

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F220/24

C08F220/34 C08L 33/14

C08L 33/16 D06M 15/277

D06M 15/263 D06M 15/273

D06M 15/267

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99807526.4

[43] 公开日 2001 年 8 月 22 日

[11] 公开号 CN 1309673A

[22] 申请日 1999.6.16 [21] 申请号 99807526.4

[30] 优先权

[32] 1998.6.19 [33] US [31] 60/089,871

[32] 1999.5.14 [33] US [31] 09/312,264

[86] 国际申请 PCT/US99/13535 1999.6.16

[87] 国际公布 WO99/65959 英 1999.12.23

[85] 进入国家阶段日期 2000.12.18

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 J·J·菲茨杰拉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王其灏

权利要求书 5 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 用于织物去污的聚合物组合物

[57] 摘要

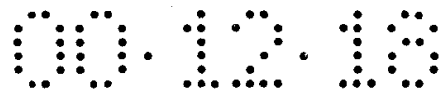
共聚物组合物及其作为织物去污剂的应用,所述共聚物组合物由单体按以下百分数(重量)共聚合得到:

(a) 大约 30% 至大约 49% 的至少一种式(I)的单体: $R_f - Q - A - C(O) - C(R) = CH_2$, 式中 R_f 为 2 至大约 20 个碳原子的直链或支链全氟烷基基团, R 为 H 或 CH_3 , A 为 O、S 或 $N(R')$, 其中 R' 为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷基, Q 为 1 至大约 15 个碳原子的亚烷基、3 至大约 15 个碳原子的羟基亚烷基、 $-(C_nH_{2n})(OC_qH_{2q})_m-$ 、 $-SO_2-NR'(C_nH_{2n})-$ 或 $-CONR'(C_nH_{2n})-$, 其中 R' 为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷基, n 为 1 至大约 15, q 为 2 至大约 4, 和 m 为 1 至大约 15; (b) 大约 10% 至大约 70% 的至少一种选自以下式的单体或单体混合物, 式(IIA): $(R_1)_2N - (CH_2)_r - Z - C(O) - C(R_2) = CH_2$; (IIB): $(O)(R_3)(R_4)N - (CH_2)_r - Z - C(O) - C(R_2) = CH_2$; (IIC): $X - (R_5)(R_4)(R_3)N^+ - (CH_2)_r - Z - C(O) - C(R_2) = CH_2$, 式中 Z 为 $-O-$ 或 $-NR_5-$; R_1 为 1

至大约 3 个碳原子的烷基; R_2 为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷基; R_3 和 R_4 各自为 1 至 4 个碳原子的烷基、羟乙基、苄基, 或 R_3 和 R_4 与氮原子一起形成吗啉、吡咯烷或哌啶环; R_5 为 H 或 1 至 4 个碳原子的烷基或 R_3 , R_4 和 R_5 与氮原子一起形成吡啶环; r 为 2 至 4; 并且式(IIA)中 R_1 的氮原子有大约 40% 至 100% 发生盐碱化; 和(c) 最后的其它单体。

2
4
8
0
0
1
0
0
8
-
4
2

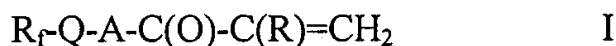
知识产权出版社出版



权 利 要 求 书

1. 用于处理织物和织物共混物以引入去污性质的共聚物组合
物, 所述共聚物组合物通过单体按以下的百分数(重量)共聚得到:

5 (a) 大约 30%至大约 49%的至少一种式 I 的单体:



式中

R_f 为 2 至大约 20 个碳原子直链或支链全氟烷基,

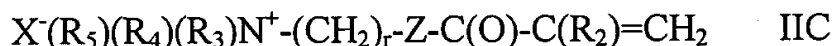
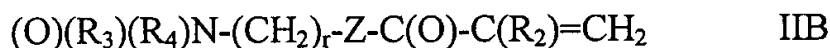
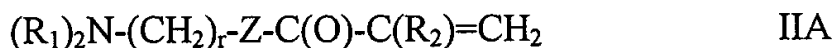
R 为 H 或 CH_3 ,

10 A 为 O、S 或 $N(R')$, 其中 R' 为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷基,

Q 为 1 至大约 15 个碳原子的亚烷基、3 至大约 15 个碳原子的羟
亚烷基、 $-(C_nH_{2n})(OC_qH_{2q})_m-$ 、 $-SO_2-NR'(C_nH_{2n})-$, 或

$-CONR'(C_nH_{2n})-$, 其中 R' 为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷基, n
为 1 至大约 15, q 为 2 至大约 4, 和 m 为 1 至大约 15;

15 (b) 大约 10%至大约 70%的至少一种选自式 IIA、IIB 和 IIC 的单
体或单体混合物:

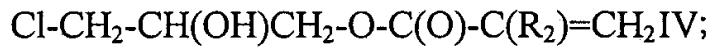
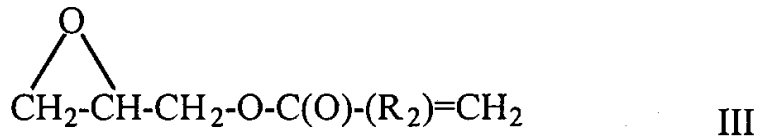
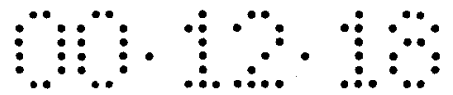


20 式中

Z 为 $-O-$ 或 $-NR_5-$; R_1 为 1 至大约 3 个碳原子的烷基; R_2 为 H 或 1
至大约 4 个碳原子的烷基; R_3 和 R_4 各自为 1 至 4 个碳原子的烷基、羟
乙基、苄基, 或 R_3 和 R_4 与氮原子一起形成吗啉、吡咯烷或哌啶环;

R_5 为 H 或 1 至 4 个碳原子的烷基, 或 R_3 , R_4 和 R_5 与氮原子一起形成
25 吡啶环; r 为 2 至 4; 并且式 IIA 中的氮原子有大约 40%至 100%发生
盐碱化; 和,

(c) 0%至大约 7%的式 III、IV、V 或 VI 的单体或它们的混合物:



或



式中

每个 R₂ 独立为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷基和每个 R₆ 独立选自 H 或 1 至大约 8 个碳原子的烷基。

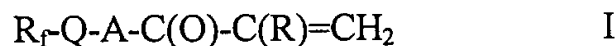
2. 权利要求 1 的组合物, 其中对于式 I 的单体中 R_f 为 2 至大约 20 个碳原子的直链含氟烷基, A 为 O, 和 Q 为 1 至大约 15 个碳原子的亚烷基。

3. 权利要求 1 的组合物, 其中式 I 为丙烯酸全氟烷基乙酯, 式 II 为甲基丙烯酸二乙氨基乙酯, 和式 III 为甲基丙烯酸缩水甘油酯。

4. 权利要求 3 的组合物, 其中所述式 I 的单体为 CF₃CF₂(CF₂)_xC₂H₄OC(O)-C(H)=CH₂, 式中 x 为 6 至 18 的偶数整数或它们的混合。

5. 处理织物和织物共混物以引入去污性质的方法, 该方法包括往织物或织物共混物的表面施加有效量的组合物, 所述组合物由单体按以下百分比(重量)共聚合得到:

20 (a) 大约 30% 至大约 90% 的至少一种式 I 的单体:



