二异氰酸酯或二异氰酸酯混合物与通式为 (IV)、(V)、(VI) 或 (XII)，而非通式 (II)、或 (III) 或 (VII) ~ (XI) 的二元醇或二元醇混合物反应制备。然而，为了使这类包括无 R_F 的组分 B 的分散体提供最佳的抗油和水的性能，优选通过加入组分 C 来提高分散体中氟含量。因此这样得到的组合物也改进了其水分散体形式的稳定性。

尽管前面提到的分别分散组分 A 和组分 B 的方法给本发明中的组合物提供了很好的品质，一种优选的制备本发明中水分散体形式组合物的方法包括：制备一种组分 A 和 B 的混合物，该混合物任选另外包括有机溶剂和/或组分 D；使用非离子分散剂或分散剂混合物、而不使用阴离子或阳离子分散剂使这种混合物分散到水中；然后任选地去除有机溶剂和任选的加入另外组分。

已经确定，通过这种共分散方法制备的本发明中水分散体形式的组合物，常常比 A 和 B 分别分散得到的组合物有所改进。这种改进特别表现在，进一步减少了因磨损而降低性能的趋势和进一步改善了 LAD

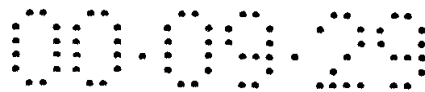


性能。 分别分散和共分散之间存在差别的原因还不清楚，原因可能是用于分别分散方法中的组分 A 的非离子分散体，并不具有特别高的稳定性，而分别分散中组分 A 的非离子分散体在优选的共分散方法中是从来都不存在的。因此有可能共分散方法赋予分散相以不同的特性，
5 且这种特性对被整理的织物具有改善性能的效应。所以，制备本发明组合物的优选方法是上面和权利要求 12 中所提到的方法，本发明中的组合物是水分散体的形式，优选通过这种方法得到的那些水分散体形式的组合物。

这种优选的共分散的方法同样优选不使用离子型的、特别不用阳
10 离子型的分散剂，而是只使用非离子分散剂来完成。分散剂可以在分散前加到组分 A 和 B 的混合物中，以便这种含有分散剂的混合物被分散到纯水中。但是，也有可能，且常常是有利的是，在分散前将分散剂加到水中，然后在搅拌下使不含分散剂的组分 A 和 B 的混合物加入含分散剂的水中。也有可能使用一种非离子分散剂混合物来替代单一
15 非离子分散剂。分散过程可以根据已知的方法通过在室温或升温下搅拌然后均化而完成。组分 A 和 B 的混合物及水两者均可以含有另外的组分，例如分别分散方法中，在分散步骤之前，前面已提到的那些组分。也可能在组分 A 和 B 的混合物中另外包括 A 和 B 都能溶解的有机溶剂，例如低分子量的脂肪族酮。使用有机溶剂能够有助于处理 A 和 B
20 的混合物。任何一种存在的有机溶剂优选在混合物分散到水中后再被除去，例如通过蒸馏方法（除去）。如果希望得到本发明中的组合物，除了组合 A 和 B 及分散剂外，还包括另外组分，这些组分可以被加到 A 和 B 的混合物中或水中，且并不限制在分散步骤之前加入。也可能仅在 A 和 B 混合物已经被分散后加入一种或多种另外的组分。

25 优选的共分散方法通过使用上面已经描述的那种非离子分散剂同样有利于分散过程的实现，即通式为 $R^1-O(-CH_2CH_2O)_n-H$ 的乙氧基醇。可以使用这种醇的纯净物，或这种醇的混合物， R^1 如上所示，是含 6-22 个碳原子的线性或支链烷基， n 为 4-40。然而，上述其他种类的非离子分散剂也是很适用的。

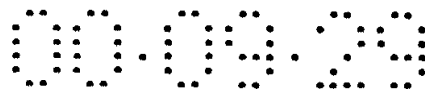
30 本发明中的组合物包括一定量的组分 A 和组分 B，A 和 B 的重量比有利范围是 1:10 到 5:1。优选给定的比例范围是 1:1 到 5:1。因此对



