

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

D06M 15/256

D06M 15/353 C08L 27/12

//(C08L27/12,27:12)



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02810236.3

[43] 公开日 2004年6月30日

[11] 公开号 CN 1509360A

[22] 申请日 2002.5.20 [21] 申请号 02810236.3

[30] 优先权

[32] 2001.5.21 [33] US [31] 09/861,782

[86] 国际申请 PCT/US2002/016036 2002.5.20

[87] 国际公布 WO2002/095121 英 2002.11.28

[85] 进入国家阶段日期 2003.11.19

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 弗兰斯·A·奥德纳特

托马斯·J·布隆

理查德·S·布卡宁

约翰·C·克拉克 林达·G·科特

哈罗德·卡斯帕

杰佛瑞·G·利纳特

E·史蒂文·麦卡利斯特

连·S·谭 弗朗茨·梅尔茨

景乃勇

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

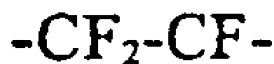
代理人 丁业平 王维玉

权利要求书6页 说明书58页

[54] 发明名称 含有全氟乙烯基醚的聚合物及其应用

[57] 摘要

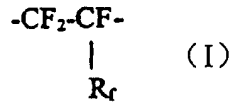
用于为纤维基材提供拒油性和/或拒水性的氟化物组合物, 该氟化物组合物包含具有部分或者全部氟化主链以及包含一个或者多个通式(I)重复单元的含氟聚合物的溶液或者分散体和任选的辅助成分, 其中 R<sub>f</sub>代表含有至少2个原子的链长并含有至少一个碳原子的全氟化有机基团。



(I)

ISSN 1008-4274

- 5 1. 为纤维基材提供拒油性和/或拒水性的氟化物组合物，所述氟化物组合物包含最多 4wt% 的含氟聚合物的溶液或分散体，所述含氟聚合物具有部分或者完全氟化主链并包含一个或者多个通式 (I) 重复单元：



- 10 其中  $\text{R}_f$  代表具有至少 2 个原子的链长并含有至少一个碳原子的全氟化有机基团。

2. 权利要求 1 所述的氟化物组合物，其中  $\text{R}_f$  代表任选含有一个或者多个氧原子的全氟化脂族基团。

15

3. 权利要求 1 所述的氟化物组合物，其中  $\text{R}_f$  代表全氟烷氧基、全氟烷基或者全氟聚醚基。

4. 权利要求 1 所述的氟化物组合物，其中  $\text{R}_f$  对应于下式：

20



- 25 其中  $\text{R}_f^1$ 、 $\text{R}_f^2$  每个独立地代表含有 1、2、3、4、5 或者 6 个碳原子的直链或者支链全氟亚烷基， $\text{R}_f^3$  代表含有 1、2、3、4、5 或者 6 个碳原子的直链、支链或者环状全氟烷基， $n$  和  $m$  每个独立地代表 0-10 的整数。

5. 权利要求 4 所述的氟化物组合物，其中  $n$  是 0， $m$  是 1， $\text{R}_f^2$  是含有 2 或 3 个碳原子的全氟亚烷基，和  $\text{R}_f^3$  是全氟丙基。

30

6. 上述权利要求任一项所述的氟化物组合物，其中所述含氟聚合物的主链至少 10wt% 被氟化。

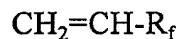
5 7. 上述权利要求任一项所述的氟化物组合物，其中所述的一个或者多个式 (I) 重复单元在所述含氟聚合物中存在的总量至少为 1 摩尔%。

8. 权利要求 7 所述的氟化物组合物，其中所述的一个或者多个式 (I) 重复单元的总量至少为 10 摩尔%。

10

9. 上述权利要求任一项所述的氟化物组合物，其中所述含氟聚合物是由选自四氟乙烯、1,1-二氟乙烯和三氯一氟乙烯的至少一种氟化单体与下式单体形成的共聚物：

15



其中  $\text{R}_f$  意义与上述权利要求中定义相同。

20 10. 权利要求 9 所述的氟化物组合物，其中从四氟乙烯衍生的重复单元的数量为 0-70 摩尔%，从 1,1-二氟乙烯衍生的重复单元的数量为 0-95 摩尔%，从四氟乙烯和 1,1-二氟乙烯衍生的重复单元的总量为 95-0 摩尔%。

25 11. 权利要求 9 或者 10 所述的氟化物组合物，其中所述的含氟聚合物进一步含有从另外的氟化单体和/或非氟化单体衍生出的重复单元。

12. 权利要求 11 所述的氟化物组合物，其中所述的另外的氟化单体包含六氟丙烯，并且其中所述的非氟化单体包含乙烯和丙烯。

30

13. 上述权利要求任一项所述的氟化物组合物，其中所述的组合物是所述含氟聚合物的水分散体。

5 14. 权利要求 13 所述的氟化物组合物，其中所述的水分散体是非离子型的、阴离子型的、阳离子型的或者两性离子型的。

15. 权利要求 1-12 任一项所述的氟化物组合物，其中所述组合物是所述含氟聚合物在有机溶剂中的分散体。

10 16. 权利要求 13-15 任一项所述的氟化物组合物，其中所述含氟聚合物的平均粒子大小小于 300 nm。

15 17. 上述权利要求任一项所述的氟化物组合物，其进一步包含一种或者多种能进一步增强用所述氟化物组合物处理的纤维基材的拒油性和/或拒水性的辅助成分，或者能为纤维基材提供增强的污垢/染渍脱除性的辅助成分。

20 18. 权利要求 17 任一项所述的氟化物组合物，其中所述的一种或者多种辅助成分包含脂族多异氰酸酯、封端异氰酸酯、脂族或者芳香碳二亚胺、或者丙烯酸烷基酯或者甲基丙烯酸烷基酯的均聚物或者共聚物。

25 19. 上述权利要求任一项所述的氟化物组合物，其中所述含氟聚合物的数量在 0.05-3wt% 内。

20. 用于处理纤维基材的方法，该方法包括将纤维基材与权利要求 1-19 任一项所述的氟化物组合物接触。

30 21. 权利要求 20 所述的方法，其中将氟化物组合物施加到纤维基材上，其施加量致使得到的在所述纤维基材上所述含氟聚合物数量

不大于所述纤维基材重量的 3wt%。

22. 权利要求 20 或者 21 所述的方法，其中所述的纤维基材是织物。

5

23. 权利要求 20-22 任一项所述的方法，其中在将所述纤维基材与所述氟化物组合物接触之后，所述纤维基材经历温度在 90-170℃且时间为 10 分钟-20 秒钟的热处理。

10

24. 一种纤维基材，在其至少一个表面的至少一部分上含有数量不大于所述纤维基材重量的 3wt%的如权利要求 1-12 任一项所述的含氟聚合物。

15

25. 权利要求 24 所述的纤维基材，其进一步在其所述至少一个表面的所述部分上含有能进一步增强纤维基材的拒油性和/或拒水性的辅助成分或者能为纤维基材提供增强的污垢/染渍脱除性的辅助成分。

20

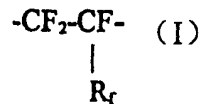
26. 权利要求 25 所述的纤维基材，其中所述的辅助成分选自脂族多异氰酸酯、封端异氰酸酯、脂族或者芳香碳二亚胺、和丙烯酸烷基酯或者甲基丙烯酸烷基酯的均聚物或者共聚物。

27. 权利要求 24-26 任一项所述的纤维基材，其中所述纤维基材是织物。

25

28. 氟化物组合物用于为纤维基材提供拒油性、拒水性、拒污性和/或污垢/染渍脱除性而不实质上影响所述纤维基材的外观和触感的应用，该氟化物组合物包含具有部分或者完全氟化主链并包含一个或者多个通式 (I) 重复单元的含氟聚合物的溶液或者分散体：

30



其中  $\text{R}_f$  代表具有至少 2 个原子的链长并含有至少一个碳原子的全氟化有机基团。

5

29. 包含第一和第二含氟聚合物的含氟聚合物混合物，所述第一和第二含氟聚合物各自含有部分或者完全氟化主链，所述第一含氟聚合物包含一个或者多个通式 (I) 的重复单元：



10

其中  $\text{R}_f$  代表具有至少 2 个原子的链长并含有至少一个碳原子的全氟化有机基团，在所述第一含氟聚合物中存在的所述一个或者多个通式 (I) 重复单元的数量至少为 20 摩尔%，所述第二含氟聚合物不含有所述通式 (I) 重复单元或者含有所述一个或者多个重复单元的总量不大于 18 摩尔%。

15

30. 权利要求 29 所述的含氟聚合物混合物，其中所述第二含氟聚合物不含有所述的一个或者多个重复单元，或者含有所述一个或者多个重复单元的总量不大于 10 摩尔%。

20

31. 权利要求 29 所述的含氟聚合物混合物，其中所述第一含氟聚合物仅包含所述通式 (I) 重复单元。

25

32. 权利要求 31 所述的含氟聚合物混合物，其中所述第二含氟聚合物不含有所述通式 (I) 重复单元。

33. 权利要求 29-32 任一项所述的含氟聚合物混合物，其中所述第二含氟聚合物与所述第一含氟聚合物的重量比至少为 1，并且其中在所述混合物中的所述通式 (I) 重复单元的总量至少为 1 摩尔%。

