

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D06M 15/285

D06M 15/356

D06M 15/37



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510007279.7

[43] 公开日 2005年8月10日

[11] 公开号 CN 1651642A

[22] 申请日 2005.2.6

[21] 申请号 200510007279.7

[30] 优先权

[32] 2004.2.6 [33] US [31] 10/772,427

[71] 申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 久保田浩治 蒲原隆人 薄谷光宏

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰

权利要求书2页 说明书32页

[54] 发明名称 使用抗水抗油剂的处理方法

[57] 摘要

本发明涉及经处理的纤维制品的制造方法，其包括下述工序：(1) 调制含有抗水抗油剂的处理液的工序，所述抗水抗油剂含有选自由含氟聚合物和含氟低分子化合物组成的组中的至少一种含氟化合物；(2) 调节处理液的 pH 值至小于等于 7 的工序；(3) 将处理液应用于纤维制品的工序；(4) 蒸汽处理纤维制品的工序；(5) 水洗纤维制品后进行脱水处理的工序。通过处理液含有水溶性阳离子型聚合物的方法，能得到氟附着率高、抗水性和抗油性优良的纤维制品。

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

- 1、经处理的纤维制品的制造方法，其包括以下工序：(1)调制含有抗水抗油剂的处理液的工序，所述抗水抗油剂含有选自由含氟聚合物和含氟低分子化合物组成的组中的至少一种含氟化合物；(2)调节处理液的pH值至小于等于7的工序；(3)将处理液应用于纤维制品的工序；(4)蒸汽处理纤维制品的工序；(5)水洗纤维制品后进行脱水处理的工序；其特征在于，所述处理液含有水溶性阳离子型聚合物。
- 2、如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述含氟聚合物具有(I)由含有氟代烷基的单体衍生而来的结构单元。
- 3、如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述含氟聚合物具有：
(I)由含有氟代烷基的单体衍生而来的结构单元，以及
(II)由不含氟的单体衍生而来的结构单元，和/或
(III)由交联性单体衍生而来的结构单元。
- 4、如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述水溶性阳离子型聚合物是选自由聚烯丙胺盐、聚二烯丙基甲基胺盐、聚二烯丙基甲基铵盐、聚氨基烷基(甲基)丙烯酸酯季盐、聚氨基甲基丙烯酰胺盐、聚乙烯亚胺、聚胺的改性物、聚酰胺聚胺-表氯醇的反应产物、经阳离子改性的聚丙烯酰胺、三聚氰胺-甲醛树脂、尿素-甲醛树脂、二氰胺-甲醛树脂以及经阳离子改性的淀粉组成的组中的至少一种物质。
- 5、如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述水溶性阳离子型聚合物是聚烯丙胺盐或阳离子改性聚丙烯酰胺。
- 6、如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述抗水抗油剂含有水溶性阳离子型聚合物。
- 7、如权利要求1所述的方法，其特征在于，工序(2)中调节处理液的pH值至小于等于4。
- 8、由如权利要求1所述的方法得到的纤维制品。
- 9、由如权利要求1所述的方法得到的毯。
- 10、如权利要求9所述的毯，其特征在于，其含有尼龙纤维、聚丙烯

纤维和/或聚酯纤维。

11、一种处理液，其用于具有以下工序的经处理的纤维制品的制造方法；所述工序包括：

- (1) 调制含有抗水抗油剂的处理液的工序，所述抗水抗油剂含有选自
- 5 由含氟聚合物和含氟低分子化合物组成的组中的至少一种含氟化合物；
- (2) 调节处理液的pH值至小于等于7的工序；
- (3) 将处理液应用于纤维制品的工序；
- (4) 蒸汽处理纤维制品的工序；
- (5) 水洗纤维制品后进行脱水处理的工序；

10 其特征在于，所述处理液含有水溶性阳离子型聚合物。

12、权利要求11所述的处理液的制造方法，其特征在于，在进行含氟聚合物的聚合之前，向聚合用单体中添加水溶性阳离子型聚合物，而调制成抗水抗油剂。

13、权利要求11所述的处理液的制造方法，其特征在于，在进行含

15 氟聚合物的聚合或进行含氟低分子化合物的合成之后，向含氟聚合物或含氟低分子化合物中添加水溶性阳离子型聚合物，而调制成抗水抗油剂。

14、权利要求11所述的处理液的制造方法，其特征在于，向抗水抗油剂中添加水溶性阳离子型聚合物，而调制成处理液。

使用抗水抗油剂的处理方法

5 技术领域

本发明涉及赋予纤维制品优良的抗水性及抗油性的处理。本发明的方法对于毯特别有用。

背景技术

10 以往为了赋予纤维制品(例如毯)抗水性、抗油性及防污性,提出了各种处理方法。例如,提出了包括降低处理液的pH值,将处理液应用于纤维制品,将纤维制品进行蒸汽加热处理、水洗、脱水处理的纤维制品的处理方法(以下称为“依索斯特法”(“Exhaust法”))。

在美国专利第5,073,442号、美国专利第5,520,962号、美国专利第
15 5,516,337号、美国专利第5,851,595号以及国际公开WO98/50619号中提出了使用依索斯特法的纤维制品处理法。

美国专利第5,073,442号公开了使用由含氟化合物构成的抗水抗油剂以及甲醛缩合物和丙烯酰基聚合物并进行依索斯特法的纤维制品的处理方法。美国专利第5,520,962号以及美国专利第5,851,595号公开了使用含
20 氟化合物和丙烯酰基聚合物粘合剂并进行依索斯特法的毯的处理方法。美国专利第5,516,337号使用含氟抗水抗油剂和硫酸铝等金属化合物并进行依索斯特法的纤维制品的处理方法。另外,国际公开WO98/50619号公开了使用含氟抗水抗油剂和镁盐等盐并进行依索斯特法的毯的处理方法。

25 特开平6-49319号公报(与美国专利第5,346,949号相应)公开了由含氟聚合物和阳离子型水溶性聚合物组成的含氟水性抗水抗油组合物。但是,没有记载使用依索斯特法,经该组合物处理的基材的抗水性以及抗油性不好。

以往,在按照上述方法进行依索斯特法处理的情况下,无法得到很
30 高的抗水抗油剂的附着率以及优良的抗水抗油性。

发明内容

本发明的目的是在利用依索斯特法以抗水抗油剂处理的纤维制品的情况下，提供抗水抗油剂附着率高、抗水性以及抗油性优良的纤维制品。

5 本发明提供经处理的纤维制品的制造方法，其包括以下工序：(1) 调制含有抗水抗油剂的处理液的工序，所述抗水抗油剂含有选自由含氟聚合物和含氟低分子化合物组成的组中的至少一种含氟化合物；(2) 调节处理液的pH值至小于等于7的工序；(3) 将处理液应用于纤维制品的工序；(4) 蒸汽处理纤维制品的工序；(5) 水洗纤维制品后进行脱水处理的工序；
10 其中抗水抗油剂或处理液含有水溶性阳离子型聚合物。