于优选的共分散方法中，被分散的组分 A 和 B 的混合物优选包括上述比例的这两种组分。本发明水分散体形式的组合物进一步包括优选 10~50wt% 的组分 A 和 B 总重量，特别包括 10-35wt%。它是指不含有机溶剂的分散体的总重量，即曾经存在的所有有机溶剂被除去后分散体的重量。考虑到性能和经济因素，给定范围为 10-35% 时构成了最佳范围。在个别情况下，检测结果低于 10wt% 组分 A 和 B 总重量时，不能保证被整理织物的抗油/水性能达到要求的水平。检测结果高于 50wt% 时，其性能并没有相应提高，但是却增加了组合物的成本。

本发明中组合物，除了组分 A 和 B 外，可以包括另外的组分。这种组分的例子是织物整理业中通用的手感柔软剂、纤维素交联剂和阻燃剂。本发明中的组合物，除了组分 A 和 B 外，优选包括另外的一种或多种下面将描述的组分 C 和 D、和 1,2-丙二醇。1,2-丙二醇可以用作水分散体或水溶液的稳定剂。如果本发明组合物的水分散体除了 A 和 B 外，要包括另外的组分，该组分可以在分散步骤之前或之后加入。在前面提到的组分 A 和组分 B 单独分散的情况下，有可能在它们分散前将这种另外组分或者加入到组分 A 或者加入到组分 B 中，或者加入到独立制备的任一种组分 A 和组分 B 的水分散体中。也有可能分别在制备的 A 和 B 分散体混合以后，再加入这些其他组分。在分别制备组分 A 和组分 B 的一种水分散体的情况下，当两种分散体混合后再加入另外组分常常是有利的。不过，如果使用组分 D，对于单独制备的组分 B 的分散体中已经包括了组分 D 的情况可能会更有利。在优选的组分 A 和组分 B 的共分散方法中，在分散步骤前，组分 A 和 B 的混合物中除了组分 D 和有机溶剂外，不包括任何其他组分的情况是有利的。在这种情况下，分散剂或分散剂混合物加入到水中，并与含有组分 A 和 B 及组分 D 和有机溶剂的混合物一起搅拌。优选，直到这种混合物已经完全被分散后，再加入另外的组分。

组分 C 是含有一种或多种全氟化 R_{F1} 和/或 R_{F1} 基团的丙烯酸或甲基丙烯酸的均聚物或共聚物，其中 R_{F1} 、 R_{F2} 与上面定义的相同，优选组分 C 为含有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯作为单体结构单元的一种聚合物，且在这种酯的醇组分中存在 R_F 基团。优选这些均聚物或共聚物含有由通式 $CH_2=C(R^5)-COO-R^3-R_F$ 的单体衍生的结构单元，其中 R_F 是 R_{F1} 或 R_{F2} 、 R^5



是氢或甲基、 R_F 如上面定义和权利要求 1 中的定义、 R^3 是含 2-4 个碳原子的脂肪族线性二价基团。共聚物 C，除了这里提及的单体构成外，还包括其他单体构成。优选其他的共聚单体是氯乙烯、1, 1-二氯乙烯和无氟丙烯酸酯或无氟甲基丙烯酸酯，特别是在醇组分中含 4-22 个碳原子的酯。有用的 R_F 聚合物，除了上面提到的那些外，还有那些介于丙烯酸基团和 R_F 基团之间的，另外还包括二价官能团如 -O-、-S-、-NH- 或 NR^2 。这类聚合物例如已在欧洲专利 EP - A190993 中描述。提及的这类丙烯酸或甲基丙烯酸均聚物或共聚物通常可以通过已知的方法制备，例如通过自由基引发相关单体的均聚或共聚作用。用作组分 C 的 R_F -丙烯酸聚合物已在文献中描述，如 EP - A234724、EP - A190993、US - A3893984、US - A3808251 和 US - A3491169。

组分 D 是一种其 NCO 基团被封端的二异氰酸酯或聚二异氰酸酯。已经知道可以用这种封端的多官能团二异氰酸酯作织物整理的增充剂 (extender)。使用这些与含氟聚合物混合的增充剂，能够提高抗油和水性能及其持久性。

制备组分 D 的有用的二异氰酸酯与上面描述过的组分 B 制备过程中的二异氰酸酯相同。有用的聚异氰酸酯，即含有两个以上 NCO 基团的化合物，不同于已提及的其中一个或多个 C-H 键被 C-N=C=O 键取代的二异氰酸酯。这些被 C-N=C=O 取代的 C-H 键可以是脂肪族或芳香族 C-H 键。