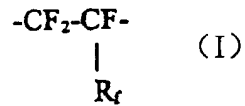
30

34. 一种氟化物组合物，其包含权利要求 29-33 任一项所述的含氟聚合物混合物的溶液或者分散体。

5           35. 一种纤维基材，其在至少一个主要表面的至少一部分上包含权利要求 29-33 任一项所述的含氟聚合物混合物。

36. 一种氟化物组合物，其含有下述成分的溶液或者分散体：

10           (i) 含氟聚合物，其具有部分或者完全氟化主链并包含一个或者多个通式 (I) 重复单元：



15           其中  $\text{R}_f$  代表具有至少 2 个原子的链长并含有至少一个碳原子的全氟化有机基团；和

(ii) 辅助成分，其能进一步增强用所述氟化物组合物处理的基材的拒油性和/或拒水性，或者能为用所述氟化物组合物处理的纤维基材提供增强的污垢/染渍脱除性，或者能增强所述拒油性和/或拒水性或者所述污垢/染渍脱除性的耐久性。

20           37. 权利要求 36 所述的氟化物组合物，其中所述辅助成分是非氟化有机化合物。

25           38. 权利要求 37 所述的氟化物组合物，其中所述辅助成分包含一个或者多个能与纤维基材表面反应的基团或者一个或者多个这些基团的母体。

30           39. 权利要求 37 所述的氟化物组合物，其中所述辅助成分选自脂族多异氰酸酯、封端异氰酸酯、脂族或者芳香碳二亚胺、和丙烯酸烷基酯或者甲基丙烯酸烷基酯的均聚物或者共聚物。

## 含有全氟乙烯基醚的聚合物及其应用

5 发明领域

本发明涉及用于为纤维基材提供拒油性、拒水性和/或拒污性的氟化物组合物。特别地，本发明涉及包含具有氟化主链的含氟聚合物的氟化物组合物。本发明进一步涉及使用氟化物组合物处理的纤维基材，特别是织物，和使用氟化物组合物处理纤维基材的方法。本发明也涉及含有含氟聚合物的氟化物组合物用于为纤维基材提供拒油性、拒水性或者拒污性或者为其提供污垢或者染渍脱除性的应用。

背景

用于使得基材特别是纤维基材如织物具有拒油性和拒水性的组合物在本领域内早已知晓。当处理纤维基材及特别是织物如服装时，需要织物尽可能地保持其外观和触感。因此，在任何为基材提供拒斥性质的处理中可以施用的组合物数量受到限制，因为大的数量将破坏基材的外观和触感并将使得其不能用于许多应用。因此，用于处理基材的组合物需能在低的施用水平发挥作用。

20 已知氟化物化合物高效地为基材特别是织物基材提供拒油性和拒水性。市售氟化物组合物可在低水平被施用，以及通常在这些低水平有效地提供需要的拒油性和拒水性。

25 然而，市售氟化物组合物具有基于低分子量氟化物产物的缺点，或者，如果以聚合产物为基础，市售氟化物组合物通常将含有残余低分子量氟化物化合物，该低分子量氟化物化合物可能作为生产过程中获得的污染物而存在和/或可能随时间流逝由组合物中化合物的部分分解而形成。从环境角度考虑，希望从氟化物处理组合物中消除这些低分子量氟化物产物。

30



5 已知的处理织物用氟化物包括以含有全氟烷基的乙烯基醚为基础的聚合物。例如，US 4,929,471 公开了在聚酯织物生产过程中使用  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$  共聚物处理聚酯织物，其中 R 可代表氟化基团，使得可生产具有与蚕丝或者嫫紫相似物理性质的聚酯织物。

10 US 4,029,867 公开了使用马来酐与式  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_f$  共聚单体形成的共聚物为织物提供拒污性和污垢脱除性，其中  $\text{R}_f$  代表全氟化基团。DE 1720799 公开了  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}_f$  均聚物并指出其适于为织物提供拒油性和拒水性。上述氟化物组合物都以不含有氟化主链的含氟聚合物为基础。

15 含氟化主链的含氟聚合物如聚四氟乙烯 (PTFE) 和四氟乙烯 (TFE) 共聚物已知可用于涂布基材，从而为基材提供包含拒斥性质在内的各种性质。例如已经将含氟聚合物涂布到蒸煮器皿上以为其提供需要的脱除性。含有氟化主链的含氟聚合物公开在美国专利 US 4,546,157、US 4,619,983、US 4,766,190、US 5,110,385、US 5,969,066、US 3,450,684、US 4,035,565、US 4,368,308、US 4,418,186、US 4,654,394、US 4,840,998、US 5,639,838 和 US 3,136,745 中。然而，为了有效地用作拒斥涂层，已教导施用大量的含氟聚合物涂料。然而这样厚的涂层不适用于处理织物，因为它们显著改变了纤维基材的外观和触感，即，达到了使得这些织物不适用于服装中的程度。有时，这些涂层随后在高温下经历烧结步骤，该步骤通常将破坏许多处理所需的纤维基材。

25 例如欧洲专利 EP 969 055 公开了用于涂布基材如陶瓷或者用于浸渍织物的含有 PTFE 以及 TFE 与全氟乙烯基醚 (PVE) 共聚物的水分散体。然而，处理溶液中含氟聚合物的数量至少为 25wt%，产生相当厚的涂层。另外，该涂层在 420℃ 的温度经历烧结步骤，这将破坏许多用于服装的纤维材料。

30

US 4,670,328 公开了用于织物浸渍的某些 TFE 与 PVE 共聚物的水分散体。再一次地，在浸渍中施用的含氟聚合物水平如此之大使得织物的外观和触感受到显著的影响。因此，浸渍材料通常仅可用在衣服外观是次要考虑因素的特殊应用如无尘衣服或者防化衣服中。

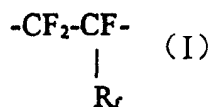
EP 186186 公开了用于制造具有高耐候性和良好拒斥性质如拒水性、拒油性和/或拒污性涂层的可固化氟代烯烃聚合物。然而，显然需要厚涂层来获得这些性质。

因此希望发现另外的不具有现有技术中氟化物组合物的许多缺点的氟化物组合物。特别希望发现可有效地为纤维基材特别是织物基材提供拒油性和拒水性，而不显著不利地影响织物外观即纤维基材适用于服装的氟化物组合物。优选地，氟化物组合物也能为纤维基材提供拒污性和污垢脱除性。理想的情况是，氟化物组合物将是更加环保的和基本不含有低分子量氟化物质。氟化物组合物优选是充分稳定的以基本避免低分子量氟化物质的形成。氟化物组合物也优选与通常使用的织物处理兼容以及优选易于以重复和可靠方式被用户所施用。最后，理想的氟化物组合物优选能为纤维基材提供持久的拒斥性质。

20

### 发明概述

一方面，本发明提供了用于为纤维基材提供拒油性和/或拒水性的氟化物组合物。该氟化物组合物包含含氟聚合物的溶液或者分散体，所述含氟聚合物具有部分或者完全氟化主链以及含有一个或者多个下式 (I) 的重复单元：



其中  $\text{R}_f$  代表具有至少两个原子的链长并且含有至少一个碳原子的全氟化有机基团。一般将根据在欲处理基材上欲达到的目的含氟聚

30

合物水平，来选择含氟聚合物数量。氟化物组合物中含氟聚合物的数量典型地不超过 4wt%（以组合物的总重量为基础），例如在 0.01-4wt% 之间，优选在 0.05-3wt% 之间。尤其是在纤维基材对组合物的吸收低的情况下，同样可使用更高数量的含氟聚合物。

5

已发现本发明的氟化物组合物可有效地为纤维基材提供拒油性和/或拒水性而不实质上影响其外观。进一步地说，可以以这样的方式制造氟化物组合物，即组合物中低分子量（小于 1000 g/mol）物质的数量低，如不大于 0.5wt%，优选不大于 1000 ppm，或者甚至不含有这些物质。另外，所述组合物通常将含有如此高的化学稳定性以至于该组合物在经过长时间段后通常不形成低分子量氟化物质。所述氟化物组合物可进一步提供拒污性和污垢或染渍脱除性。

10

术语“污垢和染渍脱除”是指被玷污或者染污的处理基材在例如家用洗涤中比被玷污或者染污的未处理基材更易于清洁。污垢/染渍拒斥性另一方面是指拒斥污垢而因此减少基材玷污或者染污的能力。

15

另一个方面，本发明涉及使用上面的氟化物组合物处理纤维基材。由此获得的基材通常具有良好的拒斥性质如拒油性、拒水性、拒污性。另外，已处理基材可同样具有良好或者增强的污垢/染渍脱除性。

20

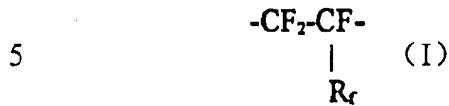
在本发明的又一个方面，提供了在纤维基材特别是织物的至少一个主要表面的至少一部分上具有氟化物组合物的含氟聚合物的纤维基材特别是织物。尽管可以施用而不会不利地影响基材外观和触感的数量将取决于处理中所用的基材和氟化物组合物的性质，但是通常，在这种已处理纤维基材上的含氟聚合物的数量以纤维基材重量为基础小于 3wt%，从而保持基材的总体外观和触感。

25

还是在另一个方面中，本发明涉及使用氟化物组合物以赋予纤维基材以拒油性、拒水性、拒污性和/或污垢/染渍脱除性，而不实质上

30

影响所述纤维基材的外观和触感，所述氟化物组合物包含具有部分或者完全氟化主链以及包含一个或者多个下式 (I) 重复单元的含氟聚合物的溶液或分散体：



其中  $R_f$  代表具有至少两个原子的链长并且含有至少一个碳原子的全氟化有机基团。

10 术语“不实质上影响所述纤维基材的外观和触感”是指已处理基材在外观上与未处理基材没有实质性区别以至于已处理基材无异议地可用于在纤维基材的外观和触感是主要使用考虑因素时的应用如服装中。

15 在又一个方面中，本发明涉及包含各自具有部分或者完全氟化主链的第一和第二含氟聚合物的含氟聚合物混合物。第一含氟聚合物含有一个或者多个通式 (I) 的重复单元：