式中

R_f 为 2 至大约 20 个碳原子直链或支链全氟烷基,

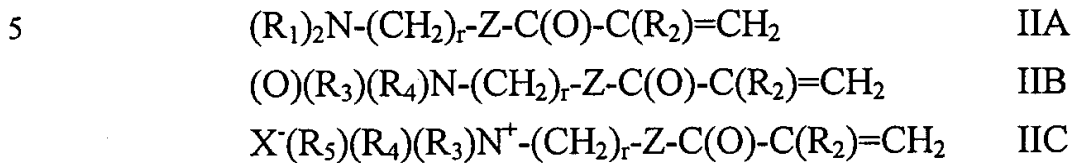
R 为 H 或 CH₃,

25 A 为 O、S 或 N(R'), 其中 R' 为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷基,

Q 为 1 至大约 15 个碳原子的亚烷基、3 至大约 15 个碳原子的羧亚烷基、-(C_nH_{2n})(OC_qH_{2q})_m-、-SO₂-NR'(C_nH_{2n})-, 或

-CONR'(C_nH_{2n})-, 其中 R' 为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷基, n 为 1 至大约 15, q 为 2 至大约 4, 和 m 为 1 至大约 15;

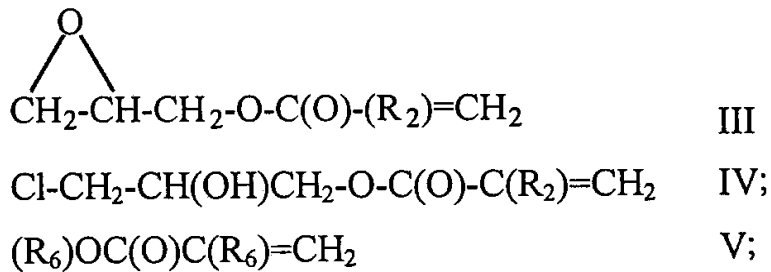
(b) 大约 10% 至大约 70% 的至少一种选自式 IIA、IIB 和 IIC 的单体或单体混合物:



式中

Z 为 -O- 或 -NR₅-; R₁ 为 1 至大约 3 个碳原子的烷基; R₂ 为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷基; R₃ 和 R₄ 各自为 1 至 4 个碳原子的烷基、羟乙基、苄基, 或 R₃ 和 R₄ 与氮原子一起形成吗啉、吡咯烷或哌啶环; R₅ 为 H 或 1 至 4 个碳原子的烷基, 或 R₃, R₄ 和 R₅ 与氮原子一起形成吡啶环; r 为 2 至 4; 并且式 IIA 中的氮原子有大约 40% 至 100% 发生盐碱化; 和,

15 (c) 0% 至大约 7% 的式 III、IV、V 或 VI 的单体或它们的混合物:



或

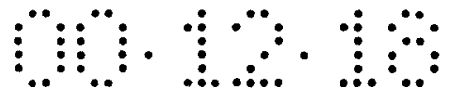


式中

每个 R₂ 独立为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷基和每个 R₆ 独立选自 H 或 1 至大约 8 个碳原子的烷基。

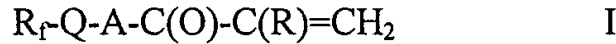
6. 权利要求 5 的方法, 其中所述有效量是指沉积大约 0.05% 至大约 0.5% (重量) 的氟。

7. 权利要求 6 的方法, 其中式 I 为丙烯酸全氟烷基乙酯, 式 II 为甲基丙烯酸二乙胺基乙酯和式 III 为甲基丙烯酸缩水甘油酯。



8. 经过组合物处理以引入去污性质的织物或织物共混物, 所述组合物由单体按以下百分比(重量)共聚合得到:

(a) 大约 30% 至大约 90% 的至少一种式(I)的单体:



5 式中

R_f 为含有 2 至大约 20 个碳原子直链或支链全氟烷基,

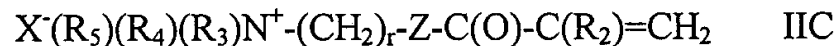
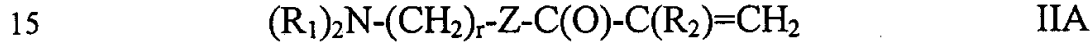
R 为 H 或 CH_3 ,

A 为 O、S 或 $N(R')$, 其中 R' 为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷基,

10 Q 为 1 至大约 15 个碳原子的亚烷基、3 至大约 15 个碳原子的羟亚烷基、 $-(C_nH_{2n})(OC_qH_{2q})_m-$ 、 $-SO_2-NR'(C_nH_{2n})-$, 或

$-CONR'(C_nH_{2n})-$, 其中 R' 为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷基, n 为 1 至大约 15, q 为 2 至大约 4, 和 m 为 1 至大约 15;

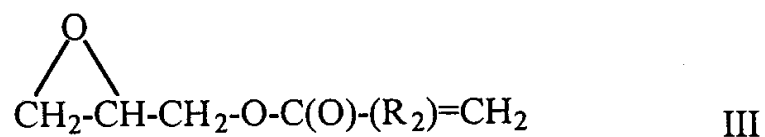
(b) 大约 10% 至大约 70% 的至少一种选自式 IIA、IIB 和 IIC 的单体或单体混合物:

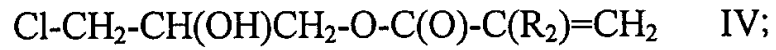


式中

20 Z 为 $-O-$ 或 $-NR_5-$; R_1 为 1 至大约 3 个碳原子的烷基; R_2 为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷基; R_3 和 R_4 各自为 1 至 4 个碳原子的烷基、羟乙基、苄基, 或 R_3 和 R_4 与氮原子一起形成吗啉、吡咯烷或哌啶环; R_5 为 H 或 1 至 4 个碳原子的烷基, 或 R_3 , R_4 和 R_5 与氮原子一起形成吡啶环; r 为 2 至 4; 并且式 IIA 中的氮原子有大约 40% 至 100% 发生盐碱化; 和,

25 (c) 大约 1% 至大约 7% 的至少一种式 III、IV、V 或 VI 的单体或它们的混合物:





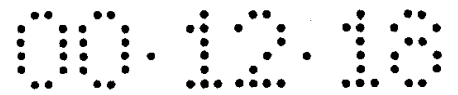
或



5 式中

每个 R_2 独立为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷基和每个 R_6 独立选自 H 或 1 至大约 8 个碳原子的烷基。

9. 权利要求 8 的织物或织物共混物, 所述织物或织物共混物具有大约 0.05% 至大约 0.5% (重量) 的氟含量。



说明书

用于织物去污的聚合物组合物

5

本发明的领域

本发明涉及含氟化合物共聚物和它们在织物和织物共混物中引入去污性能的应用。

本发明的背景

10

织物污垢是纺织品中常见的问题，随着含有合成棉共混物的免烫织物的出现其更是成为问题。采用各种添加剂对它们进行处理常常造成更难于清洗。另外，免烫织物最好在低温及温和搅拌下洗涤，而污垢在高温和激烈搅拌下最易除去。由于这些原因，人们频繁地将各种去污剂施加到这些织物中以助于在洗涤过程中除去污垢。优选在洗涤过程中这些去污剂本身不被除去(即具有持久性)并可提高或不伤害织物的其它所需的性质。