有用的 -NCO 基团的封端剂与上面已提及的组分 B 中的相同。组分 D 中的异氰酸酯基团优选被酮肟封端，例如被丁酮肟封端。优选完全封端，以便组分 D 中检测不到游离的异氰酸酯基团。

欧洲专利申请 No. 98124501.2 (提交日期: 1998 年 12 月 22 日) 及专利 EP - A196309、EP - A537578 和 EP - A872503 中已描述了用作组分 D 的增充剂产品。

用作组分 D 的含封端异氰酸酯基团的二异氰酸酯或聚异氰酸酯也可以是聚合物，特别是含封端异氰酸酯基团的聚氨酯。这类聚氨酯可通过如下方法获得，即多官能团异氰酸酯与多元醇在异氰酸酯基团过量于羟基基团的情况下发生反应，然后使残留在聚氨酯中游离异氰酸酯基团封端。这种聚氨酯的一个例子是通过使拜尔公司的 DESMODUR L75

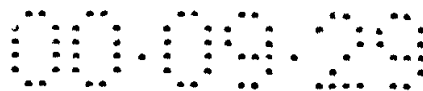


中的游离异氰酸酯基团封闭得到的一种产品。另一个例子是拜尔公司的 Baygard EDW，它是一种以芳香二异氰酸酯和 1,1,1-三羟甲基丙烷为基础的聚氨乙酯，其中该异氰酸酯基团被酮肟封端。通过过量的二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯与一、二和三丙二醇反应，然后再与 1,1,1-三羟甲基丙烷和 N-甲基二乙醇胺反应，并用丁酮肟封端游离的 NCO 基团，由此得到的一种聚氨酯也是非常有用的。其他有用的聚氨酯也可以通过上面提到的通式为 (XIII) 的过量二异氰酸酯或二异氰酸酯混合物与例如通式为 (V)、(VI) 或 (VII) 的二元醇或二元醇混合物反应后，再封端游离的异氰酸酯基团获得。

10 组分 D 可以以纯物质形式或水分散体形式加入到易预制的组分 A 和 B 的水分散体中。当使用上述共分散组分 A 和 B 的方法时，优选在分散前将组分 D 加入到 A 和 B 的混合物中。当组分 A 和 B 的混合物以有机溶剂溶液的形式存在时，使用组分 D 的有机溶剂溶液形式也是有利的。也有可能通过在已经含有组分 B 的反应混合物中直接制备组分 D 的方法制备本发明中的组合物。例如，它可以通过如下方法完成：通过二异氰酸酯与二元醇在有机溶剂中反应生成组分 B；然后（制备组分 D）再加入二异氰酸酯和二元醇，其中使用过量的二异氰酸酯；最后用酮肟封端所得聚氨酯中游离的 NCO 基团。在这种方法中，用作制备组分 B 的第一种二异氰酸酯可能与形成组分 D 的二异氰酸酯相同或不同。所得到的 B 和 D 的有机溶剂溶液接着优选与同样也可以以有机溶剂为溶质的组分 A 混合。A、B 和 D 的混合物加入水中搅拌得到稳定的组分 A、B 和 D 水分散体，其中水中含有非离子分散剂和能够通过蒸馏法去除的有机溶剂。随后，如果需要也可以加入上述其他组分。

25 本发明中组合物优选以水分散体的形式存在，并优选包括下面提及的按所列相对比例存在的组分：

- 5 wt-50 wt% 的组分 A，特别是 5 wt-25 wt% 的组分 A
- 3 wt-40 wt% 的组分 B，特别是 5 wt-25 wt% 的组分 B
- 0-30 wt% 的组分 C，特别是 3 wt-20 wt% 的组分 C
- 0-20 wt% 的组分 D，特别是 3 wt-15 wt% 的组分 D
- 30 0.5 wt-10 wt% 的分散剂或分散剂混合物
- 0-20 wt% 的 1,2-丙二醇