其中  $R_f$  代表含有至少两个原子的链长并且含有至少一个碳原子的全氟化有机基团。在所述第一含氟聚合物中存在的一个或者多个通式 (I) 重复单元的数量至少为 20 摩尔%。第二含氟聚合物不含有通式 (I) 重复单元或者含有通式 (I) 重复单元的总量不大于 18 摩尔%。

25 已发现这种含氟聚合物混合物特别有效地用于处理纤维基材。特别是发现对拒斥性质增强有所贡献的第二含氟聚合物通常超越含氟聚合物自身拒油性的简单相加。因此，氟化物处理组合物的成本可因此降低，因为第一含氟聚合物的成本通常高于第二含氟聚合物的成本。

30

最后，本发明涉及包含前述含氟聚合物的溶液或者分散体和另外的辅助成分的氟化物组合物，所述辅助成分通常为非氟化有机化合物，其可进一步增强使用氟化物组合物处理的纤维基材的拒水性和/或拒油性和/或污垢/染渍脱除性。

5

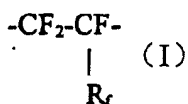
#### 本发明示例性实施方案详述

##### 用于氟化物组合物中的含氟聚合物

用于氟化物组合物中的含氟聚合物是具有部分或者完全氟化主链、特别是部分或者完全氟化碳主链的聚合物。典型地，本发明的含氟聚合物将具有基本由碳主链构成的主链。术语“完全氟化”包括其中聚合物中主链上的所有氢原子已被氟替换的聚合物和其中聚合物中主链上的所有氢原子已被氟和氯或者溴替换的聚合物。如果含氟聚合物具有部分氟化主链，其通常将具有的氟化水平至少是 10wt%，优选至少是 20wt%，更优选至少是 30wt% 和最优选至少是 50wt%。

15

所述含氟聚合物含有一个或者多个通式 (I) 重复单元：



20

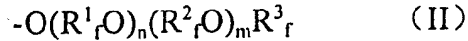
其中  $R_f$  代表具有至少两个原子的链长并且含有至少一个碳原子的全氟化（即，所有氢原子已被氟原子替换）有机基团。优选全氟化有机基团的链长为至少 3 个原子。特别优选的  $R_f$  基团含有至少 4 个原子的链长，且在 4 个原子中至少 3 个原子是碳原子。

25

$R_f$  基团的实例包括可任选含有一个或者多个氧原子的全氟化脂族基团。 $R_f$  基团可特别地是直链或者支链的全氟烷氧基，全氟烷氧基将优选含有 1-6 个碳原子，以及具体实例包含甲氧基、乙氧基和正丙氧基。 $R_f$  基团可进一步是含有 2-8 个碳原子的直链或者支链全氟烷基，包括如全氟乙基、全氟丙基和全氟己基。 $R_f$  基团仍然可进一步地是直链或者支链的全氟聚醚。

30

根据优选实施方案， $R_f$ 基团对应于下面通式 (II)：



5

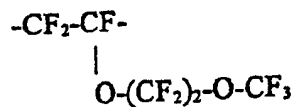
其中  $R^1_f$ 、 $R^2_f$  每个独立地代表含有 1、2、3、4、5 或者 6 个碳原子的直链或者支链全氟亚烷基， $R^3_f$  代表含有 1、2、3、4、5 或者 6 个碳原子的直链、支链或者环状全氟烷基， $n$  和  $m$  每个独立地代表 0-10 的整数。优选地， $n$  和  $m$  至少一个不是 0。特别优选的式 (II) 的  $R_f$  基团包括那些  $m$  是 0、 $n$  是 1、 $R^1_f$  是  $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)-$  或者  $-CF_2CF_2CF_2-$  和  $R^3_f$  代表含有 1、2、3、4、5 或者 6 个碳原子的直链、支链或者环状的全氟烷基，特别是全氟甲基的基团，以及那些  $m$  和  $n$  都是 0 的基团。

10

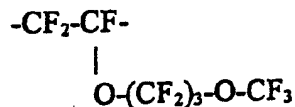
15

本领域技术人员将理解氟化物组合物中的含氟聚合物可包含式 (I) 重复单元的混合物。例如，所述含氟聚合物可包含  $R_f$  基团对应于上式 (II) 的重复单元的混合物，如由对应于下式的重复单元：

20



和对应于下式的重复单元构成的混合物：



25

或者从全氟（丙基乙烯基）醚和式  $CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2CF_3$  单体相结合得到的重复单元的混合物。

30

可通过氟化物组合物得到的拒斥性质很大程度上取决于式 (I) 重复单元在含氟聚合物中的存在。然而，这种重复单元的需要数量通常取决于式 (I) 重复单元的特殊性质和结构。典型地，至少 1 摩尔%

的式 (I) 重复单元水平是使用氟化物组合物获得需要的拒油性和/或拒水性所必需的。拒斥性质通常通过增加式 (I) 重复单元的数量而增强, 以及优选式 (I) 重复单元的数量至少为 5 摩尔%, 更优选至少为 10 摩尔%, 最优选为 15 摩尔%。重复单元的典型数量在 10-80 摩尔%范围内, 例如在 30-50 摩尔%之间。也可使用仅含有式 (I) 重复单元的含氟聚合物, 并发现在使用其处理的纤维基材上获得优良的拒斥性质。尽管更高数量的式 (I) 重复单元通常将增强性能, 含氟聚合物的成本也因此同样增加, 因为获得这些重复单元的单体通常是昂贵的。

在本发明的具体实施方案中, 氟化物组合物包含一含氟聚合物混合物, 所述混合物含有各自具有部分或者完全氟化主链的第一和第二含氟聚合物。第一含氟聚合物包含一个或者多个上述通式 (I) 的重复单元。这些一个或者多个通式 (I) 的重复单元在第一含氟聚合物中存在的数量至少为 20 摩尔%。第二含氟聚合物含有总量不大于 18 摩尔%的式 (I) 重复单元。第二含氟聚合物中重复单元的数量甚至可以更小, 例如不大于 10 摩尔%或者不大于 5 摩尔%。进一步地, 即使在第二聚合物中存在小于 1 摩尔%的重复单元或者基本没有重复单元, 也已经观察到第二聚合物的有益效果。特别是, 注意到尽管当第二含氟聚合物独立使用时通常不提供 (例如, 如果它不含有式 (I) 重复单元) 或者有限程度地提供拒斥性质, 当第二含氟聚合物与第一含氟聚合物在混合物中一起使用时仍然能增强拒斥性质。本领域技术人员应该理解, 含氟聚合物可含有多于两种的含氟聚合物的混合物, 即重复单元含量有所不同的另外的含氟聚合物可以包含在混合物中。

通常, 在混合物中可以使用的第二含氟聚合物对第一含氟聚合物的比率和最佳比率将取决于在混合物中使用的含氟聚合物的性质、纤维基材的性质、施用混合物的数量和需要的拒斥水平。通过常规实验方法可容易地确定最佳比率。通常, 第二含氟聚合物对第一含氟聚合物的重量比将是 9:1-1:9, 优选 8:2-1:1。因此, 已经发现, 富含 (第二

含氟聚合物对第一含氟聚合物重量比是 1 或者更大) 其中不含有或者几乎不含有式 (I) 重复单元的第二含氟聚合物的混合物可获得良好的拒斥性质。然而, 通常通式 (I) 重复单元在这种混合物中的总量应该至少为 1 摩尔%, 优选至少为 5 摩尔%以获得良好的拒斥水平。

5

通过将第一和第二含氟聚合物在需要比率下一起混和可制备含氟聚合物混合物, 或者可另外地通过在氟化单体聚合过程中允许或者提供组合物偏移而制备含氟聚合物。在后一种情况中, 可制备在式 (I) 重复单元含量方面有所区别的两部分或者更多部分的含氟聚合物。具有低的式 (I) 重复单元含量的部分通常可溶于丙酮, 而那些富含重复单元的部分通常将不溶于丙酮。

10

使用含氟聚合物混合物的一个重要益处是可以减少处理组合物的总成本而仍然获得高水平的性能。

15

可以由相应的通式 (III) 的乙烯基单体得到式 (I) 的重复单元:



20

其中  $\text{R}_f$  定义如上所述。

根据具体实施方案, 氟化物组合物包含选自四氟乙烯、1,1-二氟乙烯和三氯乙烯的至少一个氟化单体特别是氟化烯属单体与上式 (III) 单体的共聚物。通常, 含氟聚合物将含有 0-70 摩尔%, 优选 0-60 摩尔%, 更优选 0-40 摩尔%由四氟乙烯衍生的重复单元; 0-95 摩尔%、优选 20-80 摩尔%、更优选 30-75 摩尔%由 1,1-二氟乙烯衍生的重复单元, 因此由 1,1-二氟乙烯和四氟乙烯衍生的重复单元总量通常将为 0-95 摩尔%, 优选 20-90 摩尔%, 更优选 30-90 摩尔%。

25

30

氟化物组合物中的含氟聚合物可进一步含有从其他氟化单体和/



或非氟化单体得到的重复单元。另外的氟化单体的实例包含六氟丙烯，非氟化单体的实例包含乙烯和丙烯。这些另外的重复单元数量可变化很大，可以为 0-80 摩尔%。当存在这些另外的重复单元时，优选其数量为 1-50 摩尔%，更优选为 5-20 摩尔%。