15

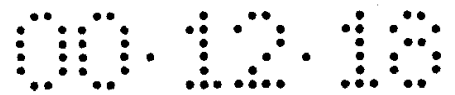
20

尽管含氟化合物的成本相对较高，但由于它们的低浓度性能、它们与免烫织物的配伍性以及不带来最不需要的负面影响使得它们可能是在纤维素织物中应用最为广泛的去污剂。然而这些试剂也将影响织物的亲水性和疏油性(即斥水性和抗油性)，这些性质对于一些应用是需要的而对于其它应用是不需要的。例如，亲水去污剂对于保持所需的织物从皮肤吸收水分相当有用，但这种亲水性对于一些其它的应用如外套就不是所需的。常常难于平衡这些特性以达到在某些应用中所需的性质而又保持良好的去污性质。

25

一种广泛使用的去污类型的含氟化合物包括含有聚环氧乙烷部分的全氟尿烷。这些尿烷和它们的中间体异氰酸酯较为昂贵并在生产中具有潜在的毒性。这种尿烷型的产品通常是斥水并且去污的，由此降低了耐用棉或相似材料的衣服的舒适度。当需要提高织物的亲水程度以用于特别的用途时，难于对这些现有的产品进行改变。

在纸张工业上已经采用不是尿烷基的含氟化合物以抗油和斥



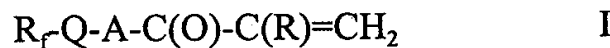
水。在 Fitzgerald 的美国专利 5,674,961 中公开了对于提高纸张抵抗水、油和油脂有用的含氟化合物类型的共聚物。在该专利中没有信息表明这种共聚物可用作去污剂(一种与耐油纸张完全不同的应用类型)。在 Reynolds 的美国专利 4,147,851 中涉及可用在纸张和织物的抗油和斥水的应用中的含氟化合物共聚物。该专利也是没有表明这些共聚物可用作去污剂。

与全氟尿烷一样有效但又不包括昂贵和具有潜在毒性的异氰酸酯/尿烷的化学生产方法的去污含氟化合物是非常需要的并将获得广泛的应用。甚至更需要通过一种方法制备这种去污剂使得能够更容易地在广泛的范围内改变该试剂及经处理的织物的亲水程度以适应各种应用。本发明提供了这样的去污含氟化合物。

本发明的概述

本发明包括引入去污性质于织物和织物共混物的共聚物组合
物, 所述共聚物组合物通过单体按以下的百分数(重量)共聚得到:

(a) 大约 30% 至大约 49% 的至少一种式(I)的单体:



式中

R_f 为 2 至大约 20 个碳原子的直链或支链全氟烷基,

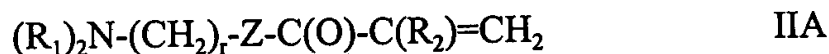
R 为 H 或 CH_3 ,

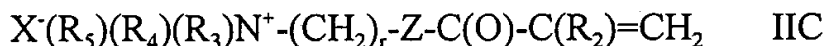
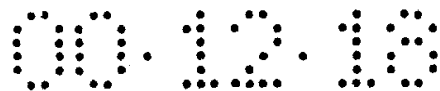
A 为 O、S 或 $N(R')$, 其中 R' 为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷基,

Q 为 1 至大约 15 个碳原子的亚烷基、3 至大约 15 个碳原子的羟亚烷基、 $-(C_nH_{2n})(OC_qH_{2q})_m-$ 、 $-SO_2-NR'(C_nH_{2n})-$, 或

$-CONR'(C_nH_{2n})-$, 其中 R' 为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷基,
 n 为 1 至大约 15, q 为 2 至大约 4, 和 m 为 1 至大约 15;

(b) 大约 10% 至大约 70% 的至少一种选自式 IIA、IIB 和 IIC 的单体或单体混合物:

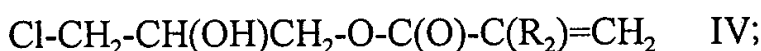
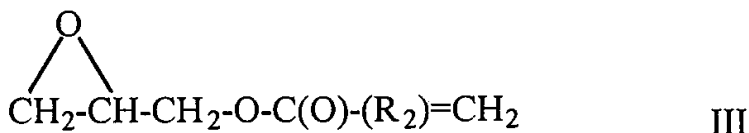




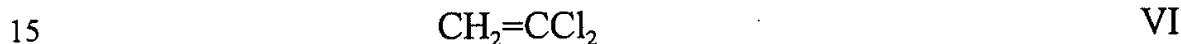
式中

5 Z 为 -O- 或 -NR₅-; R₁ 为 1 至大约 3 个碳原子的烷基; R₂ 为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷基; R₃ 和 R₄ 各自为 1 至 4 个碳原子的烷基、羟乙基、苄基, 或 R₃ 和 R₄ 与氮原子一起形成吗啉、吡咯烷或哌啶环; R₅ 为 H 或 1 至 4 个碳原子的烷基, 或 R₃, R₄ 和 R₅ 与氮原子一起形成吡啶环; r 为 2 至 4; 并且式(IIA)中的氮原子有大约 40% 至 100% 发生盐碱化; 和,

10 (c) 0% 至大约 7% 的式 III、IV、V 或 VI 的单体或它们的混合物。



或

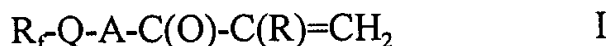


式中

每个 R₂ 独立为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷基和每个 R₆ 独立选自 H 或 1 至大约 8 个碳原子的烷基。

20 本发明进一步包括处理织物和织物共混物以引入去污性质的方法, 该方法包括往织物或织物共混物的表面施加有效量的共聚物组合物, 所述共聚物组合物由单体按以下百分比(重量)共聚得到:

(a) 大约 30% 至大约 90% 的至少一种式 I 的单体:



式中

25 R_f 为 2 至大约 20 个碳原子的直链或支链全氟烷基,

R 为 H 或 CH₃,

A 为 O、S 或 N(R'), 其中 R' 为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷

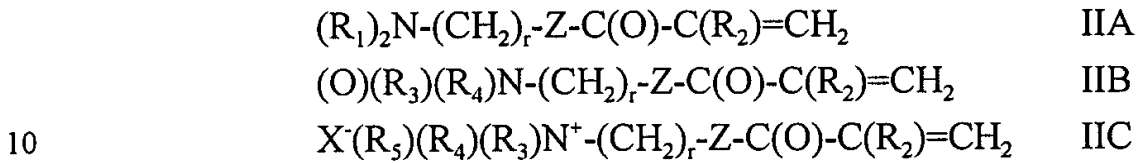


基,

Q 为 1 至大约 15 个碳原子的亚烷基、3 至大约 15 个碳原子的羧亚烷基、 $-(C_nH_{2n})(OC_qH_{2q})_m-$ 、 $-SO_2-NR'(C_nH_{2n})-$ 、或

5 $-CONR'(C_nH_{2n})-$, 其中 R' 为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷基, n 为 1 至大约 15, q 为 2 至大约 4, 和 m 为 1 至大约 15;