剩下的是水及其他构成。

本发明中的组合物，特别是以水分散体形式的组合材料物，能为纤维材料，特别是片状纺织材料如机织物或针织物提供很好的抗油和水的效果。同样有可能得到既具有优良的 LAD 性能又具有磨损性能几乎没有任何下降趋势的织物。这些织物的抗油和抗水性能在使用时几乎没有任何破坏，而现有技术中的织物在使用中或磨损下常常表现出较差的抗油和抗水性能。可信的解释是通过机械磨损作用去除了织物表面的一些含氟聚合物。可以用本发明组合物整理的有利的织物包括用于家具和机动车座的覆盖织物。本发明中的组合物可为多种纤维材料组成的织提供有利的整理作用，优选的织物含：50 wt-100 wt% 的合成聚合物，特别是聚酯、聚丙烯腈和/或聚酰胺；及含有 0-50 wt% 的天然纤维，特别是纤维素。

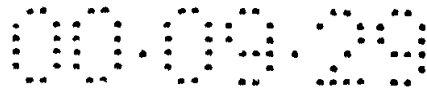
本发明组合物水分散体根据已知的方法如通过浸轧法可以应用于片状织物材料中。整理水溶液的浓度和整理条件优选设定如下：干燥后，以干燥织物的总重量为基础，氟的重量用百分数%计算，织物上附着了 0.05 wt-1.5 wt% 的氟、优选 0.1 wt-0.9 wt%。在传统方法中浸轧应用是在挤压和干燥步骤之后进行，如在 100-200℃ 挤压和干燥 5-10 分钟。在较高的温度下，如 130℃-180℃，0.5-10 分钟条件下对干燥织物进行其他处理常常是有利的。

本发明列举的实施方案将进一步被描述。

实施例 1

a) 组分 A 的制备

在装有搅拌器、温度计并用油浴（加热）的三颈瓶中，使 0.5 摩尔的（87 克）的二甲基己二酸和 0.5 摩尔（600g）权利要求 1 中通式为（II）的二元醇（其中 X = -S-, c=1, b=2, h 多数为 7-11）混合物加热到 100℃，在 100℃ 下搅拌直到所有的固体组分全部被分散。然后加入 8.5 克 70% 的甲磺酸水溶液作为酯交换催化剂。当混合物被加热到 110℃ 时，逐渐降低压力。从形成的甲醇刚刚被蒸馏去除的一刻开始，在 150-200 毫巴和 110℃ 下，连续蒸馏 5 个小时，大约可得到 24 克的蒸馏物。冷却得到 660 克固体产物（组分 A），溶于大约 830 克的甲基异丁基酮中进行更好的处理。



b) 制备组分 A 的一种非离子分散体

5 实施例 1a) 中制备的 225 克 65℃ 溶液在高速搅拌器搅拌下, 加入含有 306 克水、10 克乙氧化 (10EO) 异十三烷基醇和 13 克 1,2-丙二醇的 65℃ 的混合物中。60℃ 的高压均化作用得到分散体, 在 70℃ 负压下通过蒸馏去除水分散体中的甲基异丁基酮溶剂。得到的 (水) 分散体用水稀释到 20 wt% 的浓度。得到一种淡蓝色乳状分散体 (乳液) (“分散体 1”)。

实施例 2

a) 组分 B 的制备

10 使 320 克 (0.267 摩尔) 的已用于实施例 1a 的通式为 II 的二元醇、44.5g (0.212 摩尔) 的三甲基六亚甲基 1,6-二异氰酸酯 (混合异构体) 和 633 克甲基异丁基酮混合搅拌加热到 65℃。

15 在所有物质均溶于溶液中之后, 加入 0.08 克的三乙胺和 0.3 克二丁基锡二月桂酸酯 (二者都是甲基异丁基酮溶液的形式)。混合物在 85℃ 下一直搅拌到检测不出 NCO 基团为止, 然后调整到 50℃。在强烈搅拌下, 依次加入 105 克 (0.17 摩尔) 的 DDI-1410 二异氰酸酯 (结构参见描述的内容) 和 13.6 克 (0.23 摩尔) 的 N-甲基二乙醇胺, 并在 85℃ 下搅拌直到异氰酸酯基团不再检测得到为止。