5

在另外实施方案中，含氟聚合物也可从上式 (III) 单体和一个或者多个非氟化单体如乙烯和/或丙烯得到。

在本发明的氟化物组合物中可使用的含氟聚合物的具体实例是四  
10 氟乙烯与全氟乙烯基醚如全氟（甲基·乙烯基）醚、全氟（甲氧基乙基·  
·乙烯基）醚、全氟（丙基·乙烯基）醚（PPVE-1）、全氟（2-（正丙  
氧基）丙基·乙烯基）醚（PPVE-2）和全氟（乙氧基乙基·乙烯基）醚  
的共聚物；四氟乙烯、六氟丙烯与全氟乙烯基醚如全氟（甲基·乙烯基）  
15 醚、全氟（甲氧基乙基·乙烯基）醚、PPVE-1、PPVE-2 和全氟（乙氧  
基乙基·乙烯基）醚的共聚物；1,1-二氟乙烯与全氟乙烯基醚如全氟（甲  
基·乙烯基）醚、PPVE-1、PPVE-2、全氟（甲氧基乙基·乙烯基）醚和  
全氟（乙氧基乙基·乙烯基）醚的共聚物；1,1-二氟乙烯、四氟乙烯与  
全氟乙烯基醚如全氟（甲基·乙烯基）醚、全氟（甲氧基乙基·乙烯基）  
20 醚、PPVE-1、PPVE-2 和全氟（乙氧基乙基·乙烯基）醚的共聚物；1,1-  
二氟乙烯、六氟丙烯与全氟乙烯基醚如全氟（甲基·乙烯基）醚、  
PPVE-1、PPVE-2、全氟（甲氧基乙基·乙烯基）醚和全氟（乙氧基乙  
基·乙烯基）醚的共聚物；以及 1,1-二氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯与  
全氟乙烯基醚如全氟（甲基·乙烯基）醚、PPVE-1、PPVE-2、全氟（甲  
25 氧基乙基·乙烯基）醚和全氟（乙氧基乙基·乙烯基）醚的共聚物。

25

#### 含氟聚合物的制造方法

可以使用本领域内已知的任何用于生产如上所述的含氟聚合物的  
方法来生产氟化物组合物中的含氟聚合物。这些方法包含如专利 US  
3,855,191、US 4,439,385 和 EP 649863 所述的悬浮聚合；如专利 US  
30 3,635,926 和 US 4,262,101 所述的水乳状液聚合；如专利 US 3,642,742、

US 4,588,796 和 US 5,663,255 所述的溶液悬浮；以及如 JP 46011031 和 EP 964009 公开的使用超临界 CO<sub>2</sub> 的聚合以及如专利 US 4,861,845 公开的在气相中的聚合。

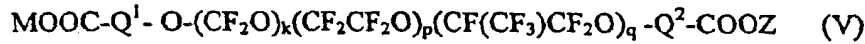
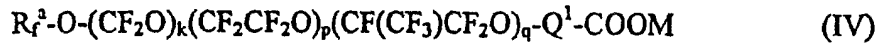
5 优选通过水乳状液聚合生产含氟聚合物。在水乳状液聚合中，单体在水相中通常在自由基引发剂和氟化表面活性剂或者乳化剂、优选在非调聚体乳化剂存在下进行聚合。通常使用的乳化剂数量以水相重量为基础小于 1wt%，例如 0.1-1wt%。氟化乳化剂的实例包含盐、特别是在烷基链中含有 4-11 个碳原子的含有羧酸和磺酸的直链或者支链  
10 全氟烷基铵盐。发现含有羧酸和磺酸的支链全氟烷基盐比其直链相对应部分更有效。具体实例包含购自 Bayer AG 的全氟辛酸铵盐（APFO，US 2,567,011 描述）C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>Li、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>Li 和 C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>K（US 2,732,398 描述）。含有全氟烷基的羧酸盐的另外实例是 C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>N（C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）CH<sub>2</sub>COOK（US 2,809,990 描述）。

15 仍然可使用的另外的乳化剂包含如 EP 219065 公开的全氟聚醚羧酸盐乳化剂。然而，APFO 是优选的乳化剂，因为它在聚合结束时可以更容易地从聚合产物中除去。

20 已知几种方法可回收和再循环在水乳状液聚合中使用的氟化表面活性剂。这些方法公开在如 EP 524585、EP 566974、EP 632009、EP 731081、WO 99/62858、WO 99/62830 和 DE 19932771 中。为了除去乳液聚合之后残余的氟化表面活性剂或者使得乳液聚合之后残余的氟化表面活性剂达最小化，任何这些方法可有利地在本发明中被实践。

25 根据本发明的实施方案，可以使用分子量至少为 200 g/mol，优选至少为 1000 g/mol 的氟化表面活性剂例如通过使用聚合氟化表面活性剂来进行乳液聚合。适当的氟化聚合物表面活性剂或者高分子量表面活性剂的实例包括含有一个或者多个亲水基、特别是离子基团如羧酸基团或其盐的全氟聚醚。全氟聚醚表面活性剂的实例包含下式（IV）  
30

或者 (V) 的表面活性剂:

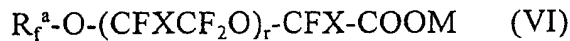


5

其中 k、p 和 q 每个独立地代表 0-15 的值, 典型地为 0-10 或 12 的值, 以及 k、p 和 q 总和使得数均分子量至少为 200 g/mol, 优选至少为 1000 g/mol,  $R_f^a$  代表 2-4 个碳原子的全氟烷基, M 和 Z 每个独立地代表氢或者阳离子, 优选一价阳离子如铵或者碱金属离子,  $Q^1$  和  $Q^2$  每个独立地代表  $-CF_2-$  或者  $-CF(CF_3)-$ 。

10

式 (IV) 氟化表面活性剂的实例包含式 (VI) 的那些表面活性剂:



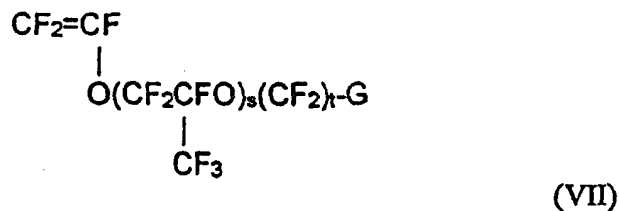
15

其中  $R_f^a$  和 M 意义如式 (IV) 定义, X 是氢原子或者氟原子, r 为 2-15 的值。这些氟化表面活性剂的实例公开在 EP 219065 中。市售的式 (IV) 或者 (V) 表面活性剂包含购自 Ausimont SpA 的 FLUOROLINK™ C, 全部购自 Dupont de Nemours and Company 的 KRYTOX™ 157 FSL、KRYTOX™ 157 FSM 和 KRYTOX™ 157 FSH。

20

还可使用的另外的氟化聚合物表面活性剂包括含有从式 (VII) 单体得到的重复单元的全氟聚合物:

25



30

其中 s 是 0、1 或者 2, t 是 2-4 的整数, G 是含有一个或者多个亲水基如非离子基、阴离子基或者阳离子基的部分。适当的非离子基

的实例包含： $-\text{SO}_2\text{F}$ ；羟亚烷基如 $-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ，其中  $n$  是 1-18 的整数；羟亚芳基；和酯如 $-\text{COOR}$ ，其中  $R$  是 1-3 个碳原子的烷基。适当的阴离子基实例包含：羧基如 $-\text{CO}_2\text{M}$ ，其中  $M$  可以是氢、一价或者二价金属离子（如钠、钾或者镁），铵（如简单铵、四烷基铵或者四芳基铵）或者磷（如四烷基磷）；或者磺酸盐基，如 $-\text{SO}_3\text{M}$ ，其中  $M$  定义如上所述。适当的阳离子基实例包含烷基铵基团，（如 $-(\text{CH}_2)_n\text{NR}_3^+ \text{Cl}^-$ ，其中  $R$  可以是氢、烷基或者芳基）。优选氟化聚合物表面活性剂是四氟乙烯和式（VII）单体的共聚物。这些共聚物及其制造方法公开在如 US 5,608,022 和 WO 00/52060。适当的氟化聚合物表面活性剂可以是可购自德国 Wilmington 的 E. I duPont de Nemours & Co. 的 Nafion™ 超酸催化剂（如 Nafion™ SE10172）、购自日本大阪 Asahi 化学公司的 Flemion™ 超酸聚合物和购自日本东京的 Asahi Glass 公司的 Acipex™ 超酸聚合物。

可连续进行水乳状液聚合，其中如在适宜压力或者温度下向搅拌反应器中连续进料单体、水、任选性的另外的乳化剂、缓冲剂和催化剂，同时将得到的乳状液或者悬浮液连续除去。另外的技术是通过向搅拌反应器中进料成分并使得它们在设定温度反应特定长的时间或者通过向反应器内进料成分和向反应器中进料单体以保持恒定压力直到形成需要量的聚合物，而进行分批聚合或者半分批（半连续）聚合。聚合可以在用于气体氟化单体的乳液聚合的标准或者常规容器中进行。

对于自由基聚合而言，使用可由如过硫酸铵（APS）制成的任何适当的引发剂或者任何适当的引发剂系统，或者使用由如 APS/亚硫酸氢盐和高锰酸钾的氧化还原系统。如果在聚合中使用油溶引发剂，通常优选将这些引发剂与液体氟化单体的水乳状液混和。为了本发明的目的，油溶引发剂是那些在水中没有溶解性或者仅有不充分溶解性的油溶引发剂。油溶引发剂的实例是取代的过氧化二苯酰和氢过氧化枯烯，特别是过氧化二全氟丙酰。

聚合系统可包含助剂，如缓冲剂，以及如果需要，包含络合物形成剂或者链转移剂。聚合温度可为 10-180℃，典型地为 30-100℃。聚合压力可为 1-40 bar，典型地为 3-30 bar。

5

根据制备含氟聚合物的具体实施方案，在聚合中使用的任何液体氟化单体如液体全氟乙烯基醚单体在其与其它气体单体如四氟乙烯和 1,1-二氟乙烯进行共聚合之前可以进行预乳化。将液体单体预乳化的优点是其可以被更容易地掺入到含氟聚合物中，使得该方法更加有效和通常产生更好性能的含氟聚合物，即，可产生更高拒斥性质的含氟聚合物。术语“液体氟化单体”是指单体在环境温度和压力即温度为 20℃和压力为 1 atm 条件下通常以液体形式存在。本发明的术语“预乳化”是指氟化单体在液体氟化单体聚合之前在氟化乳化剂的帮助下在水中进行乳化。