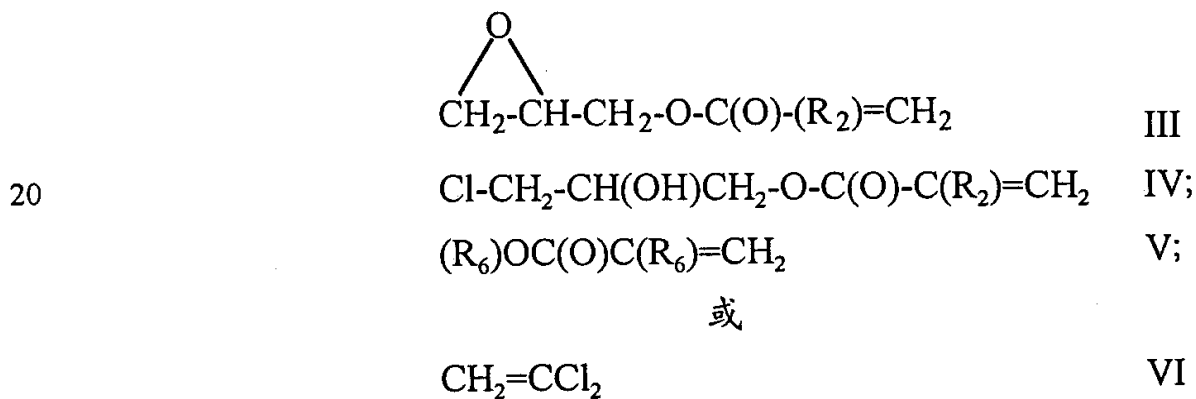
(b) 大约 10% 至大约 70% 的至少一种选自式 IIA、IIB 和 IIC 的单体或单体混合物:



式中

Z 为 -O- 或 -NR₅-; R₁ 为 1 至大约 3 个碳原子的烷基; R₂ 为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷基; R₃ 和 R₄ 各自为 1 至 4 个碳原子的烷基、羟乙基、苄基, 或 R₃ 和 R₄ 与氮原子一起形成吗啉、吡咯烷或哌啶环; 15 R₅ 为 H 或 1 至 4 个碳原子的烷基, 或 R₃, R₄ 和 R₅ 与氮原子一起形成吡啶环; r 为 2 至 4; 并且式 IIA 中的氮原子有大约 40% 至 100% 发生盐碱化; 和,

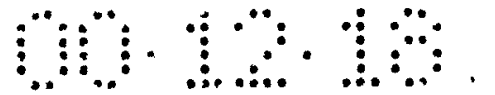
(c) 0% 至大约 7% 的式 III 或 IV 的单体或它们的混合物。



式中

25 每个 R₂ 独立为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷基, 和每个 R₆ 独立选自 H 或 1 至大约 8 个碳原子的烷基。

本发明进一步包括根据如上所述的本发明方法处理的织物或织



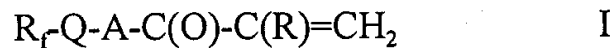
物共混物。所述处理的织物或织物共混物具有大约 0.05% 至大约 0.5% (重量) 的氟含量。

本发明的详细描述

5 本发明包括用于向织物或其共混物引入去污性质的改进的含氟化合物共聚物。术语“织物”是指由棉、人造纤维、丝、羊毛、聚酯、聚丙烯、聚烯烃、尼龙和芳族聚酰胺如“NOMEX”和“KEVLAR”等纤维构成的天然或合成的织物。术语“织物共混物”是指由两种或多种类型的纤维制成的织物。一般这些共混物为天然纤维和合成纤维的混合物，但也可以包括两种天然纤维或两种合成纤维的共混物。10 商标和商品名在这里用大写字母表示。可通过添加某些含氟化合物共聚物将优良的去污性质与需要的防水和吸水性质引入织物和织物共聚物中。这些共聚物可以在施加其它织物处理化学品之前、之后或过程中以自分散乳液或在水或其它溶剂中的分散体的形式施15 加到所述织物上。

用在本发明的目标的高效共聚物的特征在于它们含有以下百分比(重量，相对于共聚物的总重量计)的共聚合共聚单体：

(a) 大约 30% 至大约 90% 的至少一种式 I 的单体：



式中

20 R_f 为 2 至大约 20 个碳原子的直链或支链全氟烷基基团，

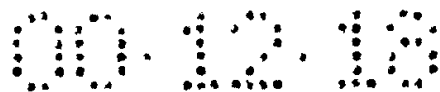
R 为 H 或 CH_3 ，

A 为 O、S 或 $N(R')$ ，其中 R' 为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷基，

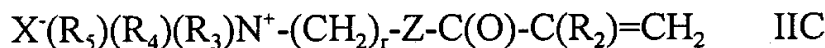
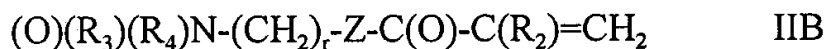
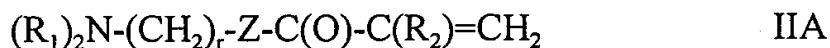
25 Q 为 1 至大约 15 个碳原子的亚烷基、3 至大约 15 个碳原子的羟亚烷基、 $-(C_nH_{2n})(OC_qH_{2q})_m-$ 、 $-SO_2-NR'(C_nH_{2n})-$ ，或

$-CONR'(C_nH_{2n})-$ ，其中 R' 为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷基， n 为 1 至大约 15， q 为 2 至大约 4，和 m 为 1 至大约 15；

(b) 大约 10% 至大约 70% 的至少一种选自式 IIA、IIB 和 IIC 的



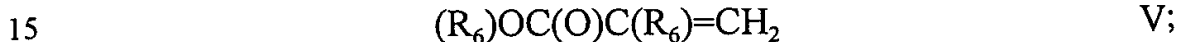
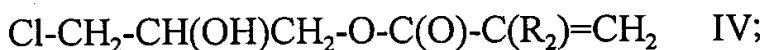
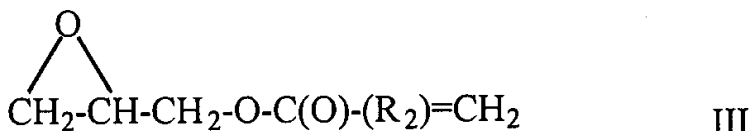
单体或单体混合物:



5 式中

Z 为 -O- 或 -NR₅-; R₁ 为 1 至大约 3 个碳原子的烷基; R₂ 为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷基; R₃ 和 R₄ 各自为 1 至 4 个碳原子的烷基、羟乙基、苄基, 或 R₃ 和 R₄ 与氮原子一起形成吗啉、吡咯烷或哌啶环; R₅ 为 H 或 1 至 4 个碳原子的烷基, 或 R₃, R₄ 和 R₅ 与氮原子一起形成吡啶环; r 为 2 至 4; 并且式 IIA 中的氮原子有大约 40% 至 100% 发生盐碱化; 和,

(c) 0% 至大约 7% 的式 III、IV、V 或 VI 的单体或它们的混合物:



或



式中

20 每个 R₂ 独立为 H 或 1 至大约 4 个碳原子的烷基和每个 R₆ 独立选自 H 或 1 至大约 8 个碳原子的烷基。

优选式 I 的单体为丙烯酸全氟烷基乙酯。更优选全氟烷基碳链长度分布(重量)为大约 50% 的 8-碳、大约 29% 的 10-碳、大约 11% 的 12-碳和少量份数的 6-碳、14-碳和更长的链长度。

25 式 I 的单体(a)的比例至少为共聚物的总重量的大约 30%。如果其以更少的量存在, 所述聚合物将变得更亲水而抗油性降低到不需要的水平。在本发明的方法和经处理的织物或织物共混物中, 式 I 的单体(a)的比例少于大约 90%。如果其以更高的量存在, 式 IIA 的