所得产物用甲基异丁基酮稀释到 36.2 wt% 活性浓度。

20 为了制备组分 D, 在 1333 克由此制备的聚氨酯溶液中, 加入 65.1 克的丁酮肟和 231 克的 Desmodur L75 (拜尔公司的含游离异氰酸酯基团的聚氨酯)。在 65℃ 下搅拌混合物直到检测不到游离的 NCO 基团为止。

b) 包括组分 B 和组分 D 的非离子水分散体的制备

25 由实施例 2a 制备的含有组分 B 和组分 D 的混合物 200 克, 在 65℃ 强烈搅拌下, 被加入到含 8.8 克乙氧化 (10EO) 异三十二醇和 11.8 克 1,2-丙二醇的 268 克水的溶液中。用盐酸将所得混合物的 PH 值调节到 2.8, 并将分散体在 65℃ 下进行高压均化。在 70℃ 负压下 (270-350 毫巴) 去除 203 克溶剂/水混合物, 剩下 269 克浓度为 32.4% 的分散体, 30 再用水稀释到 25.2% 的浓度, 得到一种淡黄色乳状分散体 (“分散体 2”)。



实施例 3

通过使组分 A 的水分散体与单独制备的组分 B 的水分散体混合，制备本发明的组合物。167.3 克由实施例 1b 制备的水分散体（分散体 1）与 132.7 克由实施例 2b 制备的水分散体（分散体 2）混合得到 300 克的“分散体 3”。

实施例 4

通过共分散组分 A、组分 B 和组分 D 的方法制备本发明的组合物。

权利要求 11 中限定的方法用于制备下面的一种水分散体（“分散体 4”）：

10 一种由实施例 1a 制备的 57.2 克酯在 72.8 克甲基异丁基酮中形成的溶液（溶液的温度大约是 70℃），与由实施例 2a 制备的 295.5 克溶液充分混合。其中第二种溶液大约为 65℃，除了含有 165.5 克甲基异丁基酮外还含有 130 克由实施例 2a 反应过程形成的产物混合物（含有组分 B 和 D）。

15 由此制备的组分 A、B 和 D 的甲基异丁基酮溶液在充分搅拌下被加入到含 15.3 克 1,2-丙二醇、11.5 克乙氧化醇的 281 克水的溶液中，乙氧化醇与实施例 1b 和 2b 中的相同。然后用盐酸将 pH 值调节到 2.7，所得分散体进行高压均化。蒸馏去除甲基异丁基酮并用水稀释到浓度为 25.5% 得到分散体 4，一种淡黄色的乳状分散体。

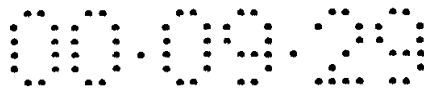
实施例 5

a) 组分 A 的制备：

25 在装有搅拌器、温度计和用油浴（加热）的三颈瓶中，使 0.5 摩尔（87 克）的二甲基己二酸和 0.5 摩尔（510 克）权利要求 1 中通式为（VII）二元醇（其中 $X^1 = -S-$ ， $R^2 = H$ ，h2 多数为 7-11）的混合物，加热到 110℃，并在该温度下搅拌直到所有固体组分全部消失，然后加入 8.5 克 70% 的甲磺酸作为酯交换催化剂。该混合物被加热到 110℃，在该温度下逐渐减压。甲醇一形成即通过蒸馏除去，蒸馏作用在 150-200 毫巴、110℃ 下持续 5 个小时，大约可得到 24 克的蒸馏产物。冷却得到 570 克固体产物（组分 A），使该产物溶于约 830 克的甲基异丁基

30 酮中用于更好地处理。

b) 组分 A 的制备



在装有搅拌器、温度计和用油浴（加热）的三颈瓶中，使 0.5 摩尔（87 克）己二酸二甲酯和 0.5 摩尔（570 克）权利要求 1 中通式为（VIII）二元醇（其中 $X^1 = -O-$ ， $Y = -N-C_4H_9$ ）的混合物加热到 110℃，并在该温度下搅拌直到所有固体组分全部消失，然后加入 50 克 70% 的甲磺酸作为酯交换催化剂。该混合物被加热到 110℃，在该温度下逐渐减压。甲醇一形成即通过蒸馏除去，蒸馏作用在 150 - 200 毫巴、110℃ 下持续 5 个小时，大约可得到 24 克的蒸馏产物。冷却得到 630 克固体产物（组分 A），使该产物溶于约 830 克的甲基异丁基酮中用于更好地处理。