15

氟化液体单体在其与其它单体聚合之前，在如上所述的氟化乳化剂帮助下在水中可以被预乳化。液体氟化单体的预乳化生成含有单体微滴的乳状液。预制乳状液平均的微滴大小可以从大于 1 μm 的平均直径变化到约 150 nm 或者甚至更低。优选平均微滴直径不大于 500 nm，更优选不大于 300 nm。水乳状液应优选具有至少为 1 小时，更优选为至少 3 小时的贮存期（沉降时间）。贮存期或者沉降时间被定义为 10wt% 单体微滴从水乳状液中沉降或者分离出来所需要的时间。

25

液体氟化单体的水乳状液可以通过适当的乳化设备如高速转子-定子式混和器如 Ultra-Turrax (Ika) 而方便的获得。为获得需要的乳化程度和稳定性，搅拌速率应该足够高。通常，可以使用 24 000 rpm 或者更高的搅拌速率。优选在乳化过程中排除空气。预制乳状液粒子大小可以通过购自 APV Gaulin 或者 Microfluidics 的高压均化器被进一步减小。

30

为乳化液体氟化单体所使用的氟化乳化剂的数量通常是液体氟化单体重量的 0.01-10wt %，优选为 0.1-4wt%。尽管可以使用更高数量的乳化剂，它们将不一定显著增加生成的液体氟化单体的水乳状液的贮存期。进一步地，不优选使用大量乳化剂，因为在聚合后通常需要除去乳化剂，使得所述方法效力降低。

仍然进一步地说，水乳状液聚合可以不加入氟化表面活性剂而进行。在这种情况下，将典型地选择所使用的引发剂或者引发剂系统以产生足够的离子端基，来稳定水乳状液聚合中的聚合物粒子。根据一种不加入氟化表面活性剂而进行水乳状液聚合的方法，可以使用热引发剂如过硫酸盐如过硫酸铵来引发聚合。过硫酸盐将典型地生成硫酸盐端基。通过选择合适浓度的过硫酸盐和温度，可以产生需要数量的自由基和聚合粒子。例如选择高的初始引发剂浓度将增加所形成的自由基和粒子数量。同样地，通过起始于高温，将生成更大数量的自由基。因此，可以在第一温度引发聚合，然后在引发初期之后可以降低第一温度。所述初期将典型地为在聚合反应开始的 1-60 分钟，如 5-20 分钟。如果需要，在聚合过程中可以另外加入引发剂，但是这可以是不需要的。初始进料中引发剂的数量通常是欲生成聚合物总重量的 0.01-2.0wt%，优选为 0.1-1.8wt%，更优选为 0.3-1.6wt%。在初始阶段（当使用更高温度时）使用的温度通常为 40-100℃，优选为 60-90℃。在聚合过程中的温度通常为 30-80℃。最佳条件可以通过常规实验方法而容易地确定。

不加入氟化表面活性剂而进行的水乳状液聚合可以进一步地如 US 5,453,477 和 WO97/17381 而被实践。根据公开在 WO 97/17381 中的无乳化剂的水乳状液聚合，使用还原剂和氧化剂构成的自由基引发剂系统来引发聚合以及在聚合过程中可以一次或者多次另外进料引发剂系统。在 WO 97/17381 中由使用的引发剂系统形成的离子端基教导是为了稳定无乳化剂的水乳状液方法中的含氟聚合物粒子。可以使用的适当的氧化剂包含过硫酸盐如过硫酸钾和过硫酸铵；过氧化物如

过氧化氢、过氧化钾、过氧化铵、叔丁基氢过氧化物、过氧化枯烯和叔戊基氢过氧化物；三乙酸锰；高锰酸钾；抗坏血酸及其混合物。适当的还原剂包含钠的亚硫酸盐如亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、焦亚硫酸钠、偏亚硫酸氢钠、一水合亚硫酸铵和硫代硫酸钠、羟胺、胼、葡萄糖、有机酸如草酸、丙二酸和柠檬酸及其混合物。

在初始进料中加入的氧化剂数量典型地为 10-10000 ppm。在初始进料中加入的还原剂数量典型地也为 10-10000 ppm。在聚合过程中，向聚合系统中加入至少另外一次进料氧化剂和还原剂。另外加入可以是分批进行的或者可以是连续的。

### 氟化物组合物

氟化物组合物包含含氟聚合物在水或者有机溶剂中的分散体或者溶液。通常，在处理组合物中含有的含氟聚合物的数量是氟化物组合物总重量的 0.01-4wt%，优选 0.05-3wt%。特别是如果基材对氟化物组合物的吸收低时，同样可使用大于 4wt% 的更高数量的含氟聚合物，如最多为 10wt%。通常，氟化物处理组合物的制备将通过稀释更浓的氟化物组合物以在处理组合物中达到需要水平的含氟聚合物而完成。浓氟化物组合物可含有最多 70wt%，典型地为 10-50wt% 的含氟聚合物。

当氟化物组合物是在水中或者有机溶剂中的分散体形式时，含氟聚合物的重均粒子大小优选不大于 300 nm，更优选不大于 250 nm。

最优选氟化物组合物是含氟聚合物的水分散体。这种分散体可以是非离子的、阴离子的、阳离子的或者两性离子的。所述分散体优选使用非氟化表面活性剂如非离子聚氧化烯，特别是聚氧乙烯表面活性剂、阴离子非氟化表面活性剂、阳离子非氟化表面活性剂和两性离子非氟化表面活性剂而被稳定。可以使用的非氟化表面活性剂的具体实例是非离子型如 Emulsogen EPN 207 (Clariant) 和 Tween 80 (ICI)、

阴离子型如硫酸月桂酯和十二烷基苯磺酸钠、阳离子型如 Arquad T-50 (Akzo)、Ethoquad 18-25 (Akzo) 或者两性表面活性剂型如月桂胺氧化物和 cocamido propyl betaine。非氟化表面活性剂存在的数量以 100 重量份的氟化物组合物为基础, 优选为约 1-约 25 重量份, 优选约 2-约 10 重量份。优选分散体不含有分子量小于 1000 g/mol、特别是小于 700 g/mol 的氟化表面活性剂, 或者保持该氟化表面活性剂数量为最小化, 例如不大于氟化物组合物的 0.5wt%, 优选不大于 1000 ppm。

另外, 含氟聚合物在有机溶剂中的溶液或者分散体可以用作氟化物处理组合物。适当的有机溶剂包括醇如异丙醇、甲氧基丙醇和叔丁醇; 酮如异丁基甲基酮和甲基乙基酮; 醚如异丙基醚; 酯如乙酸乙酯、乙酸丁酯或者乙酸甲氧基丙醇酯或者(部分)氟化溶剂如 HCFC-141b、HFC-134a、HFE-7100、HFE-7200 或者全氟酮。

氟化物组合物可含有进一步的添加物如缓冲剂、赋予防火性质或者抗静电性质的试剂、杀真菌剂、光学增白剂、螯合剂、为促进渗透的无机盐和溶胀剂。特别优选包括一种或者多种除了含氟聚合物之外的辅助成分, 其能进一步增强使用氟化物组合物处理的纤维基材的拒油性和/或拒水性, 或者其能增强使用氟化物组合物处理的纤维基材的污垢/染渍脱除性。辅助成分优选能够改善所述拒斥性和/或污垢/染渍脱除性的持久性。辅助成分通常是非氟化有机化合物并且在本文中也称作为补充剂。能增强拒油性和/或拒水性的适当的补充剂包括封端异氰酸酯, 包括芳香和脂族封端异氰酸酯, 脂族多异氰酸酯, 和芳香或者脂族碳二亚胺, 包括芳香或者脂族聚碳二亚胺。能增强污垢/染渍脱除性的辅助成分通常为非氟化有机化合物如含有聚氧化烯基特别是聚氧乙烯基的封端异氰酸酯。通常能增强拒斥性或者污垢/染渍脱除性的持久性的辅助成分包括含有一个或者多个能与纤维基材表面反应的基团(或者其母体)的非氟化有机化合物。其实例包括含有异氰酸酯基或者封端异氰酸酯的化合物。

30



在氟化物组合物中用作补充剂的脂族多异氰酸酯优选是分子量至少为 350 g/mol 的化合物，可通过低分子量脂族多异氰酸酯与含有能与异氰酸酯反应的基团的有机化合物反应而制备。脂族异氰酸酯中游离异氰酸酯基的数量典型地至少为该化合物总重量的 10wt%，优选至少为 20wt%。适当的低分子量脂族异氰酸酯包含二异氰酸酯、三异氰酸酯及其混合物。实例包括 1,6-己二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-1,6-己二异氰酸酯和 1,2-乙二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、脂族三异氰酸酯如 1,3,6-己三异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯的环状三聚体和异佛尔酮二异氰酸酯的环状三聚体（异氰脲酸酯）。