本发明中使用的方法是依索斯特法，其包括降低含有抗水抗油剂的处理液的pH值、在纤维制品上应用处理液、加热处理纤维制品、水洗和脱水处理。

在本发明方法的工序(1)中，调制适用于纤维制品且含有抗水抗油剂
15 的处理液。含有抗水抗油剂的处理液可以是溶液或乳液，特别是水性乳液的形式也可以。

处理液中除了含有从由含氟聚合物和含氟低分子化合物组成的组中选择的至少一种含氟化合物的抗水抗油剂之外，还可以含有防沾污剂。

防沾污剂优选苯酚/甲醛缩合物、丙烯酸类聚合物、以及苯酚/甲醛缩
20 合物和丙烯酸类聚合物的混合物。苯酚/甲醛缩合物的例子可以举出磺化苯酚树脂。丙烯酸类聚合物的例子可以举出甲基丙烯酸类聚合物(例如，甲基丙烯酸的均聚物和甲基丙烯酸的共聚物，例如，甲基丙烯酸/甲基丙烯酸丁酯共聚物、含有苯乙烯的甲基丙烯酸共聚物)等。以固体成分换算，相对100重量份含氟聚合物而言，防沾污剂的用量是0重量份~1000重量
25 份，特别优选1重量份~500重量份。

在本发明方法的工序(2)中，调节处理液的pH值至小于等于7。处理液的pH值例如小于等于5，可以举出小于等于4，特别是小于等于3，尤其是小于等于2。若要降低pH值，向处理液中添加酸即可，例如，柠檬酸水溶液或氨基磺酸水溶液即可。

在本发明方法的工序(3)中, 将处理液应用于纤维制品。可以按照现有已知的方法将抗水抗油剂应用于被处理物(纤维制品)。施用处理液时, 可以通过浸渍、喷雾、涂布等方法进行。通常, 用有机溶剂或水将处理液稀释, 然后利用已知的方法, 例如对布(例如, 毯布料)或线(例如, 毯线)或原纤维进行浸渍涂布、喷雾涂布、泡涂布等, 使其附着在被处理物的表面。另外, 如果需要的话, 可以与适当的交联剂一同使用, 然后进行固化(curing)处理。而且, 在处理液中也可以添加合用防虫剂、柔顺剂、抗菌剂、阻燃剂、防静电剂、涂料固定剂、防皱剂等。与被处理物接触的处理液中的抗水抗油剂有效成分(即, 从由含氟聚合物和含氟低分子化合物组成的组中选择的至少一种含氟化合物)的浓度为0.01重量%~10重量%, 例如, 0.05重量%~10重量%。

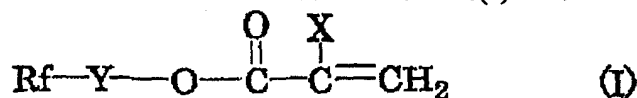
在本发明方法的工序(4)中, 加热处理纤维制品。加热处理是通过使蒸汽(例如, 90°C~110°C)在常压下接触纤维制品10秒~20分钟进行的。

在本发明方法的工序(5)中, 水洗纤维制品后进行脱水。用水对加热处理过的纤维制品至少洗涤1次。然后为了除去过剩的水, 利用通常的脱水方法例如离心分离、真空等进行脱水。

工序(5)之后, 可以对纤维制品进行干燥。

含氟聚合物可以是具有由含有氟代烷基的单体衍生的结构单元的聚合物, 所述含有氟代烷基的单体例如可以是含有氟代烷基的(甲基)丙烯酸酯、含有氟代烷基的马来酸酯或富马酸酯、或者含有氟代烷基的尿烷。

含有氟代烷基的单体以例如式(I)表示:



式中, X表示氢原子、甲基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、CFX¹X²基(其中, X¹及X²表示氢原子、氟原子、氯原子、溴原子或碘原子)、氰基、具有1~21个碳原子的直链或支链氟代烷基、有取代或无取代的苄基、有取代或无取代的苯基;

Y表示具有1~10个碳原子的脂肪族基团、具有6~10个碳原子的芳香族基团或环状脂肪族基团、-CH₂CH₂N(R¹)SO₂-基(其中, R¹表示具有1~4个碳原子的烷基)或-CH₂CH(OY¹)CH₂-基(其中, Y¹表示氢原子或乙酰

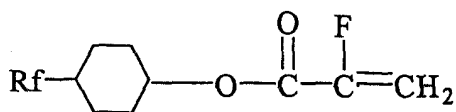
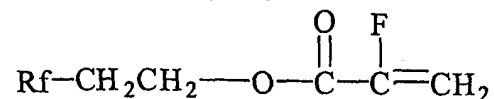
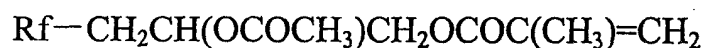
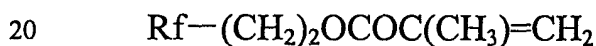
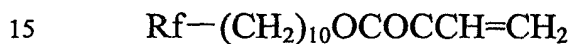
基);

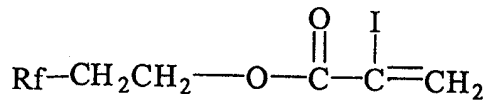
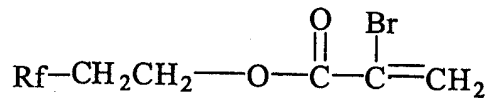
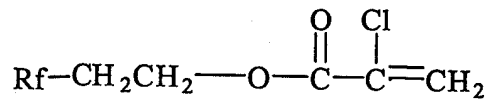
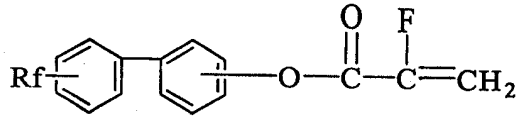
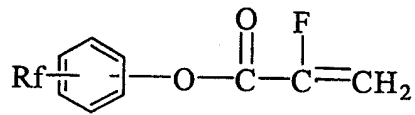
Rf表示具有1~21个碳原子的直链或支链氟代烷基。

式(I)中, Rf基优选全氟烷基。Rf基的碳原子数为1~21, 特别是1~20、尤其是1~6、例如1~4。Rf基的例子可以举出: -CF₃、-CF₂CF₃、
5 -CF₂CF₂CF₃、-CF(CF₃)₂、-CF₂CF₂CF₂CF₃、-CF₂CF(CF₃)₂、-C(CF₃)₃、
-(CF₂)₄CF₃、-(CF₂)₂CF(CF₃)₂、-CF₂C(CF₃)₃、-CF(CF₃)CF₂CF₂CF₃、
-(CF₂)₅CF₃、-(CF₂)₃CF(CF₃)₂、-(CF₂)₄CF(CF₃)₂、-(CF₂)₇CF₃、
-(CF₂)₅CF(CF₃)₂、-(CF₂)₆CF(CF₃)₂、-(CF₂)₉CF₃等。

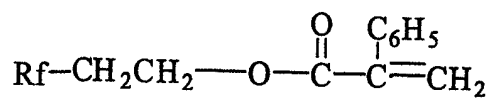
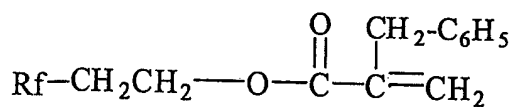
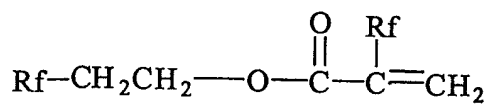
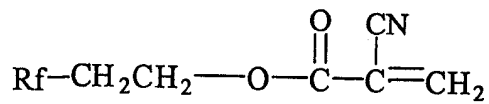
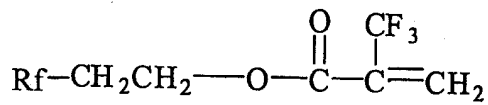
Y表示具有1~10个碳原子的脂肪族基团、具有6~10个碳原子的芳香
10 族基团或环状脂肪族基团、-CH₂CH₂N(R¹)SO₂-基(其中, R¹表示具有1~4
个碳原子的烷基)或-CH₂CH(OY¹)CH₂-基(其中, Y¹表示氢原子或乙酰
基)。脂肪族基团优选亚烷基(尤其是具有1~4个碳原子, 例如1或2个碳原
子)。芳香族基团或环状脂肪族基团可以有取代基, 也可以没有取代基。