10 c) 组分 A 的非离子水分散体的制备

225 克由实施例 5a 制备的 65℃ 的溶液通过高速搅拌器的搅拌下，溶入 65℃ 含有 306 克水、10 克乙氧化（10EO）异三癸基醇、13 克 1,2 - 丙二醇混合物中。60℃ 下通过高压均化得到分散体，70℃ 下减压蒸馏去除甲基异丁基酮溶剂。所得到的分散体用水稀释到浓度为 20 wt% 重量分数，得到淡蓝色乳状分散体（乳液）（“分散体 5”）。

15 实施例 6

a) 组分 B 的制备

273 克（0.267 摩尔）通式为（VII）、也可用于实施例 5a 的二元醇，44.5 克（0.212 摩尔）三甲基六亚甲基 1,6 - 二异氰酸酯（混合异构体）和 633 克甲基异丁基酮混合并在搅拌下加热到 65℃。

当所有物质溶入溶液中后，加入 0.08 克的三乙胺和 0.3 克二丁基锡二月桂酸酯（二者均以甲基异丁基酮溶液形式）。该混合物在 85℃ 下搅拌直到分析检测不出 NCO 基团为止，然后调整到 50℃，在剧烈搅拌下依次加入 105 克（0.17 摩尔）的 DDI - 1410 二异氰酸酯（结构式参见文中描述）和 13.6 克（0.23 摩尔）的 N - 甲基二乙醇胺，在 85℃ 下持续搅拌直到检测不出异氰酸酯基团为止。

所得到的产物用甲基异丁基酮稀释到活性浓度为 35.2 wt%。

为了制备组分 D，将如此制备的 1333 克聚氨酯溶液加入到含 65.1 克丁酮肟、231 克 Desmodur L75（拜尔公司的含游离异氰酸酯基团的聚氨酯）的混合物中，该混合物在 60℃ 下搅拌直到检测不出游离的 NCO 基团为止（大约 20 分钟）。



b) 组分 B 的制备

305 克 (0.267 摩尔) 通式为 (VIII)、也可用于实施例 5b 的二元醇, 44.5 克 (0.212 摩尔) 的三甲基六亚甲基 1,6-二异氰酸酯 (混合异构体) 和 633 克甲基异丁基酮混合并在搅拌下加热到 65°C。

5 当所有物质溶入溶液中后, 加入 0.08 克的三乙胺和 0.3 克二丁基锡二月桂酸酯 (二者均以甲基异丁基酮溶液形式)。该混合物在 85°C 下搅拌直到分析检测不出 NCO 基团为止, 然后调整到 50°C, 在剧烈搅拌下依次加入 105 克 (0.17 摩尔) 的 DDI-1410 二异氰酸酯 (结构式参见文中描述) 和 13.6 克 (0.23 摩尔) 的 N-甲基二乙醇胺, 在 85°C
10 下持续搅拌直到不能再检测到异氰酸酯基团为止。

所得到的产物用甲基异丁基酮稀释到活性浓度为 35.7 wt%。

为了制备组分 D, 将由此制备的 1333 克聚氨酯溶液加入到含 65.1 克丁酮肟、231 克 Desmodur L75 (拜尔公司的含游离的异氰酸酯基团的聚氨酯) 混合物中, 该混合物在 60°C 下搅拌直到不再能检测得到游
15 离的 NCO 基团为止 (大约 20 分钟)。

c) 包括组分 B 和组分 D 的非离子水分散体的制备

含有 B 和 D 组分的由实施例 6a 制备的 200 克混合物, 在剧烈搅拌、65°C 下被加入到含 8.8 克乙氧化 (10E0) 异三癸醇、11.8 克 1,2-丙二醇的 268 克水的溶液中, 用盐酸将所得混合物的 pH 值调节到 2.8, 分散体在 65°C 下高压均化。在 70°C、减压 (270-350 毫巴) 下去除 203
20 克溶剂/水混合物, 剩下 269 克浓度为 32.4% 的分散体, 再用水稀释到浓度为 25.2%, 得到淡黄色乳状分散体 (= “分散体 6”)。