10

有机化合物与脂族多异氰酸酯通常在催化剂如有机锡化合物存在下和在通常使用的反应条件下反应。通常选择有机化合物的数量使得产生需要数量的未反应异氰酸酯基。得到的反应混合物可以用于本发明的组合物中。有机化合物优选含有一个或者两个能与异氰酸酯基反应的官能团。这些官能团包含羟基、氨基和硫醇基。有机化合物的实例包含烷二醇如乙二醇、含有至少 6 个碳原子的单烷醇、脂肪酯二醇、聚酯二醇、烷二胺和二聚物二醇。根据特别优选的实施方案，有机化合物将包含一个或者多个水增溶基团或者能形成水增溶基团的基团，以获得在水中可自乳化的反应产物。适当的水增溶基团包含阳离子、阴离子、两性离子和非离子水增溶基团。离子水增溶基团的实例包含铵基、磷基、铈基、羧酸盐、磺酸盐、磷酸盐、膦酸盐或者亚膦酸盐。能在水中形成水增溶基团的基团实例包含在水中能被质子化的基团如氨基、特别是叔胺基。用于与脂族多异氰酸酯反应的特别优选的有机化合物是那些仅含有一个或者两个能与 NCO-基团反应的官能团并且可进一步含有非离子水增溶基团的有机化合物。典型的非离子水增溶基团包含聚氧化烯基团。优选的聚氧化烯基团包括那些含有 1-4 个碳原子的氧化烯基团如聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚氧化 1,4-丁烯及其共聚物，如含有氧化乙烯和氧化丙烯单元的聚合物。含有聚氧化烯的有机化合物可含有一个或者两个官能团如羟基或者氨基。含有聚氧化烯的化合物的实例包括聚二醇的烷基醚如聚乙二醇的甲基醚或者乙基醚，

30

5 羟基封端的环氧乙烷和环氧丙烷无规或者嵌段共聚物的甲基醚或者乙基醚，氨基封端的聚环氧乙烷的甲基醚或者乙基醚，聚乙二醇，聚丙二醇，羟基封端的环氧乙烷和环氧丙烷共聚物（包含嵌段共聚物），二氨基封端的聚（烯化氧）如 Jeffamine™ ED、Jeffamine™ EDR-148 和聚（氧化烯）硫醇。

市售的脂族多异氰酸酯包含 Baygard™ VP SP 23012、Rucoguard™ EPF 1421 和 Tubicoat™ Fix ICB。

10 另外的适当补充剂是封端异氰酸酯，术语“封端异氰酸酯”是指其中异氰酸酯基团已经与封端剂反应的（多）异氰酸酯。异氰酸酯封端剂是指这样的化合物，其与异氰酸酯基团反应后生成如下基团，该基团在室温下不与室温通常与异氰酸酯反应的化合物反应而在升高温度条件下可与异氰酸酯反应性化合物进行反应。通常，在升高的温度下，封端基团将从封端（多）异氰酸酯基团中释放而因此产生异氰酸酯基团，异氰酸酯基团可再与异氰酸酯反应性基团反应。封端剂及其机制已经详细描述在 Douglas Wicks 和 Zeno W. Wicks Jr. 所著的  
15 “Blocked isocyanates III.: Part. A, Mechanisms and chemistry”, Progress in Organic Coatings, 36 (1999), 14-172 页。

20 封端异氰酸酯可以是芳香的、脂族的、环状的或者无环的，以及其通常是封端二异氰酸酯或者三异氰酸酯或者其混合物，可以通过将异氰酸酯与含有至少一个能与异氰酸酯基团反应的官能团的封端剂反应而获得。优选的封端异氰酸酯是在小于 150℃ 的温度能与异氰酸酯反应性基团反应的封端多异氰酸酯，所述反应优选通过封端剂在提高温度的解封端进行。优选封端剂包括芳基醇如苯酚、内酰胺如 ε-己内酰胺、δ-戊内酰胺、γ-丁内酰胺、肟如甲醛肟、乙醛肟、甲基乙基酮肟、环己酮肟、苯乙酮肟、苯甲酮肟、2-丁酮肟或者二乙基乙二肟。  
25 进一步适当的封端剂包含亚硫酸氢盐和三唑。

30

根据本发明的具体实施方案，封端多异氰酸酯可包含由多异氰酸酯如二异氰酸酯或者三异氰酸酯、封端剂和除了封端剂之外并含有一个或者多个异氰酸酯反应性基团如羟基、氨基或者硫醇基的有机化合物形成的缩合产物。这种有机化合物的实例包含上述的有机化合物。

5 特别优选在水中具有自乳化能力的封端多异氰酸酯。因此，为得到这种多异氰酸酯化合物，在异氰酸酯成分反应通常所用的条件下，将多异氰酸酯、封端剂和含有水增溶基团或者含有在水中能形成水增溶基团的基团的有机化合物彼此进行反应。适当的有机化合物包含已如上所述的水增溶基团或者能形成水增溶基团的基团。

10

用于制备封端多异氰酸酯的多异氰酸酯的实例包括二异氰酸酯或者三异氰酸酯及其混合物。具体实例是芳香二异氰酸酯如 4,4'-亚甲基二亚苯基二异氰酸酯、4,6-二(三氟甲基)-1,3-苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、邻、间或者对-二甲苯二异氰酸酯、

15 4,4'-二异氰酸根合二苯基醚、3,3'-二氯-4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、4,5'-二苯基二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合联苳基、3,3'-二甲氧基-4,4'-二异氰酸根合联苳、3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸根合联苳、2,2'-二氯-5,5'-二甲氧基-4,4'-二异氰酸根合联苳、1,3-二异氰酸根合苳、1,2-萘二异氰酸酯、4-氯-1,2-萘二异氰酸酯、1,3-萘二异氰酸酯和 1,8-二硝基-2,7-萘二异氰酸酯以及芳香三异氰酸酯如多亚甲基多苯基异氰酸酯。

20

可以用于制备封端异氰酸酯的另外的异氰酸酯还包括脂环二异氰酸酯如 3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯、3-异氰酸根合甲基基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯；脂族二异氰酸酯如 1,6-己二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-1,6-己二异氰酸酯和 1,2-乙二异氰酸酯；脂族

25 三异氰酸酯如 1,3,6-己三异氰酸酯；芳香三异氰酸酯如多亚甲基多苯基异氰酸酯（PAPI）；环状二异氰酸酯如异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）和二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯。同样可使用的是含有内异氰酸酯衍生部分的异氰酸酯如含有缩二脲的三异氰酸酯如购自 Bayer 的

30 DESMODUR™ N-100，含有异氰脲酸酯的三异氰酸酯如购自德国 Huls

AG 的 IPDI-1890, 和含有氮杂环丁烷二酮的二异氰酸酯如购自 Bayer 的 DESMODUR™ TT。同样, 其它的二异氰酸酯或者三异氰酸酯如购自 Bayer 的 DESMODUR™ L 和 DESMODUR™ W 以及三-(4-异氰酸根合苯)-甲烷 (购自 Bayer, 商品名为 ESMODUR™ R) 也是适合的。

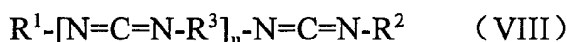
5

市售封端芳香多异氰酸酯包含购自 Bayer 公司的 Baygard™ EDW 和购自 Ciba-Geigy 的 Hydrophobol™ XAN。

10

另外一类同样可与本发明的氟化物组合物一起使用的补充剂是碳二亚胺。适当的碳二亚胺已有描述, 例如参见 US 4,668,726、US 4,215,205、US 4,024,178、US 3,896,251、WO 93/22282、US 5,132,028、US 5,817,249、US 4,977,219、US 4,587,301、US 4,487,964、US 3,755,242 和 US 3,450,562。特别适用于本发明的碳二亚胺包含下式 (VIII) 的碳二亚胺:

15



20

其中 u 具有 1-10 的值, 典型地是 1 或者 2, R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 每个独立地代表烃基, 特别是优选含有 6-18 个碳原子的直链、支链或者环状脂族基团, 和 R<sup>3</sup> 代表二价直链、支链或者环状的脂族基团。

25

可有利地与本发明氟化物处理组合物中的含氟聚合物一同使用的另外一类补充剂包括丙烯酸单体和/或甲基丙烯酸单体的聚合物。这种聚合物的具体实例包括丙烯酸和甲基丙烯酸烷基酯如丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烷基酯的均聚物和共聚物。这些烷基酯的具体实例包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸十八烷基酯和丙烯酸十二烷基酯。适当聚合物的具体实例包括丙烯酸甲酯的均聚物和丙烯酸甲酯和丙烯酸十八烷基酯的共聚物。

30

纤维基材的处理方法

5 为了实现纤维基材的处理，将该纤维基材与本发明的氟化物组合物接触。例如，可以将基材浸没在氟化物处理组合物中。然后已处理基材可以通过浸轧机/辊以除去过量的氟化物组合物并干燥。已处理基材可以通过将其置于空气中在室温进行干燥，或者另外地或者附加地经历热处理例如在烤箱中而进行干燥。这种热处理根据使用的具体系统或者应用方法典型地在约 50-约 190℃温度进行。通常，约 120-170℃，特别是约 150-170℃的温度进行约 20 秒-10 分钟，优选 3-5 分钟时间段是适宜的。另外，化学组合物可以通过将该组合物喷射到纤维基材上而施用。

10

选择施用到纤维基材上的处理组合物数量使得足够高水平的需要性质被赋予给基材表面而不实质上影响已处理基材的外观和触感。这些数量通常使得在已处理纤维基材上得到的含氟聚合物数量将是纤维基材重量的 0.05-3wt%。可以根据经验来确定足够赋予需要性质的数量，以及如果必要或者需要的话可以增加该数量。

15

可以使用氟化物组合物处理的纤维基材尤其包括织物。纤维基材可以以合成纤维如聚酯、聚酰胺和聚丙烯酸酯纤维或者天然纤维如纤维素纤维及其混合物为基础。纤维基材可以是纺织和无纺基材。

20

现在将进一步参考下面实施例说明本发明而未试图限制本发明。除非另外说明，所有份数和百分比以重量表示。

### 实施例

25

#### 配制和处理方法

30

配制加入或者未加入添加物的含有指定量含氟聚合物处理试剂的处理浴。通过浸轧将处理施加到试验基材上以提供实施例中所指浓度（以织物重量为基础并被称作 SOF（织物上固体））。试样在环境温度下进行空气干燥 48 小时，然后在 21℃和 50%相对湿度中老化 2 小时（空气固化）。另外，试样在各个实施例所指出的温度和时间下进