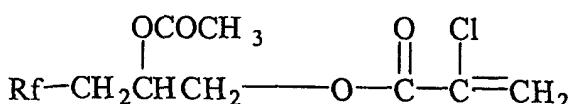
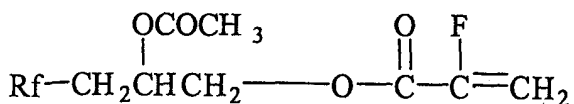
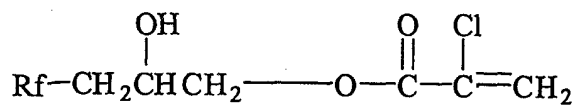
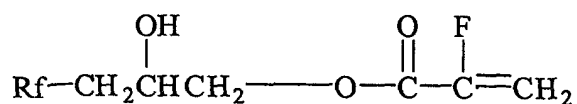
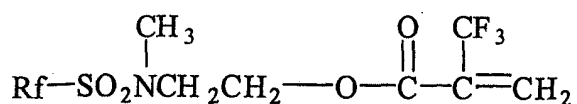
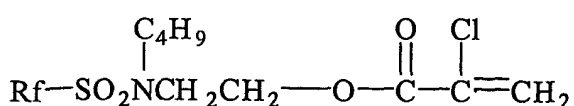
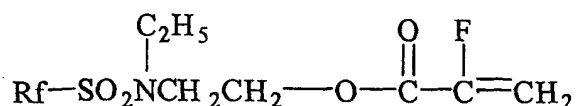
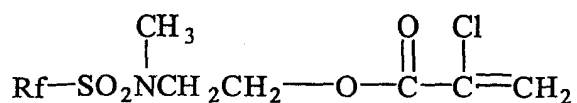
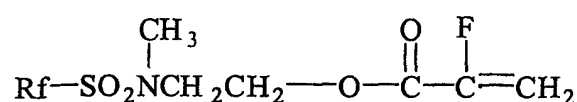
含氟单体的例子如下所示。





5

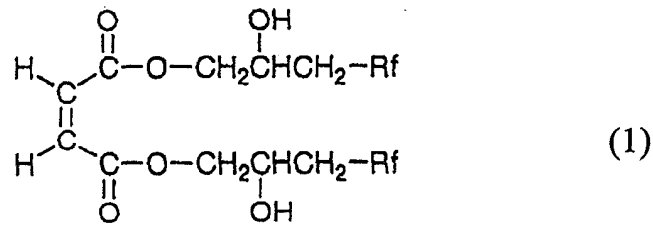




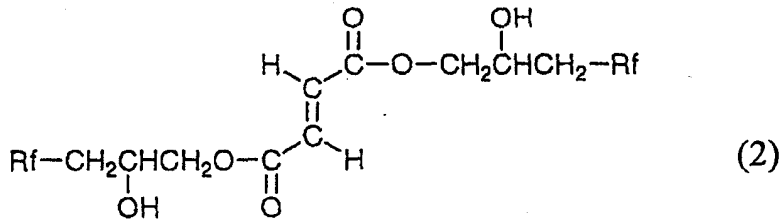
式中，Rf表示具有1~21个碳原子的直链或支链氟代烷基。

作为衍生含氟聚合物的含有氟代烷基的马来酸酯或富马酸酯，可以列举如下：

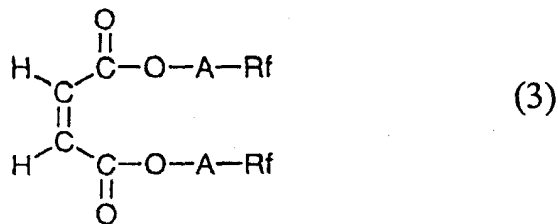
- 5 下述式(1)所示的含羟基的含氟马来酸酯、下述式(2)所示的含有羟基的含氟富马酸酯、下述式(3)所示的含氟马来酸酯以及下述式(4)所示的含氟富马酸酯：



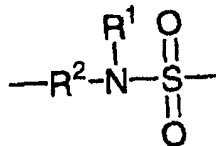
式(1)中, Rf表示具有1~21个碳原子的全氟烷基;



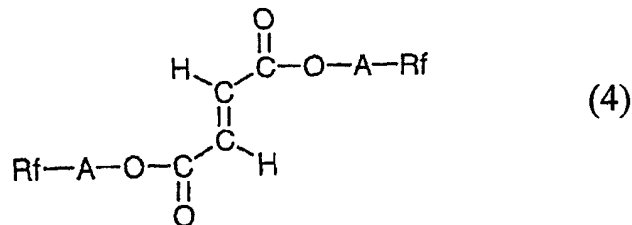
式(2)中, Rf表示具有1~21个碳原子的全氟烷基;



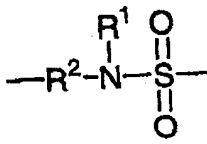
式(3)中, Rf表示具有1~21个碳原子的全氟烷基, A表示具有1~4个碳原子的亚烷基或



(其中, R¹表示氢原子或具有1~4个碳原子的烷基、R²表示具有1~4个碳原子的亚烷基);



式(4)中, Rf表示具有1~21个碳原子的全氟烷基, A表示具有1~4个碳原子的亚烷基或



(其中, R^1 表示氢原子或具有1~4个碳原子的烷基、 R^2 表示具有1~4个碳原子的亚烷基)。

衍生含氟聚合物的含有氟代烷基的尿烷单体通过使下述(a)、(b)和(c)

5 反应得到:

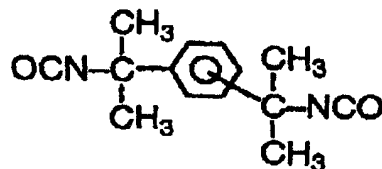
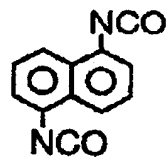
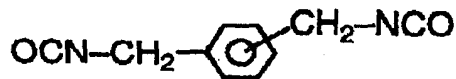
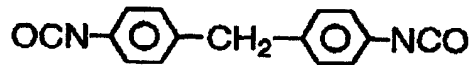
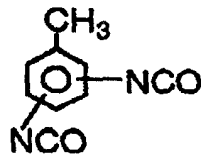
(a)含有至少2个异氰酸酯基的化合物,