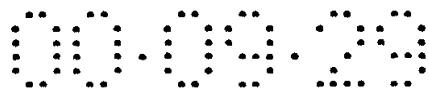
实施例 7

通过使组分 A 的水分散体和单独制备的组分 B 的水分散体混合的方法制备本发明组合物。167.3 克由实施例 5c 制备的水分散体 (分散体 5) 与 132.7 克由实施例 6c 制备的水分散体 (分散体 6) 混合得到 300
25 克的 “分散体 7”。

实施例 8

通过共分散组分 A、组分 B 和组分 D 制备本发明组合物。

30 权利要求 12 中限定的方法用于制备水分散体 (“分散体 8”) 如下:



由实施例 5a 制备的 130 克酯（组分 A）在 150 克甲基异丁基酮中形成的溶液（溶液温度大约 70℃）与实施例 6a 制备的 295.5 克溶液充分混合。其中第二种溶液大约为 65℃，除了含有 165.5 克甲基异丁基酮外，还含有 130 克由实施例 6a 反应过程形成的产物混合物（含有组分 B 和 D）。

由此制备的组分 A、B 和 C 的甲基异丁基酮溶液在充分搅拌下，被加入到含有 15.3 克 1,2-丙二醇、11.5 克乙氧化醇的 281 克水的溶液中。乙氧化醇与实施例 5c 和 6c 中的相同。然后用盐酸将 pH 值调节到 2.7 且所得到的分散体进行高压均化，蒸馏去除甲基异丁基酮并用水稀释到浓度为 26%，得到分散体 8，一种淡黄色乳状分散体。

整理试验

包括分散体 1-8 中任一种分散体的水溶液用于处理纺织织物。实施例 3 和 4 得到的分散体 3 和 4、及实施例 7 和 8 得到的分散体 7 和 8 不仅含有组分 A 而且含有组分 B，因而构成本发明中的组合物。实施例 1b 中的分散体 1 和实施例 2b 中的分散体 2 以及相关实施例 5c 和 6c 中的分散体 5 和 6，通过对比，每一种分散体仅含有组分 A 和 B 中的一种，因而它们不是本发明中的组合物而只是作为比较。通过分别分散组分 A 和 B 及混合分别制备的水分散体的方法制备了分散体 3 和 7，而由特别优选的共分散法制备了分散体 4 和 8。

用作后道整理的实施例 9-16 中的水溶液，每中水溶液含有 1g/160% 的乙酸、5g/1 的润湿剂（在所有实施例中使用同一润湿剂，它包括乙氧化物及水的混合物）及下述量的分散体 1-8。

实施例 9（不属于本发明）

含有 50g/1 分散体 1 的整理水溶液 9。

实施例 10（不属于本发明）

含有 75.8g/1 分散体 2 的整理水溶液 10。

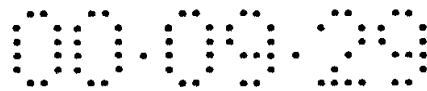
实施例 11（属于本发明）

含有 57.6g/1 分散体 3 的整理水溶液 11。

实施例 12（属于本发明）

含有 50g/1 分散体 4 的整理水溶液 12。

实施例 13（不属于本发明）



含有 50 g/l 分散体 5 的整理水溶液 13。

实施例 14 (不属于本发明)

含有 75.3g/l 分散体 6 的整理水溶液 14。

实施例 15 (属于本发明)

5 含有 56.7g/l 分散体 7 的整理水溶液 15。

实施例 16 (属于本发明)

含有 50g/l 分散体 8 的整理水溶液 16。

水溶液 9-12 中包括的一定量分散体 1-4 之间的区别是所得水溶液是以这样的方式制备的, 即它们都含有等量的氟 (以重量百分数表示)、即 4.55 wt% 的氟, 目的在于使织物抗油和水效果具有更好的可比性。

水溶液 13-16 中包括的一定量分散体 5-8 之间的区别是所得水溶液是以这样的方式制备的, 即它们都含有等量的氟 (以重量百分数表示)、即 5.5 F/1, 目的在于使织物抗油和水效果具有更好的可比性。

15 水溶液 9-16 中的每一种水溶液用于整理 4 种不同类型的织物。它们通过浸轧法得到应用, 吸液率因织物的不同而不同, 然而在水溶液间几乎没有任何差别。用重量百分数表示的 (以未整理织物重量为基准) 吸液率在挤压后增大, 见下面每一种织物的报告。