加溶单体(b)和/或 IIB 的量将太低从而导致不良的分散性。在本发明的共聚组合物中式 I 的单体(a)的比例占所述共聚物的重量的大约 30% 至大约 49%。在本申请的织物和织物共混物的处理中, 后一个范围为优选的去污性、亲水性和疏油性的最佳平衡。更优选式 I 的单体(a)的比例占所述共聚物重量的大约 30%至大约 45%。其它比例对于其它应用是更需要的。

事实上, 本发明组合物的一个主要的优异之处在于其亲水性和疏油性对于不同的应用可通过简单地改变式 I 的单体(a)和式 IIA 和/或 IIB 的单体(b)的相对量在很宽的范围内变化, 而仍然保持其作为有效的去污剂的性质。即通过在上述范围内提高式 I 的单体(a)的比例来改变所述共聚物使得经处理的织物更疏油和斥水, 或者通过提高式 IIA 和/或 IIB 的单体(b)的比例改变所述共聚物使得经处理的织物更亲水(由此提高了吸水性)。在现有的、更昂贵的去污剂中没发现这种可变性。

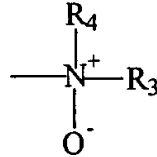
优选式 IIA 的单体(b)衍生自部分或全部盐碱化的甲基丙烯酸二乙氨基乙酯。随后将所得的共聚物的游离胺部分与盐碱化试剂(如乙酸)反应, 导致部分或全部的胺部分转化为相应的乙酸盐。至少必需盐碱化大约 40%以产生足够的加溶作用, 但也可高至 100%。优选盐碱化程度在大约 50%和大约 100%之间。或者在聚合反应之前在氨基上进行所述盐碱化反应也可得到同样的好结果。所述盐碱化基团 (salinizing group)为乙酸根、氢卤酸根、硫酸根、酒石酸根或其它已知的盐碱化基团。

式 IIA、IIB、IIC 的单体(b)或它们的混合物的比例至少必需为大约 10%以产生足够的加溶作用。而含有单体(b)的比例高于大约 70%的共聚物具有较为满意的去污性质, 这种比例将生产出具有非常高的粘度的聚合物从而会造成加工和处理的困难。在本申请中优选式 IIA、IIB、IIC 的单体(b)或它们的混合物的比例占所述共聚物的重量的大约 50%至大约 65%以得到去污性、亲水性、疏油性和粘度的最

佳平衡。其它比例对于其它应用是更需要的。所有重量百分数均基于季铵化单体的重量计算。

式 IIB 的氧化胺单体具有上述式 $(O)(R_3)(R_4)N-(CH_2)_r-Z-C(O)-C(R_2)=CH_2$, 其中 $NR_3R_4(O)$ 表示

5



它们通过前述的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或相应的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺与常规的氧化试剂如过氧化氢或过乙酸反应制备。

10

式 IIC 的季铵单体通过丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或相应的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺与二-(低级烷基)硫酸酯、低级烷基卤化物、磷酸三甲酯或磷酸三乙酯反应制备。硫酸二甲酯和硫酸二乙酯为优选的季铵化试剂。

15

任选存在式 III、IV、V 或 VI 的单体, 取决于共聚物的具体的应用。然而一些应用不需要这些单体, 对于本申请它们存在的最大作用是得到与织物的满意的结合。然而不想受该理论的约束, 我们相信式 III 和 IV 的单体(c)作为所述聚合物的反应部位共价键合到基体表面上。可掺入单体 V 和 VI 以提高所述共聚物和织物基体的配伍性。为在这个性质上得到显著的作用, 它们必需以至少大约 1% 的比例存在。高于大约 7% 的量是不需要并且不会进一步提高这个性能。对于许多应用, 优选在所述共聚物中的式 III、IV、V 或 VI 的单体(c)的比例为大约 1% 至大约 5% (重量)。优选(c)为甲基丙烯酸缩水甘油酯。式 III、IV、V 或 VI 的单体通过本领域已知的常规方法制备。

20

25

在如丙酮、甲基异丁基酮、乙酸乙酯、异丙醇和其它酮、酯和醇溶剂中进行共聚单体(a)、(b)和(c)的聚合。可方便地通过偶氮引发剂如 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)引发所述聚合。这些引发剂由 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware 以商品名为 "VAZO" 67、52 和 64 销售和由 Wako Pure Industries, Ltd., Richmond, Virginia 以商品名 "V-501" 销售。

5 本发明进一步包括处理织物或织物共混物的方法，该方法包括向织物或织物共混物的表面施加有效量的上述共聚物。从含水分散体中将所述共聚物单独或与其它纺织品处理剂或整理剂一起的混合物施加到待处理的织物或共混织物上。通常通过喷洒、浸渍、填充或其它众所周知的方法将所述分散体施加到纺织品织物上。在如通过挤压辊除去过量的液体后，将所述处理织物干燥并接着通过加热固化(如在 100°C 至 190°C 下至少加热 30 秒，一般 60 至 180 秒)。这种固化增强了去污性和去污的持久性。虽然这些固化条件是典型的，一些商业设备由于其特殊的设计特征可能在这些范围外操作。

10 本发明进一步包括通过如上述的施加有效量的共聚物从而向经处理的织物或织物共混物引入去污性质。所述处理的织物具有大约 0.05% 至大约 0.5% (重量) 的氟含量。所述经处理的织物具有优良的去污性质，同时具有符合需要的防水性和吸水性。

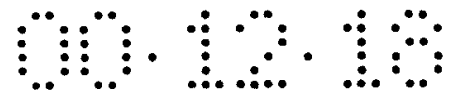
15 本发明的共聚物和方法可用在洗衣过程中增强从织物和织物共混物中除去污垢。去污性质是持久的，并对于免烫织物共混物特别有效。本发明的经处理的织物和织物共混物可在各种应用如纺织品、衣服和家具等中使用。本发明的共聚物的优点在于：与异氰酸酯类型的共聚物相比，它们的生产更安全，并且容易通过改变式 I 对 IIA 和 IIB 的单体的水平而在很宽的范围内调整共聚物和经处理的织物或
20 织物共混物的亲水性而获得各种最终应用。与异氰酸酯基去污剂相比，本发明的组合物以更低的材料成本制备，部分原因是由于免去了生产光气和异氰酸酯所需的气体/液体反应。

测试方法

25 采用以下的测试对这里的实施例进行评价。

去污性

按照在 AATCC 130-1981 (设计用于测量在通常的家庭洗衣过程中织物除去油质污渍的能力) 中的描述将所述共聚物材料作为去污剂



进行测试。在这个方法中，通过施加负荷使一定量的污渍进入织物中从而得到测试样品上的油质污渍，将受污织物进行洗涤，并采用标准去污复制品将残留的污渍评为1至5个等级。数值5代表最有效的去污性质而数值1代表最差。中间值赋予1和5之间的数值。

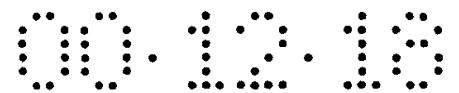
5 所述测试具体如下进行。在基本接近测试织物样品的中间放置5滴特定的油质染污试剂。随后将一方块玻璃纸放在织物上面，覆盖污渍，在所述玻璃纸上方再压上5 lb(2.3kg)的重物。经过60秒后，移开重物 and 玻璃纸。在标准洗衣机中，在41℃的温度下采用140g的Procter and Gamble Company, Cincinnati, Ohio的“Tide”牌洗涤剂将测试样品洗涤15至60分钟，采用测试样品压载物(共重1.8kg)压载12分钟。随后将整个洗衣机所装的样品和压载物放在干衣机中并在最大空气出口温度为75℃下干燥45分钟。接着如上所述对照标准等级对干燥的测试样品进行判定。