(b)含有1个碳-碳双键以及至少1个羟基或胺基的化合物,

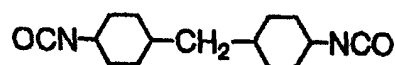
(c)含有1个羟基或胺基的含氟化合物。

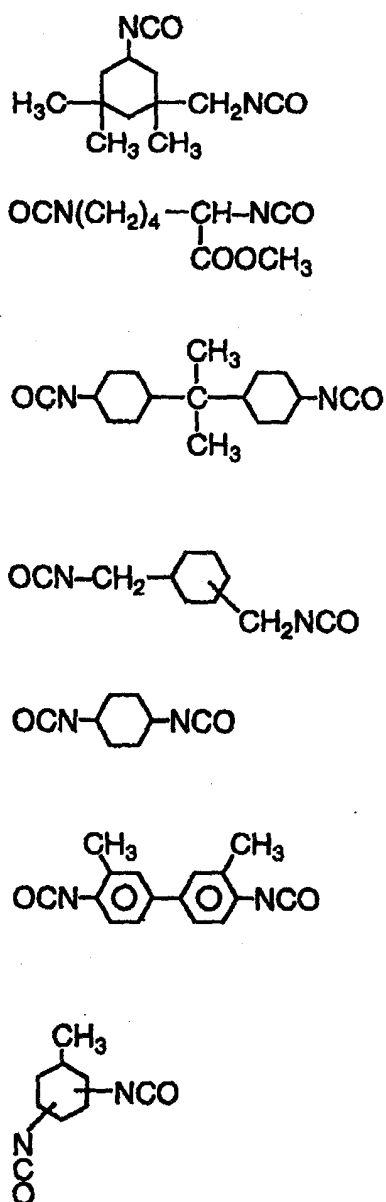
化合物(a)的例子, 如下所示。

10



15

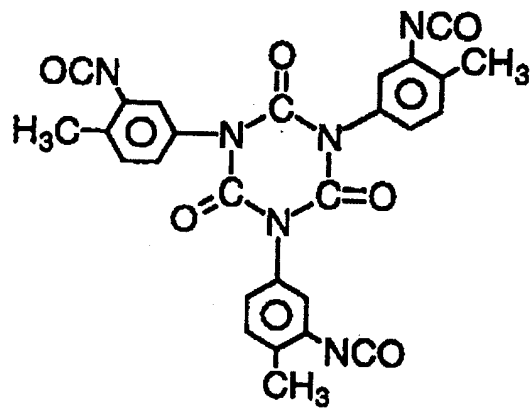




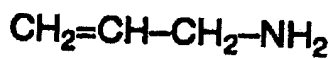
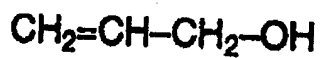
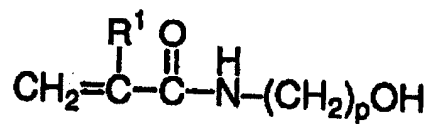
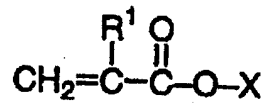
化合物(a)优选是二异氰酸酯。但是，反应中也可以使用三异氰酸酯和聚异氰酸酯。

- 5 例如，反应中可以使用二异氰酸酯的三聚体、聚合MDI(二苯基甲烷二异氰酸酯)，以及多元醇与二异氰酸酯的加合物。所述多元醇例如有三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、丙三醇等。

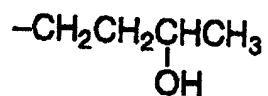
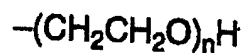
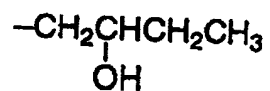
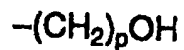
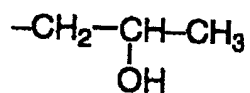
三异氰酸酯和聚异氰酸酯的例子，如下所示：

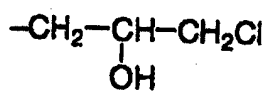
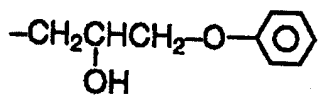
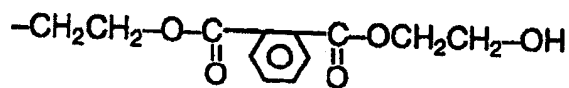
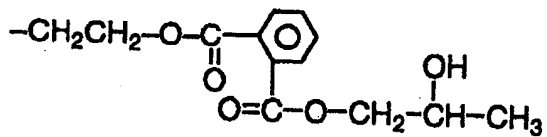
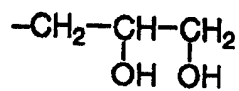
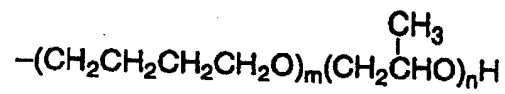
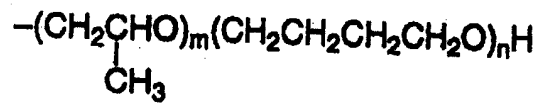
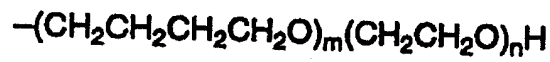
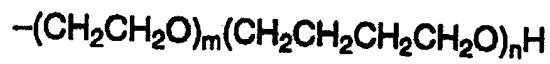
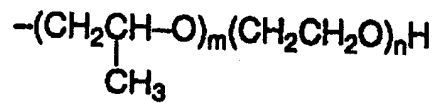
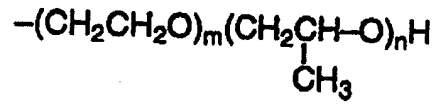
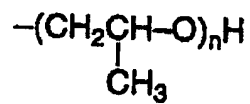


化合物(b)的例子, 可以举出:



5 式中, R¹表示氢原子或甲基。X如下所示:

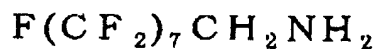
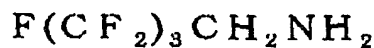
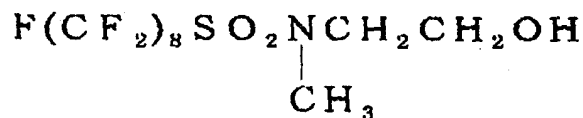
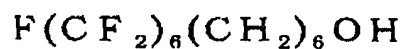
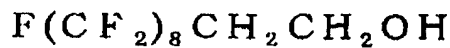
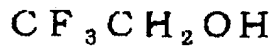




式中，m以及n表示1~300的数。

化合物(c)是式 R_f-R^2-OH 或 $R_f-R^2-NH_2$ 所表示的化合物，其中 R_f 表示具有1~21个碳原子的氟代烷基， R^2 表示具有1~10个碳原子的亚烷基并可以含有杂原子。

5 化合物(c)的例子包括：



化合物(a)、(b)以及(c)进行反应时，当(a)是二异氰酸酯时，相对1摩尔(a)，(b)和(c)都为1摩尔；当(a)是三异氰酸酯时，相对1摩尔(a)，(b)为1摩尔，(c)为2摩尔。

10 构成抗水抗油剂的含氟聚合物含有下述结构单元(I)以及(II)或(III)：

(I)由含氟代烷基的单体衍生而来的结构单元，

(II)由不含氟单体衍生而来的结构单元，

(III)由交联性单体衍生而来的结构单元。

或者，构成抗水抗油剂的含氟聚合物含有下述结构单元(I)、(II)和

15 (III)：

(I)由含氟代烷基的单体衍生而来的结构单元，

(II)由不含氟单体衍生而来的结构单元，

(III)由交联性单体衍生而来的结构单元。

构成结构单元(I)的含有氟代烷基的单体的例子，与上述含有氟代烷基的单体例如含有氟代烷基的(甲基)丙烯酸酯的例子相同。

结构单元(II)优选由不含氟的链烯不饱和单体衍生而来。

作为形成结构单元(II)的优选的单体,可以举出:乙烯、醋酸乙烯酯、卤代乙烯(例如,氯乙烯)、偏卤乙烯(例如,偏氯乙烯)、丙烯腈、苯乙烯、(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚丙二醇酯、乙烯基烷基醚、异戊二烯等,但是并不只限于这些化合物。

形成结构单元(II)的单体,可以是含有烷基的(甲基)丙烯酸酯。烷基的碳原子数是1~30,例如6~30,可以举出10~30。例如,形成结构单元(II)的单体可以是以通式 $\text{CH}_2=\text{CA}^1\text{COOA}^2$ 表示的丙烯酸酯类。通式中,
10 A^1 是氢原子或甲基, A^2 是以 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n=1\sim 30$)表示的烷基。