行干燥和固化。用于评价本发明处理的基材是市售的并如下所列：

- 100%尼龙 US: PA 微纤维
- 100%绵 US: 环纺(经纱/纬纱) “Nexday Twill” # 6393 型, 丝光处理/染色未成品, 购自美国 Graniteville SC 的 Avondale mills
- 5       • 100%绵 US-2: 环纺/开端式纺, “Hippagator” # 5401 型, 丝光处理/染色未成品, 购自美国 Graniteville SC 的 Avondale mills
- 100%绵 US-3: 购自美国 Test Fabric 的绵
- PES/CO: 聚酯/绵 65/35 织物, 2681.4 号类型, 购自比利时 Ronse 的 Utexbel N. V.
- 10       • PES/CO-2: 聚酯/绵 65/35 织物, 05461 号类型, 购自美国 Graniteville SC 的 Avondale Mills
- 100%PA $\mu$ : 聚酰胺微纤维, 7819.4 号类型, 购自比利时的 Sofinal
- 100%绵: 漂白、丝光处理的绵府绸, 1511.1 号类型, 购自比利时 Ronse 的 Utexbel N. V.
- 15       • 100%PES $\mu$ : 聚酯微纤维, 6145.3 号类型, 购自比利时的 Sofinal
- PP SMS: 聚丙烯无纺织物, 医药级别, 约 1-2 oz/yd<sup>2</sup> (35-70g/m<sup>2</sup>), 纺粘/熔吹/纺粘层压结构, 购自 WI, Neenah 的 Kimberly-Clark 公司
- CEL/PES: 纤维素/聚酯无纺织物, 医药级别, 约 1-2 oz/yd<sup>2</sup> (35-70g/m<sup>2</sup>), 购自 NC 的 Greensboro 的 Precision Fabrics 集团公司,
- 20 Formed Fabrics 分公司

干燥和任选性固化之后, 检验基材的拒斥性质。

25 实施例和比较实施例所示的拒水性和拒油性的各自数据是以下面的测量方法和评价标准为基础的。

### 喷淋等级 (SR)

30 已处理基材的喷淋等级是表示已处理基材对冲击已处理基材的水的动态拒斥性的值。拒斥性通过在美国纺织品化学师和配色师协会 (AATCC) 的 2001 年技术手册中发表的检验方法 22-1996 进行测量,

并按照被检验基材的“喷淋等级”表示。从 15 cm 高处向基材上喷淋 250 ml 的水获得喷淋等级。根据标准等级表目测评定润湿类型：使用 0-100 等级，其中 0 表示完全润湿，100 表示根本未润湿。

#### 5 拒水试验 (WR)

使用 3M 试验方法，拒水试验 (II)：水/醇液滴试验 (Doc. # 98-0212-0721-6) 测量基材的拒水性 (WR)，其中使用一系列的水-异丙醇试验液体确定已处理基材的“WR”等级。WR 等级对应于经 10 秒钟暴露之后不渗透或者弄湿基材表面的最大渗透试验液体。仅被最小渗透试验液体即 100%的水 (0%的异丙醇) 渗透或者仅对其抵抗的基材，等级为 0，而对最大渗透试验液体即 100%异丙醇 (0%的水) 抵抗的基材，其等级为 10。通过将含有各种百分比的异丙醇和水的混合物的试验液体施用到已处理基材上并用 10 除试验液体中异丙醇的百分比而确定其它中间等级，例如，抗 70%/30%异丙醇/水的混合物但不抗 80%/20%混合物的已处理基材，其等级为 7。

#### 拒油性 (OR)

通过美国纺织品化学师和配色师协会 (AATCC) 标准检验方法第 118-1997 号来测量基材的拒油性，所述检验方法是以已处理基材与各种表面张力的油接触 30 秒钟之后对油渗透的抵抗性为基础的。仅对 Kaydol®矿物油 (试验油的最小渗透情况) 抵抗的已处理基材给予等级 1，而对正庚烷 (最大渗透、最低表面张力的试验油) 抵抗的已处理基材给予等级 8。通过使用其它纯油或者其混合物确定其它中间值，如下表所示。

25

标准试验液体

AATCC 拒油性等级数	组合物
1	Kaydol®
2	Kaydol®/正十六烷 65/35
3	正十六烷
4	正十四烷
5	正十二烷
6	正癸烷
7	正辛烷
8	正庚烷

洗涤程序

5 使用下述程序制备下面实施例称作“5 次家用洗涤 (5HL)”的已处理基材试样。

10 将 230 g 大致为正方形、400-约 900cm<sup>2</sup> 的已处理基材片与镇重试样 (1.9 kg 的 8 oz 的织物, 大致为正方形、折边的 8100 cm<sup>2</sup> 片) 置于洗涤机中。加入市售清洁剂 (“Tide Ultra Powder”, 购自 Proctor and Gamble, 35 g) 并使用热水 (41°C±2°C) 将注到高水位。使用 12 分钟的普通洗涤循环洗涤基材和镇重负荷 5 次。基材和镇重物一起在常规转动干燥器中在 65±5°C 干燥 45±5 分钟。在检验之前, 将基材在室温老化约 4 小时。

15 10 HL (10 次家用洗涤) 或者 20 HL (20 次家用洗涤) 表示基材根据上面过程分别被洗涤 10 次和 20 次。

染渍脱除试验-初始

20 本试验评价了在模拟家用洗涤过程中强制油基染渍从已处理纤维基材中的脱除。将五滴符合下面说明: 运动粘度在 40°C 为 64.9-69.7 厘沲, 比重在 25°C 为 0.869-0.885; 购自 IL 芝加哥的 Witco 化学公司) 的染剂 K (矿物油 (Kaydol™) 滴加到已处理织物表面上形成一个小塘。还在织物上形成含有 5 滴染剂 E (Mazola™ 玉米油, 购自 NJ,



Englewood Cliffs 的 Bestfoods) 的一个独立小塘。每个小塘被薄玻璃纸覆盖并压上 5 磅的重物 60 秒。然后除去织物上的重物和薄玻璃纸, 悬挂织物 15-60 分钟, 然后洗涤和干燥织物。根据标准等级板评价试样, 每个试样被分配 1-8 之间的数字。等级 8 表示染渍全部除去, 而等级 1 表示非常深的染渍。这一试验程序的更详细说明著于 3M Protective Material Division 的“染渍脱除试验 I”方法(文件# 98-0212-0725-7, 获自 3M 公司)。

#### 染渍脱除试验-洗涤后

也对随后经 5 次、10 次或者 20 次连续“家用”洗涤、然后经转动干燥后的已处理织物进行了染渍脱除试验, 参见 3M Protective Material Division 的“实验室洗涤程序”(文件# 98-0212-0703-4, 获自 3M 公司)。

#### 15 缩写

下面的缩写和商品名用在实施例和比较实施例中。

VDF: 1,1-二氟乙烯 ( $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ )

TFE: 四氟乙烯 ( $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ )

HFP: 六氟丙烯 ( $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_3)$ )

20 PMVE: 全氟(甲基·乙烯基)醚 ( $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_3$ )

PPVE1: 全氟(丙基·乙烯基)醚 ( $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ )

PPVE2:  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

Hydrophobol™ XAN: 含水封端芳香多异氰酸酯补充剂, 购自 Ciba Geigy

25 Tubicoat™ ICB: 脂族异氰酸酯补充剂, 购自 CHT

Mondur™ MR Light: 芳香多异氰酸酯, 购自 Bayer

Desmodur™ N-100: 脂族多异氰酸酯, 购自 Bayer

IPDI: 异佛尔酮二异氰酸酯, 购自 Merck

30 PAPI: Voronate™ M220: 多亚甲基多苯基异氰酸酯, 购自 Dow 化学公司

- MDI: 4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯, 购自 Bayer
- Ethoquad™ 18/25: 氯化甲基聚氧乙烯(15)十八烷基铵, 购自 Akzo
- Arquad™ 12-50: 氯化十二烷基三甲基铵, 购自 Akzo
- EO: 聚环氧乙烷, 数字表示分子量
- 5 MPEG 750: 聚(乙二醇)单甲基醚, 分子量为 750, 购自 Aldrich
- 2-BO: 2-丁酮肟
- ODI: 异氰酸十八烷基酯
- Isofol™ 18T: 支化长链醇(具有平均为 C18 的链), 购自 Condea
- DBTDL: 二月桂酸二丁锡
- 10 THV 220: TFE/HFP/VDF 共聚物(摩尔%: 42/20/38), 购自 Dyneon
- APFO: 全氟辛酸铵
- APS: 过硫酸铵
- KPS: 过硫酸钾
- Nafion™ SE10172: 氟化离聚物, 购自 DuPont de Nemours
- 15 FCK:  $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2COOK$
- MIBK: 甲基异丁基酮
- MEK: 甲基乙基酮
- MgCl: 氯化镁
- Kaydol™: 矿物油, 购自 CT, Greenwich 的 Witco 化学公司

20

下面实施例中所有份数、比率、百分比等, 除非另外说明, 用重量表示。

### 1. 氟化物乙烯基醚聚合物(FVEP)的合成

25

根据下面给出的方法合成表 1 给出的氟化物乙烯基醚聚合物(FVEP)和比较氟化物聚合物(C-FC)。表 1 进一步指出在用于制备含氟聚合物的水乳状液聚合中使用(如果适用)的乳化剂。