斥水性

15 根据如在Teflon® Global Specifications and Quality Control Tests信息包中描述的DuPont技术实验室方法测试经处理的基体的抗水性。所述测试测定经处理的基体对含水液体的润湿的抵抗性。将具有不同表面张力的水-乙醇混合物液滴放在织物上面并目测表面润湿的程度。所述测试提供了抵抗含水污渍的粗指标。经整理的基体具有越高的斥水性等级，其对于水基物质的污染抵抗力就越好。标准测试液体的组成如下表所示。

表1
标准测试液体

斥水性等级数值	组成，体积%	
	异丙醇	蒸馏水
1	2	98
2	5	95
3	10	90
4	20	80



5	30	70
6	40	60
7	50	50
8	60	40

抗油性

通过 AATCC 标准测试法 No.118 的修改方法对经处理的织物样品进行如下的抗油性测试。将采用如前述的聚合物含水分散体处理的织物样品在 23℃ + 20%相对湿度和 65℃ + 10%相对湿度下调理至少 2 小时。随后将一系列的在表 I 中确定的有机液体逐滴施加到所述织物样品上。由数值最低的测试液体(防水等级 1 级)开始, 在三个相隔至少 5mm 的位置上各滴一滴所述液体(大约 5mm 的直径或 0.05mL 的体积)。观察所述液滴 30 秒。如果在这阶段结束时, 三滴液滴中的两滴仍然呈球状而没有沿着液滴被吸收, 则将下一个更高数值的液体滴三滴在相邻的位置上并同样观察 30 秒。继续进行操作直至其中一个测试液体的三滴液滴中的两滴不能保持球形至半球型, 或发生润湿或吸收。

织物的抗油性等级为在 30 秒内三滴液中的两滴能够保持球形至半球型, 没有发生吸收的测试液体的最高数值。通常具有 5 或更高等级的经处理织物认为是良好至优异的; 具有 1 或更高等级的织物可在某些应用中使用。

表 1A
抗油性测试液体

抗油性等级数值	测试溶液
1	Nujol 纯矿物油
2	21℃下 65/35(体积)的 NUJOL/正-十六烷
3	正十六烷
5	正十二烷
6	正癸烷

注: NUJOL 是 Plough, Inc.的在 38℃时具有 360/390 的赛波特粘

度和在 15℃ 时具有 0.880/0.900 的比重的矿物油的商标。

使用以下的制备实施例评价经过采用本发明的共聚物和对照共聚物处理的织物和织物共混物的性质。

实施例 1

5 装备有搅拌器、温度计和回流冷凝器的容器中装有 673.5 份(重量)的具有下式的含氟单体(a): $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_x\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$, 式中 $x=6, 8, 10, 12, 14, 16$ 和 18 , 它们各自的相对量为大约 3%、50%、31%、10%、3%、2%和 1%, 所述单体具有 569 的重均分子量; 119.5 份(重量)的单体(b): 甲基丙烯酸 N,N-二乙氨基乙酯; 19.0 份(重
10 量)的单体(c): 甲基丙烯酸缩水甘油酯; 和 505 份(重量)的甲基异丁基酮(MIBK)。在 40℃ 下采用氮气洗涤所装物质 30 分钟。随后加入 “VAZO” 67(0.6 份(重量))或 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(得自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware)引发聚合并在 70℃ 及氮气气氛下将所装物质搅拌 16 小时。

15 在室温下将水(2435 份)和乙酸(59.5 份)的混合物加入上述 70℃ 的共聚物混合物中。将冷凝器换成蒸馏柱并在减压下将所述 MIBK 除去。得到总量为 3103 份的共聚物溶液。所述共聚物固体(23.1%)含有 82.2%丙烯酸全氟烷基乙酯单元、15.4%甲基丙烯酸 N,N-二乙氨基乙酯单元和 2.4%的甲基丙烯酸缩水甘油酯单元。

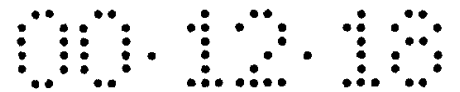
实施例 2

20 使用相同的单体和其它成分重复实施例 1 的方法, 但按以下的比例: 单体(a), 40.0g; 单体(b), 57.6g; 单体(c), 2.4g; “VAZO” 67, 1.6g; MIBK, 136g; 水, 387.6g; 乙酸, 28.9g。

25 在除去 MIBK 后, 所述共聚物固体含有 40.0%的丙烯酸全氟烷基乙酯单元、57.6%甲基丙烯酸 N,N-二乙氨基乙酯单元和 2.4%的甲基丙烯酸缩水甘油酯单元。

对照实施例 A

这是商业上用于去污目标的具有含氟尿烷与聚环氧乙烷单元的



“ZONYL” 7910 的实施例。(“ZONYL” 7910 得自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware)

5 在以下测试中使用的织物为采用前述实施例 1、2 和对照实施例 A 的含氟化合物处理的 50%/50% 的聚酯/棉织物。在以下测试中使用的油质材料为 Kaydol 4(标准矿物油)、玉米油和机油作为污垢。吸水性(亲水性)以水滴完全被织物表面吸收的时间(单位秒)表示。结果显示在下表 2 中。

表 2
含氟化合物在聚酯/棉上的测试

	去污性质			防水性	
	矿物油	玉米油	机油	吸水性	抗油性
初始性能(1 次家庭洗涤)					
实施例 1	4	4	1	无	5
实施例 2	4	4	2	45 秒	0
对照实施例 A	4	4	2	无	1
经过 5 次家庭洗涤					
实施例 1	4	4	1		
实施例 2	5	4	2		
对照实施例 A	-	5	2		

10 在以上的测试中，实施例 2 测试的组合物比实施例 1 的好，并且几乎与更昂贵的对照实施例 A 的相同。在吸水性测试中，实施例 2 在 45 秒内显示出完全的吸收，而实施例 1 和对照实施例 A 的水滴没有渗入织物中。实施例 1 和 2 的对比显示出通过改变单体(a)和(b)的比例得到的吸水性的差别。

15 在以下的测试中，通过施胶机(size press)将所述氟碳聚合物施加到 100%棉织物的裤子上。两个洗槽均含有 16g/L 的树脂(得自 Sequa Chemical, Inc., Chester, South Carolina 的 Permafresh MSC)。将所述织物样品在 166℃ 下干燥 2 分钟。经过洗涤后，将织物在滚筒中干燥并评价抗油和斥水性及去污能力(使用 Kaydol 4 矿物油)。家庭洗涤的次

数列于表中(以 HW 表示)。

表 3

含氟化合物在棉上的对照测试

	抗油性		斥水性		喷洒等级		去污能力	
	1HW	10HW	1HW	10HW	1HW	10HW	1HW	10HW
实施例 1	6	2	8	2	70	50	5	4
对照实施 例 A	4	0	5	0	50	0	5	4