结构单元(II)优选包括卤代乙烯或偏卤乙烯。

结构单元(II)的存在能改善抗水性或防污性以及这些性能必要的耐清理性、耐洗涤性、耐磨损性、对溶剂的溶解性、硬度、触感等各种性质。

15 形成结构单元(III)的交联性单体可以是含有至少2个反应基团且不含氟的链烯单体。交联性单体是含有至少2个碳-碳双键的化合物,或者是含有至少1个碳-碳双键以及至少1个反应基团的化合物。

作为交联性单体,可以举出:双丙酮丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸羟甲酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸3-氯-2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二乙胺基乙酯、丁二烯、氯丁二烯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等,但是并不只限于这些化合物。结构单元(III)的存在能改善抗水性或防污性以及这些性能必要的耐清理性、耐洗涤性、对溶剂的溶解性、硬度、触感等各种性质。

25 含氟聚合物的重均分子量例如是2000~5000000,尤其是3000~5000000,特别是10000~1000000。

在含氟聚合物中,相对结构单元(I)为100重量份,结构单元(II)的用量为0重量份~80重量份,更优选为0重量份~60重量份,结构单元(III)的用量为0重量份~30重量份,更优选为0.5重量份~15重量份,尤其优选

0.5重量份~10重量份。

本发明中的含氟聚合物可以利用通常任意的聚合方法制得，而且可以随意选择反应条件。作为这样的聚合方法，可以例举溶液聚合、乳液聚合。尤其优选乳液聚合。

- 5 溶液聚合时，可以采取在聚合引发剂的存在下，使单体溶解于有机溶剂中，经氮气交换后，例如在50℃~120℃的范围内，加热搅拌1小时~10小时的方法。作为聚合引发剂，可以举出：偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、十二烷基过氧化物、枯烯过氧化氢、叔丁基过氧三甲基醋酸酯、二异丙基过氧二碳酸酯等。相对100重量份的单体，
- 10 聚合引发剂的用量范围是0.01重量份~5重量份。

- 作为有机溶剂，对单体而言是惰性的，同时又能溶解单体，可以举出：戊烷、己烷、庚烷、辛烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯、石油醚、四氢呋喃、1,4-二氧六环、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、醋酸乙酯、醋酸丁酯、1,1,2,2-四氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、三氯乙烯、全氯乙烯、四氯二
- 15 氟乙烷、三氯三氟乙烷等。相对100重量份的单体总量，有机溶剂的用量范围是50重量份~1000重量份。

- 乳液聚合时，可以采取如下方法：在聚合引发剂以及乳化剂的存在下，使单体在水中乳化，经氮气交换后，例如在50℃~80℃的范围内，搅拌使其聚合1小时~10小时。聚合引发剂可以使用过氧化苯甲酰、十二
- 20 烷基过氧化物、叔丁基过苯甲酸酯、1-羟基环己基过氧化氢、3-羧基丙酰基过氧化物、过氧化乙酰、偶氮二异丁腈-二盐酸盐、偶氮二异丁腈、过氧化钠、过硫酸钾、过硫酸铵等水溶性物质或偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、十二烷基过氧化物、枯烯过氧化氢、叔丁基过氧三甲基醋酸酯、二异丙基过氧二碳酸酯等脂溶性物质。相对100重量
- 25 份的单体，聚合引发剂的用量范围是0.01重量份~5重量份。

为了得到存放稳定性优异的水分散液，优选使用能够带有强力破碎能量的乳化装置，例如高压均化器或超声波均化器等，使单体在水中形成微粒，并且使用水溶性聚合引发剂。另外，作为乳化剂可以使用阴离子、阳离子或非离子的各种乳化剂，相对100重量份的单体，乳化剂的用

量是0.5重量份~50重量份,例如0.5重量份~10重量份。当单体不能完全相容的情况下,优选添加能使这些单体充分相容的相容化剂,例如,水溶性有机溶剂或低分子量的单体。添加相容化剂可以提高乳化性以及共聚合性。

- 5 作为水溶性有机溶剂,可以举出:丙酮、甲基乙基酮、醋酸乙酯、丙二醇、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇、三丙二醇、乙醇、N-甲基-2-吡咯烷酮等,相对100重量份的水,有机溶剂的用量范围是1重量份~50重量份,例如10重量份~40重量份。

- 10 含氟低分子化合物可以是分子量不足2000的含有氟代烷基的化合物,例如分子量为500~1500的含有氟代烷基的化合物。

含氟低分子化合物可以是含有氟代烷基的尿烷、含有氟代烷基的酯。

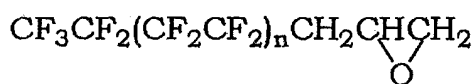
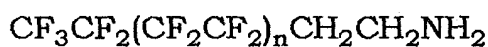
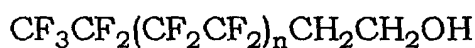
含有氟代烷基的尿烷通过使下述(i)与(ii)反应得到:

(i)含有至少2个异氰酸酯基的化合物,与

(ii)含有1个羟基、氨基或环氧基的含氟化合物。

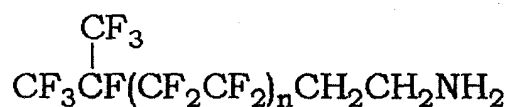
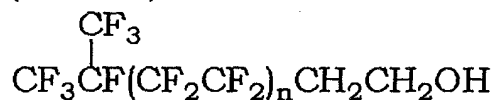
- 15 含有至少2个异氰酸酯基的化合物(i)的例子与上述衍生含氟聚合物的含有氟代烷基的尿烷单体中含有至少2个异氰酸酯基的化合物(a)的例子相同。

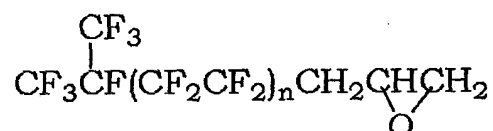
含有1个羟基、氨基或环氧基的含氟化合物(ii)的具体例子,如下所示:



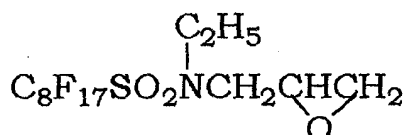
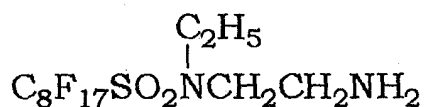
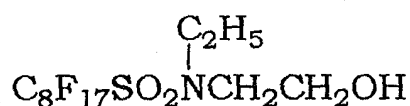
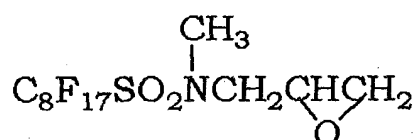
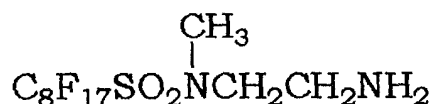
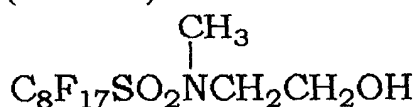
20

(n=0~8)





(n=0~8)



5 含有氟代烷基的酯通过使下述(iii)与(ii)反应得到:

(iii)多元羧酸化合物, 与

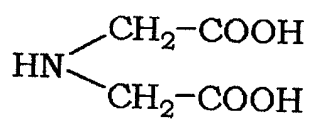
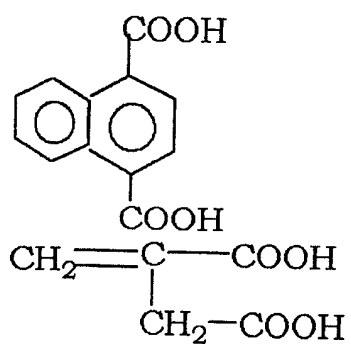
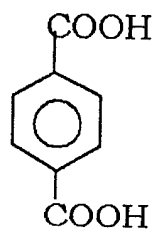
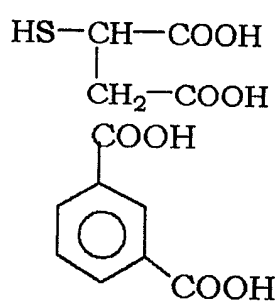
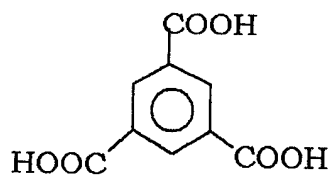
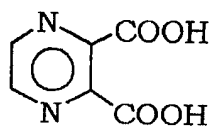
(ii)含有1个羟基、氨基或环氧基的含氟化合物。

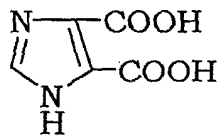
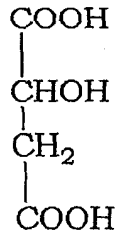
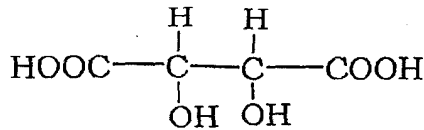
多元羧酸化合物是含有2个或2个以上优选2~4个羧基的化合物。

多元羧酸化合物的具体例子, 如下所示:

10 HOOC(CH₂)_nCOOH

(n=2、4、6)





形成含有氟代烷基的酯的化合物中含有1个羟基、氨基或环氧基的含氟化合物(ii)的例子与上述形成含有氟代烷基的尿烷的化合物中含有1个羟基、氨基或环氧基的含氟化合物(ii)的例子相同。

- 5 含氟化合物可以是含氟聚合物、含氟低分子化合物或含氟聚合物和含氟低分子化合物的混合物。

抗水抗油剂中含氟化合物的比例小于或等于80重量%，尤其是可以为1重量%~60重量%。相对100重量份含氟化合物，乳化剂的用量是0.5重量份~50重量份，例如0.5重量份~15重量份。

- 10 处理液中除了含氟化合物之外还含有水溶性阳离子型聚合物。抗水抗油剂可以含有水溶性阳离子型聚合物，或可以向其中添加水溶性阳离子型聚合物。在抗水抗油剂含有水溶性阳离子型聚合物的情况下，可以在合成含氟化合物(例如含氟聚合物的聚合)之前添加水溶性阳离子型聚合物，或在合成含氟化合物之后向含氟化合物添加水溶性阳离子型聚合物。
- 15 物。

水溶性阳离子型聚合物中，构成聚合物的重复单元含有氮原子。

水溶性阳离子型聚合物的例子，包括聚烯丙胺盐、聚二烯丙基甲基胺盐、聚二烯丙基甲基铵盐、聚胺基烷基(甲基)丙烯酸季盐、聚胺基甲基丙烯酰胺盐、聚乙烯亚胺、聚胺的改性物、聚酰胺聚胺-表氯醇的反应产

物、经阳离子改性的聚丙烯酰胺、三聚氰胺-甲醛树脂、尿素-甲醛树脂、二氰胺-甲醛树脂以及经阳离子改性的淀粉。尤其优选聚烯丙基胺盐以及经阳离子改性的聚丙烯酰胺。

聚烯丙基胺盐是含有下式所示重复单元的聚合物，



式中，A⁻是阴离子。水溶性阳离子聚合物是盐的情况下，形成盐的酸可以是无机酸(例如，盐酸、硫酸)或有机酸(例如，醋酸)。

水溶性阳离子型聚合物的重均分子量例如可以是1000~5000000。相对100重量份含氟化合物而言，水溶性阳离子聚合物的用量是0.1重量份~100重量份，例如1重量份~50重量份。

本发明中被处理的物品是纤维制品，尤其优选毯。作为纤维制品能举出各种例子。例如，棉、麻、羊毛和丝等动植物天然纤维；聚酰胺、聚酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚丙烯等合成纤维；人造纤维、醋酸纤维等半合成纤维；玻璃纤维、碳纤维、石棉纤维等无机纤维，或者这些纤维的混合物。本发明的方法可以很好地用于含有尼龙纤维、聚丙烯纤维和/或聚酯纤维的毯。

纤维制品可以是纤维、线、布等任意一种形式。按照本发明的方法处理毯的情况下，可以在将纤维或线处理以后制成毯，或处理已经成形的毯。抗水抗油剂可以在将含氟化合物稀释至0.02重量%~30重量%，优选0.02重量%~10重量%的状态使用。

具体实施方式

对本发明的实施例进行具体说明，但本发明并不限于实施例。在实施例中，如果没有特别限定，%是重量%。

25 氟附着率、抗水性以及抗油性的测定方法如下所述。

氟附着率

用纯水充分洗涤燃烧瓶，然后装入纯水约15ml，测定装有纯水的燃烧瓶的重量，减掉事先测定的燃烧瓶的重量，即得纯水的重量。将白金篮(platinum basket)加热2~3次，使水份完全蒸发。在无尘纸(KIMWIPE)

上称取75mg毯的绒头，与助燃剂(约30mg)一起折叠，放于白金篮中。向燃烧瓶内吹入氧气，使绒头燃烧分解，被燃烧瓶内的纯水吸收。吸收30分钟后，将10ml吸收液与10ml缓冲液(加入50ml醋酸、50g氯化钠、0.5g柠檬酸三钠二水合物、32g氢氧化钠并使总体积为1L的溶液)加入到塑料杯中，充分搅拌，并用氟离子计测定氟离子。按照下面的计算公式计算毯绒头的氟附着量以及氟附着率。

氟附着量[ppm]=(测定值[ppm]-空白测定值[ppm])×(纯水重量[g]/绒头重量[mg])×1000

氟附着率(%)=经蒸汽处理、水洗、离心脱水、热固化处理后的氟附着量[ppm]/经压挤使WPU(吸湿)量为400%或300%后的氟附着量[ppm]

氟附着率在表中以依索斯特力(Exhaust ability)表示。

抗水性

将经抗水抗油剂处理的毯保存在温度为21℃、湿度为65%的恒温恒湿箱中大于等于4小时。试验液(异丙醇(IPA)、水以及二者的混合液，如表I所示)也保存在21℃待用。试验在温度为21℃、湿度为65%的恒温恒湿箱中进行。用微量移液管在毯上轻轻滴加50μl(5滴)试验液，放置10秒钟后，如果毯上残留4或5滴，则认为试验液通过测试。抗水性是以通过测试的试验液中异丙醇(IPA)的最大含量(体积%)作为抗水性的分值，分为16个等级从不良到优良来进行评价，即失败、0、0.2、0.5、1、1.5、2、2.5、3、4、5、6、7、8、9、10。

表I. 抗水性试验液体

分值	(体积比%)	
	异丙醇	水
10	100	0
9	90	10
8	80	20
7	70	30
6	60	40
5	50	50
4	40	60
3	30	70
2.5	25	75
2	20	80
1.5	15	85
1	10	90
0.5	5	95
0.2	2	98
0	0	100
失败	比异丙醇0/水100更差	