20 浸轧之后, 每一种织物样品在 110℃ 下烘干 15 分钟, 然后在 150℃ 下处理 5 分钟。

四种织物是:

织物 a): 100% 棉

浸轧处理后吸液率: 90%

织物 b): 棉/聚丙烯腈/粘胶纤维 70:20:10

25 吸液率: 85%

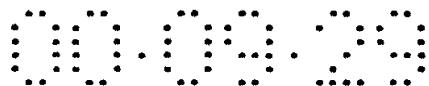
织物 c): 100% 聚丙烯腈

吸液率: 100%

织物 d): 聚酯 / 羊毛 70:30

吸液率: 80%

30 经过上面特定整理之后, 织物样品的抗水和抗油性能根据下面特定的方法来确定。所得织物的抗油性可以分别在其经上述处理后 (相



关数据列在下面表中“原物”标记栏中)、其基体经来回 5 次摩擦后及经 10 次来回摩擦后直接确定。摩擦后的抗油性提供了关于织物被使用后或机械磨损后的抗油性能持久性的信息。采用如 AATCC 试验方法 8 - 1996 (相对应的是 ISO105 - X12) 中所限定的耐摩擦牢度测试仪来实现整理后织物样品的磨损过程, 耐摩擦牢度测试仪上配备砂纸。使用这种仪器, 织物样品来回摩擦 5 次或 10 次后, 重复这样的磨损过程确定抗油性能。

用 AATCC 试验方法 118 - 1997 (相对应的是 ISO14419) 确定抗油性。这种试验方法是以整理后的织物对一系列具有不同表面张力的液态烃的抗润湿性能为基础的。抗油效果用数字等级表示, 数值越高, 抗油性越好。

整理织物的抗水性用 AATCC 试验方法 22 - 1996 (相对应的是 ISO4920) 中描述的喷淋试验法来确定。织物样品被水喷淋的浸润过程可以用视觉估计, 最有效的抗水效果相对应的值是 100, 最差抗水效果是 0。下面引用的表中报告了每个喷淋试验的 3 个数值, 它们分别是三个连续喷淋试验 (在二个喷淋试验之间没有织物的烘干过程) 的结果。

下面表 1 和表 2 列出了试验结果。

表中表明, 本发明实施例 11、12、15 和 16 得到的结果比实施例 9、10、13 和 14 得到的结果好。

表 1

	织物 a				织物 b				织物 c				织物 d			
	水溶液/实施例				水溶液/实施例				水溶液/实施例				水溶液/实施例			
	9	10	11	12	9	10	11	12	9	10	11	12	9	10	11	12
原物抗油性	6	6	6	6	6	6	6	6	4	4	5	5	0	3	3	4
5次来回摩擦后	5	3-4	6	6	5	4	6	6	3-4	4	5	5	0	3	3	3-4
10次来回摩擦后	5	3-4	5	5-6	5	4	5	5-6	4	3	5	5	0	2-3	3	3-4
喷淋试验抗水性	70	80	80	80	50	100	100	100	50	100	90	100	50	90	80	90
	50	80	80	80	50	100	100	100	50	100	80	90	50	80	80	80
	50	80	70	70	50	100	90	100	50	90	80	90	50	80	70	80
								-90					-0			

表 2

	织物 a				织物 b				织物 c				织物 d			
	水溶液/实施例				水溶液/实施例				水溶液/实施例				水溶液/实施例			
	13	14	15	16	13	14	15	16	13	14	15	16	13	14	15	16
原物抗油性	6	6	6	6	6	6	6	6	4	4	5	5	0	3	3	4
5 次来回摩擦后	5	3-4	6	6	5	4	6	5-6	3-4	4	5	5	0	3	3	4
10 次来回摩擦后	5	3	5	5-6	5	4	5	5-6	3	3	5	5	0	2	3	3-4
喷淋试验抗水性	70	80	80	80	50	100	100	100	50	100	100	100	50	90	80	90
	50	70	80	70	50	100	100	100-90	50	90	90	90	50	80	80	80
	50	70	70	70	50	90	90	100-90	50	90	80	90	50	70	70	70
													-0			