上述结果清楚地表明了实施例 1 相对于更昂贵的乙氧基化异氰酸酯组合物(对照实施例 A)在抗油和斥水性中的优越性。

实施例 3

容器中装有 75.0 份(重量)的具有下式的含氟单体(a): $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_x\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$, 式中 $x=6、8、10、12、14、16$ 和 18 , 它们各自的相对量为大约 3%、50%、31%、10%、3%、2%和 1%, 所述单体具有 569 的重均分子量; 25.0 份(重量)的甲基丙烯酸 N,N-二乙氨基乙酯; 2.5 份(重量)的甲基丙烯酸缩水甘油酯和 100.0 份(重量)的异丙醇。在 45°C 下采用氮气清洗所装物质 30 分钟。随后如实施例 1 加入“VAZO” 67(1.4 份)引发聚合并在 65°C 下将所装物质搅拌 16 小时。在大约 1 小时的时间内将过乙酸(32.0 份, 32%的乙酸溶液, 得自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)加入, 同时保持所装物质的温度为大约 70°C。添加完过乙酸后再保持混合物的温度在 70°C 下 1 小时。

实施例 4

在 80°C 至 83°C 下, 以 43 份(重量)的甲基异丁基酮作为溶剂, 使用 0.5 份(重量)的偶氮二(异丁腈)作为引发剂进行以下混合物的聚合: 70 份(重量)的含氟单体 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_s\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, 式中 $s=2、4、6、8、10$ 和 12 , 和 30 份(重量)的甲基丙烯酸 N,N-二乙氨基乙酯 (DEAM) 单体。

在聚合后通过将所述 DEAM 单元转化为乙酸胺或氧化胺盐或它

5 们的混合物进行官能化。通过将所述含有至少等量的乙酸、硫酸、30%的过氧化氢、40%的过乙酸或它们的混合物的含水甲基异丁基酮溶液的共聚物分散体加热(50℃至60℃)进行DEAM的官能化。在减压下将溶剂蒸馏。通过在真空烘箱中在20至22英寸Hg及110℃下干燥0.4至0.6份样品2小时测定所得的共聚物溶液的非挥发性固含量。共聚物固含量为23.6%。

10 接着将以下样品以在织物上相等的氟装载量施加到白色的65%聚酯/35%棉共混物和施加至100%棉上。所有的洗槽具有免烫织物树脂Permafresh 113B(得自Segua Chemicals Inc., Chester, South Carolina)和大约30g/L的催化剂和1g/L的乙酸。通过在380°F(193℃)下加热3分钟将织物干燥和固化。如前述测定抗油性、斥水性和去污性(Kaydol矿物油)。在该测试中没有进行吸收性能的评价。

表 4

样品	抗油性	斥水性	去污性能
65%聚酯/35%棉织物			
实施例 1	6	8	4
实施例 3	3	6	2
实施例 4	2	7	3
对照实施例 A	5	5	4
100%棉织物			
实施例 1	5	8	4
实施例 3	3	5	2
实施例 4	2	6	3
对照实施例 A	2	4	4

实施例 5-6

15 使用以下组分重复实施例 1 的方法。在这些实施例中的单体(a)具有式 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_x\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ，式中 $x=2、4、6、8、10$ 和 12 ，它们各自的相对量为大约 3%、35%、30%、17%、8%和 6%，所述单体具有 543 的重均分子量(得自 E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DE，以“ZONYL”为商标)；实施例 5 的单体(b)为甲基

丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯氯代甲烷盐(70%的水溶液), 和实施例 6 的单体(b)为甲基丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯硫酸二甲酯。两种单体均得自 Trevoise Pennsylvania 的 Monomer-polymer & Dajac Laboratories, Inc.。在实施例 5 和 6 中组分(a)占 70%(重量)和组分(b)占 30%(重量)。使用如在实施例 1 中描述的“VAZO” 67(0.5g)作为聚合引发剂和

5 在两种情况下使用的溶剂均为异丙醇(60g)。经过在 60°C 下加热 3 小时后, 加入水(470g)并将所述聚合物材料搅拌分散。在这些实施例中不将异丙醇除去。

如前述将实施例 5 和 6 的样品各以 35g/L 和 31g/L 与 80g/L 的免烫织物树脂 Permafresh MSC(得自 Segua Chemicals Inc., Chester, South Carolina)一起分别施加到 100%棉斜纹织物和施加到 65%/35%的聚酯棉织物上。将所述织物在 330°F(166°C)下固化 2 分钟并如前述对洗衣初始时和结束后织物的去污性和抗油性和斥水性进行评级。结果显示在表 5 中。HW 表示家庭洗涤的次数。

10

表 5: 在棉和聚酯棉上的对照测试

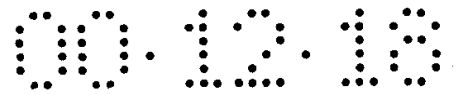
	100%棉					65%/35%聚酯/棉				
	抗油性		斥水性		去污性	抗油性		斥水性		去污性
	初 始	5 HW	初 始	5 HW	初 始	初 始	5 HW	初 始	5 HW	初 始
实施例 5	0	0	0	0	3	0	0	0	0	2
实施例 6	0	0	7	2	2	0	0	3	0	2
实施例 1	6		8		5					

从实施例 5 和 6 可见(与实施例 1 的 100%棉织物对比), 将去污性引入织物中没有提供高水平的防水性(实施例 6)或实际上根本没有提高任何防水性水平(实施例 5)。

实施例 7-13

使用在表 6 中描述的共聚物组合物重复实施例 5 的方法。在这些实施例中的单体(a)具有式 $CF_3 CF_2 (CF_2)_x C_2H_4OC(O)-C(CH_3)=CH_2$, 式中 $x=2、4、6、8、10$ 和 12 , 它们各自的相对量为大约 3%、35%、

20



30%、17%、8%和6%，所述单体具有543的重均分子量(得自 E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DE, 以“ZONYL”作为商标); 在实施例13中使用得自 Minnesota Mining and Manufacturing Co., Minneapolis, MN 的“FLUORAD”FX-14的2-(N)-乙基全氟辛烷磺酰胺。单体(b)为甲基丙烯酸 N,N-二乙氨基乙酯(DEAM)和单体(c)如在表6中所述。使用如在实施例1中描述的“VAZO”67作为聚合引发剂和两种情况下使用异丙醇为溶剂。

表 6

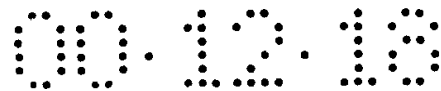
	单体 a	单体 b	单体 c	单体 c	盐
	Zonyl TM(%重量)	DEAM*(%重量)		(%重量)	
实施例 7	70	25	甲基丙烯酸	5	乙酸
实施例 8	70	15	甲基丙烯酸 2-乙基己酯	15	乙酸
实施例 9	65	30	1,1-二氯乙烯	5	乙酸
实施例 10	60	30	1,1-二氯乙烯	10	乙酸
实施例 11	55	30	1,1-二氯乙烯	15	乙酸
实施例 12	70	30	-	-	酒石酸
实施例 13	FX-14(74.4g)	25.6	-	-	乙酸

*甲基丙烯酸 N,N-二乙氨基乙酯

10 经过如实施例5中描述的聚合后，加入水(470g)和乙酸(1摩尔，与单体b当量)并将聚合物物质搅拌分散。对于实施例7至11的情况，列出单体(c)的各种类型和量。对于实施例12的情况，使用1摩尔当量的酒石酸使单体(b)的胺部分形成盐。在这些实施例中同样没有将异丙醇除去。如实施例5-6中的描述将实施例7-13的产物施加到织
15 物上并测试抗油性和斥水性和去污性。结果显示在表7中。HW表示家庭洗涤的次数。