抗油性

- 5 经抗水抗油剂处理的毯在温度为21℃、湿度为65%的恒温恒湿箱中保存大于等于4小时。试验液(如表II所示)也保存在21℃待用。试验在温度为21℃、湿度为65%的恒温恒湿箱中进行。用微量移液管在毯上轻轻滴加50 μl(5滴)试验液体,放置30秒钟后,如果毯上残留4或5滴,则试验液通过测试。以通过测试的试验液的最高分值作为抗油性,分为9
- 10 个等级从不良到优良进行评价,即失败、1、2、3、4、5、6、7、8。

表 II 抗油性试验液体

分数	试验溶液	表面张力(dyne/cm、25℃)
8	正庚烷	20.0
7	正辛烷	21.8
6	正癸烷	23.5
5	正十二烷	25.0
4	正十四烷	26.7
3	正十六烷	27.3
2	正十六烷35/液体石蜡65的混合物	29.6
1	正液体石蜡	31.2
失败	比1更差	

制造例1

将150g的 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}=\text{CH}_2$ ($n=3,4,5$ 的化合物的混合物, n 的平均值为3.1)、40g的丙烯酸2-乙基己酯、2g的甲基丙烯酸3-氯-2-羟基丙酯、1g正十二烷基硫醇、20g聚氧乙烯(21)十二烷基醚、10g二烷基二甲基氯化铵、75g三丙二醇、480g离子交换水混合, 调制成混合液。于60℃加热此混合液, 然后用高压均化器乳化, 将所得的乳液装入1L高压釜中, 进行氮气交换, 除去溶解的氧气。加入70g纯度为99%的氯乙烯单体, 然后再加入2g的2, 2'-偶氮二(2-脒丙烷)二盐酸盐, 搅拌下在60℃进行8小时的共聚合反应, 得到共聚物乳液。然后用离子交换水稀释共聚物乳液, 调制成固体成分含量为30重量%的含氟丙烯酸类抗水抗油剂水性组合物。所得聚合物的组成与加入的单体组成基本一致。共聚物乳液的组成如表1所示。

15 制造例2

除了将丙烯酸2-乙基己酯变为丙烯酸十八酯并且不添加二烷基二甲基氯化铵以外, 用与制造例1相同的步骤调制。所得聚合物的组成与加入的单体组成基本一致。共聚物乳液的组成如表1所示。

制造例3

除了将丙烯酸2-乙基己酯变为丙烯酸十八酯以外，用与制造例1相同的步骤调制。所得聚合物的组成与加入的单体组成基本一致。共聚物乳液的组成如表1所示。

制造例4

将200g的 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}=\text{CH}_2$ ($n=3,4,5$ 的化合物的混合物， n 的平均值为3.1)、2g正十二烷基硫醇、20g聚氧乙烯(21)十二烷基醚、15g聚氧乙烯(22)烷基苯基醚硫酸铵盐、75g三丙二醇、450g离子交换水混合，调制成混合液。于60℃加热此混合液，然后用高压均化器乳10 化，将所得的乳液装入1L高压釜，进行氮气交换，除去溶解的氧气。加入36g纯度为99%的氯乙烯单体，然后再加入过3.5g过硫酸铵，搅拌下在60℃进行8小时的共聚合反应，得共聚物乳液。然后用离子交换水稀释共15 聚物乳液，调制成固体成分含量为30重量%的乳液。所得聚合物的组成与加入的单体组成基本一致。共聚物乳液的组成如表1所示。

制造例5

除了将 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}=\text{CH}_2$ 变为 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCCl}=\text{CH}_2$ 、丙烯酸2-乙基己酯变为丙烯酸十八酯以外，用与制造例1相20 同的步骤制备聚合物。所得聚合物的组成与加入的单体组成基本一致。共聚物乳液的组成如表1所示。

表 1 共聚物乳液的组成

	制造例 1	制造例 2	制造例 3	制造例 4	制造例 5
$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}=\text{CH}_2$ $n=3,4,5$	150g	150g	150g	200g	
$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$					150g
丙烯酸 2-乙基己酯	40g				
丙烯酸十八酯		40g	40g		40g
甲基丙烯酸 3-氯-2-羟基丙酯	2g	2g	2g		2g
氯乙烯单体	70g	70g	70g	36g	70g
正十二烷基硫醇	1g	1g	1g	2g	1g
聚氧乙烯(21)十二烷基醚	20g	20g	20g	20g	20g
二烷基二甲基氯化铵	10g		10g		10g
聚氧乙烯(22)烷基苯基醚硫酸铵盐				15g	
过硫酸铵				3.5g	
2,2'-偶氮二(2-脒丙烷)二盐酸盐	2g	2g	2g		2g
三丙二醇	75g	75g	75g	75g	75g
离子交换水	480g	480g	480g	450g	480g

5 实施例1

调制含有0.94g制造例1中得到的含氟丙烯酸类抗水抗油剂、0.06g分子量为15000的聚烯丙基胺盐酸盐的30重量%水溶液、993.0g水、6.0g防沾污剂(苯酚/甲醛缩合物和聚甲基丙烯酸的重量比为50:50的混合物)(以下称为SB剂)的混合液,向其中加入10重量%的氨基磺酸水溶液,使其pH值

10 小于等于2,得到处理液。

为了使水洗后脱水至WPU25%(WPU:吸湿,当100g的毯吸收25g的液体时,WPU是25%)的毯(15cm×5cm、尼龙-6、剪切绒头、密度32oz/yd²)达到WPU25%,将其浸渍在上述的处理液中30秒钟。然后将毯的绒头面向上,进行常压蒸汽处理(100℃~107℃)60秒钟,用2L的水轻轻漂洗后,

15 进行离心脱水至WPU25%,最后,在110℃热处理毯10分钟。

对上述所得的毯进行氟附着率的测定、抗水性试验、抗油性试验。结果见表2。

实施例2

除了将制造例1中调制的含氟丙烯酸类抗水抗油剂的量变为0.96g、分子量15,000的聚烯丙基胺盐酸盐的30重量%水溶液的量变为0.04g以外,用与实施例1相同的步骤处理毯。

对上述所得的毯进行氟附着率的测定、抗水性试验、抗油性试验。

5 结果见表2和3。

实施例3

除了将制造例1中调制的含氟丙烯酸类抗水抗油剂的量变为0.98g、分子量15,000的聚烯丙基胺盐酸盐的30重量%水溶液的量变为0.02g以外,用与实施例1相同的步骤处理毯。