表 7: 在棉和聚酯棉上的对照测试

	100%棉			65%/35%聚酯/棉		
	抗油性	斥水性	去污性	抗油性	斥水性	去污性



	初 始	5 HW	初 始	5 HW	初 始	初 始	5 HW	初 始	5 HW	初 始
实施例 7	2	0	7	0	3	2	0	5	0	2
实施例 8	0	0	6	2	1	0	0	5	2	2
实施例 9	1	0	6	2	4	0	0	4	2	2
实施例 10	1	0	5	2	4	0	0	4	2	2
实施例 11	1	0	5	2	4	0	0	4	2	2
实施例 12	2	0	6	2	3	1	0	5	3	1
实施例 13	2	1	5	3	4	1	0	4	2	1

实施例 14-16

使用在表 8 中描述的共聚物组合物重复实施例 5 的方法。在这些实施例中的单体(a)具有式 $CF_3CF_2(CF_2)_xC_2H_4OC(O)-C(CH_3)=CH_2$, 式中 $x=2, 4, 6, 8, 10$ 和 12 , 它们各自的相对量为大约 3%、35%、30%、17%、8%和 6%, 所述单体具有 543 的重均分子量(得自 E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DE, 以“ZONYL”作为商标); 对于实施例 14-16 的单体(b)为甲基丙烯酸 N,N-二乙氨基乙酯 (DEAM)。在这些实施例中没有使用单体(c)。使用如在实施例 1 中描述的“VAZO” 67 作为聚合引发剂和实施例 14-16 中使用异丙醇为溶剂。

表 8

	单体 a	单体 b	过乙酸	过氧化氢
	Zonyl TM(%重量)	DEAM(%重量)		
实施例 14	70	30	有	无
实施例 15	70	30	无	有
实施例 16	FX-14(70g)	30	有	无

经过如实施例 5 中描述的聚合后,小心加入过乙酸或过氧化氢(两者均得自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI; 1 摩尔, 与单体 b 当量)并加热 1 小时。随后加入水并将聚合物物质搅拌分散。在这些实

施例中同样没有将异丙醇除去。如实施例 5 将实施例 14-16 的产物施加到织物上并如前所述测试抗油性和斥水性和去污性。结果显示在表 9 中。HW 表示家庭洗涤的次数。

表 9: 在棉和聚酯棉上的对照测试

	100%棉					65%/35%聚酯/棉				
	抗油性		斥水性		去污性	抗油性		斥水性		去污性
	初始	5 HW	初始	5 HW	初始	初始	5 HW	初始	5 HW	初始
实施例 14	3	0	5	3	3	1	0	4	2	1
实施例 15	3	0	5	3	3	2	0	4	2	1
实施例 16	2	0	4	1	1	2	0	3	2	1

5 实施例 17-21

使用在表 10 中描述的共聚物组合物重复实施例 14 的方法。组分(a)具有式 $CF_3CF_2(CF_2)_xC_2H_4OC(O)-C(H)=CH_2$ ，式中 $x=4、6、8、10$ 和 $12+$ ，它们各自的相对量为大约 3%、50%、29%、11%和 7%，所述单体具有 543 的重均分子量(得自 E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DE 的“ZONYL” TA-N)；对于实施例 17 的组分(b)为甲基丙烯酸 N,N-二异丙基乙氨基乙酯(DIPAM)；组分(c)为甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)。对于实施例 18-21 的组分(b)为甲基丙烯酸 N,N-二乙氨基乙酯(DEAM)。对于实施例 18 的组分(c)为甲基丙烯酸氯羟基丙酯(CHPM)。对于实施例 19-21 的组分(c)为甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)。使用如在实施例 1 中描述的“VAZO” 67 作为聚合引发剂和 15 在两种情况下均使用异丙醇为溶剂。

经过如实施例 5 中描述的聚合后，小心加入过乙酸(得自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI; 1 摩尔，与单体 b 当量)并加热 1 小时。随后加入水并将聚合物物质搅拌分散。在这些实施例中同样没有将 20 异丙醇除去。如实施例 5 将实施例 17-21 的产物施加到织物上并如前所述测试抗油性和斥水性和去污性。结果显示在表 11 中。HW 表示家庭洗涤的次数。

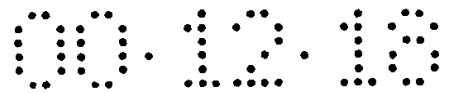


表 10

	单体 a	单体 b	单体 b	单体 c	盐
	Zonyl TAN (重量)	DEAM (重量)	(重量)	(重量)	
实施例 17	82	-	DIPAM 15.4	GMA(2.4)	过乙酸
实施例 18	82	15.4	-	CHPM(2.4)	乙酸
实施例 19	82.1	15.4	-	GMA(2.4)	过乙酸
实施例 20	78	19.5	-	GMA(2.5)	过乙酸
实施例 21	63	34.5	-	GMA(2.5)	过乙酸

GMA=甲基丙烯酸缩水甘油酯。CHPM=甲基丙烯酸氯羟基丙酯

DIPAM=甲基丙烯酸 N,N-二异丙基氨基乙酯

表 11: 在棉和聚酯棉上的对照测试

	100%棉					65%/35%聚酯/棉				
	抗油性		斥水性		去污性	抗油性		斥水性		去污性
	初 始	5 HW	初 始	5 HW	初 始	初 始	5 HW	初 始	5 HW	初 始
实施例 17	2	0	3	2	4	1	0	3	1	2
实施例 18	5	2	7	3	5	4	1	5	3	1
实施例 19	5	2	8	3	4	3	0	5	2	2
实施例 20	4	0	5	2	4	1	0	3	1	1
实施例 21	2	0	4	3	2	0	0	2	0	1

5

对于实施例 17, 使用了含胺单体(DIPAM)表明去污/防水性能主要由这个组分产生。实施例 18 表明甲基丙烯酸 2-氯羟基丙酯的使用及其在抗油性和斥水性的持久性上的作用。实施例 19-21 表明组分(a)对组分(b)的比例范围的影响。实施例 19 具有组分(a)对组分(b)的最高比并还具有持久性最长的抗油性和斥水性和最高的去污性能。

10

实施例 22

在 Warring 掺合机中将以下物质混合; 如在实施例 14-16 中描述的“ZONYL” TM(70.0 份); 甲基丙烯酸 N,N-二乙氨基乙酯氯代甲烷盐(30.0 份); 阳离子表面活性剂 N,N-二甲基十八烷基胺(10.0 份); 和

乙酸(1.0份)。将所述混合物混合30秒随后在6,000psi(4.14×10^7 Pa)下通过2次微观流体化(microfluidized)。往装备有搅拌器、温度计和回流冷凝管的容器中装入所得的乳液并采用氮气清洗30分钟。随后加入偶氮二异丁基脒盐酸盐(V-50, 0.5g)(得自 Wako Chemical, Richmond, Virginia)的水溶液(10.0g)引发聚合并在氮气气氛和60℃下将所装物质搅拌10小时。如在实施例5中描述将所得的乳液施加到100%棉斜纹织物上并固化。结果显示在表12中。HW表明家庭洗涤的次数。

表 12: 在棉和聚酯棉上的对照测试

	100%棉				
	抗油性		斥水性		去污性
	初始	5HW	初始	5HW	初始
实施例 22	0	0	0	0	3
实施例 5	3		8		2