10

对上述所得的毯进行氟附着率的测定、抗水性试验、抗油性试验。

结果见表2。

实施例4

15

除了使用制造例2中调制的含氟丙烯酸类抗水抗油剂以外,用与实施例2相同的步骤处理毯。

对上述所得的毯进行氟附着率的测定、抗水性试验、抗油性试验。

结果见表3。

20 实施例5

除了使用制造例3中调制的含氟丙烯酸类抗水抗油剂以外,用与实施例2相同的步骤处理毯。

对上述所得的毯进行氟附着率的测定、抗水性试验、抗油性试验。

结果见表3。

25

实施例6

除了使用制造例4中调制的含氟丙烯酸类抗水抗油剂以外,用与实施例2相同的步骤处理毯。

对上述所得的毯进行氟附着率的测定、抗水性试验、抗油性试验。

结果见表3。

实施例7

除了将水的量变为999.0g和不添加SB剂以外，用与实施例1相同的步骤处理毯。

对上述所得的毯进行氟附着率的测定、抗水性试验、抗油性试验。结果见表4。

实施例8

除了将水的量变为999.0g和不添加SB剂以外，用与实施例2相同的步骤处理毯。

对上述所得的毯进行氟附着率的测定、抗水性试验、抗油性试验。结果见表4和5。

15 实施例9

除了将水的量变为999.0g和不添加SB剂以外，用与实施例3相同的步骤处理毯。

对上述所得的毯进行氟附着率的测定、抗水性试验、抗油性试验。结果见表4。

20

实施例10

除了将水的量变为999.0g和不添加SB剂以外，用与实施例4相同的步骤处理毯。

对上述所得的毯进行氟附着率的测定、抗水性试验、抗油性试验。

25 结果见表5。

实施例11

除了将水的量变为999.0g和不添加SB剂以外，用与实施例5相同的步骤处理毯。

对上述所得的毯进行氟附着率的测定、抗水性试验、抗油性试验。
结果见表5。

实施例12

- 5 除了将水的量变为999.0g和不添加SB剂以外，用与实施例6相同的步骤处理毯。

对上述所得的毯进行氟附着率的测定、抗水性试验、抗油性试验。
结果见表5。

10 实施例13

除了使用制造例5中调制的含氟丙烯酸类抗水抗油剂以外，用与实施例2相同的步骤处理毯。

对上述所得的毯进行氟附着率的测定、抗水性试验、抗油性试验。
结果见表5。

15

比较例1

除了将制造例1中调制的含氟丙烯酸类抗水抗油剂的量变为1.00g和不添加聚烯丙基胺盐酸盐的水溶液以外，用与实施例1相同的步骤处理毯。

- 20 对上述所得的毯进行氟附着率的测定、抗水性试验、抗油性试验。
结果见表2和3。

比较例2

- 25 除了将制造例2中调制的含氟丙烯酸类抗水抗油剂的量变为1.00g和不添加聚烯丙基胺盐酸盐的水溶液以外，用与实施例1相同的步骤处理毯。

对上述所得的毯进行氟附着率的测定、抗水性试验、抗油性试验。
结果见表3。

比较例3

除了将制造例3中调制的含氟丙烯酸类抗水抗油剂的量变为1.00g和不添加聚烯丙基胺盐酸盐的水溶液以外，用与实施例1相同的步骤处理毯。

- 5 对上述所得的毯进行氟附着率的测定、抗水性试验、抗油性试验。结果见表3。

比较例4

除了将制造例4中调制的含氟丙烯酸类抗水抗油剂的量变为1.00g和不添加聚烯丙基胺盐酸盐的水溶液以外，用与实施例1相同的步骤处理毯。

对上述所得的毯进行氟附着率的测定、抗水性试验、抗油性试验。结果见表3。

15 比较例5

除了将水的量变为999.0g和不添加SB剂以外，用与比较例1相同的步骤处理毯。

对上述所得的毯进行氟附着率的测定、抗水性试验、抗油性试验。结果见表5。

20

比较例6

除了将水的量变为999.0g和不添加SB剂以外，用与比较例2相同的步骤处理毯。

对上述所得的毯进行氟附着率的测定、抗水性试验、抗油性试验。结果见表5。

25

比较例7

除了将水的量变为999.0g和不添加SB剂以外，用与比较例3相同的步骤处理毯。

对上述所得的毯进行氟附着率的测定、抗水性试验、抗油性试验。
结果见表5。

比较例8

- 5 除了将水的量变为999.0g和不添加SB剂以外，用与比较例4相同的步骤处理毯。

对上述所得的毯进行氟附着率的测定、抗水性试验、抗油性试验。
结果见表5。

10 比较例9

除了将水的量变为999.0g和不添加SB剂以外，用与实施例13相同的步骤处理毯。

对上述所得的毯进行氟附着率的测定、抗水性试验、抗油性试验。
结果见表5。

15

实施例14

- 调制含有0.96g制造例1中得到的含氟丙烯酸类抗水抗油剂、0.04g分子量15,000的聚烯丙基胺盐酸盐的30重量%水溶液、999.0g水的混合液，向其中加入10重量%的氨基磺酸水溶液，使其pH值小于等于5，得到处理液。
- 20

- 为了使水洗后脱水至WPU25%(WPU: 吸湿，当100g的毯吸收25g的液体时，WPU是25%)的毯(15cm×5cm、聚酯、剪切绒头)达到WPU250%，将其浸渍在上述的处理液中30秒钟。然后将毯的绒头面向上，进行常压蒸汽处理(100~107℃)60秒钟，用2L的水轻轻漂洗后，进行离心脱水至
- 25 WPU25%，最后，在110℃热处理10分钟。

对上述所得的毯进行氟附着率的测定、抗水性试验、抗油性试验。
结果见表6。

比较例10

除了将制造例1中调制的含氟丙烯酸类抗水抗油剂的量变为1.00g和不添加聚烯丙基胺盐酸盐的水溶液以外，用与实施例14相同的步骤处理毯。

对上述所得的毯进行氟附着率的测定、抗水性试验、抗油性试验。

5 结果见表6。

表 2

	组成			依索斯特力 (氟附着率)(%)	抗水性	抗油性
	制造例 1	聚烯丙基 胺盐酸盐	SB 剂			
实施例 1	0.94g	0.06g	6.0g	90	8	5
实施例 2	0.96g	0.04g	6.0g	81	8	5
实施例 3	0.98g	0.02g	6.0g	73	6	4
比较例 1	1.00g	-	6.0g	10	2	1

10 表 3

	组成			依索斯特力 (氟附着率)(%)	抗水性	抗油性
	制造例	聚烯丙基 胺盐酸盐	SB 剂			
实施例 2	[制造例 1] 0.96g	0.04g	6.0g	81	8	5
实施例 4	[制造例 2] 0.96g	0.04g	6.0g	89	7	4
实施例 5	[制造例 3] 0.96g	0.04g	6.0g	84	8	5
实施例 6	[制造例 4] 0.96g	0.04g	6.0g	81	5	3
比较例 1	[制造例 1] 1.00g	-	6.0g	10	2	1
比较例 2	[制造例 2] 1.00g	-	6.0g	6	1	1
比较例 3	[制造例 3] 1.00g	-	6.0g	8	2	1
比较例 4	[制造例 4] 1.00g	-	6.0g	10	1	1

表 4

	组成			依索斯特力 (氟附着率) (%)	抗水性	抗油性
	制造例 1	聚烯丙基 胺盐酸盐	SB 剂			
实施例 7	0.94g	0.06g	-	96	9	6
实施例 8	0.96g	0.04g	-	85	9	6
实施例 9	0.98g	0.02g	-	75	7	4
比较例 5	1.00g	-	-	10	3	2

5 表 5

	组成			依索斯特力 (氟附着率) (%)	抗水性	抗油性
	制造例	聚烯丙基 胺盐酸盐	SB 剂			
实施例 8	[制造例 1] 0.96g	0.04g	-	85	9	6
实施例 10	[制造例 2] 0.96g	0.04g	-	83	8	5
实施例 11	[制造例 3] 0.96g	0.04g	-	87	9	6
实施例 12	[制造例 4] 0.96g	0.04g	-	88	6	4
实施例 13	[制造例 5] 0.96g	0.04g	-	81	4	3
比较例 5	[制造例 1] 1.00g	-	-	10	3	2
比较例 6	[制造例 2] 1.00g	-	-	6	1	1
比较例 7	[制造例 3] 1.00g	-	-	8	2	1
比较例 8	[制造例 4] 1.00g	-	-	10	1	1
比较例 9	[制造例 5] 1.00g	-	-	6	1	1

表 6

	组成		毯	依索斯特力 (氟附着率) (%)	抗水性	抗油性
	制造例 1	聚烯丙基 胺盐酸盐				
实施例 14	0.96 g	0.04g	聚酯	60	6	2
比较例 10	1.00g	-		5	0.5	0