表 1: 氟化物乙烯基醚聚合物的组合物

FVEP	乳化剂	摩尔% (*)					
		VDF	TFE	HFP	PMVE	PPVE1	PPVE2
1	APFO	91.6	0.0	8.2	0.0	0.0	0.2
2	APFO	81.5	9.3	0.0	0.0	9.1	0.0
3**	APFO	0.0	64.3	0.0	35.1	0.0	0.0
4	APFO	59.5	20.8	0.0	0.0	19.6	0.0
5	APFO	69.3	26.1	0.0	0.0	0.0	4.6
6	APFO	63.3	25.3	0.0	0.0	0.0	11.5
7	APFO	62.9	21.5	0.0	0.0	0.0	15.6
8	APFO	61.2	18.2	0.0	0.0	13.3	6.9
9	APFO	61.8	19.5	0.0	0.0	15.6	3.1
10	APFO	57	0	0	0	0	43
11	APFO 或者 Nafion SE10172	0	0	0	0	0	100
12	Nafion SE10172	60	0	20	0	0	20
13	Nafion SE10172	69.1	0	18.9	0	0	12
14	Nafion SE10172	67.3	0	18.4	0	0	14.3
15	Nafion SE10172	67.2	0	18.5	0	0	14.4
16	Nafion SE10172	73.2	0	20	0	0	6.8
17	APFO	57.1	21.2	0	0	0	20.5
18	/	67.3	0	18.4	0	0	14.3
19	/	68.1	0	18.6	0	0	13.3
20	Nafion SE10172	68.5	0	18.6	0	0	12.9
21	Nafion SE10172	65.6	0	17.9	0	0	16.5
22	Nafion SE10172	67.3	0	18.4	0	0	14.3
23	Nafion SE10172	67.3	0	18.4	0	0	14.3
24	APFO	0	0	0	0	100	0
C-FC1	FCK	52.4	22.5	25.0	0.0	0.0	0.0
C-FC2	FCK	60.0	0.0	40.0	0.0	0.0	0.0

注释：\*：试样 FVEP-1—FVEP-11 以及 C-FC1 和 C-FC2：通过 NMR 分析得到的从指定单体衍生的重复单元的摩尔%。

试样 FVEP-12—FVEP-24：由单体进料计算的从指定单体衍生的重复单元的理论摩尔%。

5                   \*\*：还含有 0.6% 的溴三氟乙烯 (BTFE)

#### FVEP-1 (VDF/HFP/PPVE2) 的合成

向装有叶轮搅拌系统的总容积为 186.1 L 的聚合容器中装料 114.6 L 的去离子水、5 g 焦硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) 和 993 g 的 30 % APFO 溶液。  
10 该容器在随后的三次操作循环中进行脱气和然后充入氮以保证所有的氧已被除去。将容器加热到 70°C 并将搅拌系统设定到 210 rpm，向容器中装料 55 g 二甲基醚 ( $\text{Me}_2\text{O}$ )、400 PPVE-2 和 1140 g 的 HFP 以获得 3.50 bar 的绝对压力和使用 2332 g 的 VDF 以获得 15.5 bar 的绝对反应压力。通过加入 530 ml 的 30% APS 水溶液引发聚合。当反应开始  
15 时，以 HFP(kg)/VDF (kg) 为 0.203 的进料比通过向气相中进料 VDF 和 HFP 而保持绝对反应压力为 15.5 bar，另外，以 220 g/h 的进料速率连续加入 600 g 的 PPVE-2。反应温度保持在 70°C。

当进料 48.76 kg 的 VDF (265 分钟的聚合时间) 后，中止单体进料以及关闭单体进料阀，在 15 分钟内，单体气相进行反应，容器压力下降到 6.3 bar，然后使反应器通风并使用  $\text{N}_2$  洗吹三次。  
20

将由此获得的 173.1 kg 的聚合物分散体 (固体含量为 34.6%，粒子大小为 151 nm，使用动态光散射测量) 在反应器底部引出，根据以下方法使少量这种分散体完成附聚：将 200 g 分散体装料于 1000 ml 玻璃罐中，加入 100 ml 去离子水，在剧烈搅拌下，加入 3 ml 浓盐酸和 40 ml 全氟正庚烷附聚助剂 (3M 生产的 PF 5070)，剧烈搅拌该混合物直到固体与水相完全分离，用去离子水洗涤附聚物三次，蒸馏除去附聚助剂以及将聚合物在 70°C 烤箱中干燥 24 小时，由此得到的聚合物附聚物具有最大熔点为 111°C 和 5.2 g/10' 的 MFI (265/5)。使用  
25  
30

$^1\text{H}/^{19}\text{F}$  交联-NMR 方法评价聚合物，结果表明其具有 91.6 摩尔%VDF、8.2 摩尔%HFP 和 0.2 摩尔%PPVE-2 的化学组成。

#### FVEP-3 (TFE/PMVE/BTFE) 的合成

5 向装有叶轮搅拌系统的总容积为 186.1 L 的聚合容器中装料 105 L 的去离子水、200 g 的 25%氨水和 1780 g 的 30% APFO 水溶液，在随后的三次操作循环中，容器进行脱气，然后充入氮以保证所有氧已被除去。将容器加热到 71°C 并将搅拌系统设定到 210 rpm，向容器中装料 19 g 二氯甲烷 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )、64 g 的溴三氟乙烯 (BTFE)、7125 g  
10 的 PMVE 和使用 1927 g 的 TFE 以达到 16.0 的绝对反应压力。通过加入 1763 g 的 20%的 APS 水溶液引发聚合，当反应开始时，通过向气相中进料 TFE、PMVE 和 BTFE 来保持反应温度为 71°C 和反应压力为 16.0 bar。使用 PMVE (kg)/TFE (kg) 为 1.044 的进料比和 BTFE(kg)/TFE (kg) 为 0.015 的进料比。进料 24.29 kg 的 TFE (353 分钟聚合时间) 后，  
15 中止单体进料并关闭单体加料阀。使反应器通风并使用  $\text{N}_2$  洗吹三次。由此获得的 158.3 kg 的固体含量为 31.0% 的聚合物分散体在反应器底部引出，使用动态光散射测量得到胶乳粒子直径为 84 nm。

少量这种分散体通过过夜冷冻凝聚形成生胶，随后经过解冻和用  
20 软化水洗涤三次。生胶在 130°C 真空干燥 15 小时，由此得到的聚合物的门尼粘度 ML 121°C (1+10) 为 68.9，并具有 14.1 g/10' 的 MFI(220/5)。使用  $^{19}\text{F}$ -NMR 评价聚合物，结果表明其具有 64.3 摩尔% TFE；35.1 摩尔% PMVE 和 0.6 摩尔% BTFE 的化学组成。

#### FVEP-17 (VDF/TFE/PPVE-2) 的合成

25 向装有叶轮搅拌系统的总容积为 47.5 L 的聚合容器中装料 22 L 的去离子水和 252 g 的 30% APFO 溶液。在随后三次操作循环中，容器进行脱气，然后充入氮以保证所有氧已被除去。将容器加热到 70°C 以及搅拌系统设定在 240 rpm。通过 Ultraturrax 搅拌机以 24,000 rpm  
30 搅拌 5 分钟，将 4364 g 的 PPVE-2 和 73.4 g 的 30% APFO 溶液预分散

在 5910 ml 水中。在 1500 bar 压力下在 M-110EH Microfluidizer 处理器 (Microfluidizer 公司) 中进一步将预制乳状液在高剪切条件下进行加压三次。将 2400 g 的微滴大小为 201 nm (根据动态光散射) 的这种预制乳状液装料于反应容器 (余下的这种预制乳状液在聚合过程中被连续进料于反应容器中) 中。向容器中进一步装料 10.5 g 的二甲基醚、197 g 的 VDF 以达到 3.86 bar 的绝对反应压力和加入 192 g 的 TFE 以达到 6.0 bar 的绝对反应压力。通过加入 40 g 溶于水的 APS 引发聚合, 当反应开始时, 通过向气相中以 VDF (kg)/TFE (kg) 为 1.922 的进料比进料 TFE 和 VDF 来保持反应温度为 70°C 和绝对反应压力为 6.0 bar, 余下的 PPVE-2 预制乳状液以 PPVE-2-预制乳状液(kg)/TFE (kg) 为 4.247 的进料比被进料到液相中, 进料 770 kg 的 TFE (77 分钟反应时间) 后, 中止单体进料以及关闭单体阀, 在 10 分钟内, 单体气相进行反应, 容器压力下降到 2.1 bar, 然后将反应器通风并使用 N<sub>2</sub> 洗吹 3 次, 由此获得的 23.52 kg 的固体含量为 18.4% 的聚合物分散体在反应器底部引出, 获得胶乳, 粒子直径为 234 nm (根据动态光散射)。

少量这种分散体通过过夜冷冻凝聚形成生胶, 随后经过解冻和用软化水洗涤三次。生胶在 130°C 真空干燥 15 小时, 使用 <sup>1</sup>H/<sup>19</sup>F 交联-NMR 评价由此得到的聚合物, 表明其具有 20 摩尔% TFE; 60 摩尔% VDF 和 20 摩尔% PPVE-2 的化学组成。

#### 氟化物乙烯基醚聚合物 FVEP-2 和 FVEP-4—FVEP-9 的合成

与 FVEP-17 合成相似, 氟化物乙烯基醚聚合物 FVEP-2 和 FVEP-4—FVEP-9 在装有叶轮搅拌系统且总容积为 7.2 L 的聚合容器中制备。聚合条件以及使用的化学物质在下面表中总结。在所有情况中, 搅拌设定在 320 rpm, 通过使用 24.000 rpm 的 Ultraturrax 搅拌机将 100 g 的 PPVE-2 和 10 g 的 30% 的 APFO 溶液在 550 ml 水中乳化 5 分钟而制备用于预装料的 PPVE-2 预制乳状液。通过将 675 g 的 PPVE-2 和 10 g 的 30% 的 APFO 溶液在 680 ml 水中乳化而制备用于连续进料的 PPVE-2 预制乳状液。在这些情况中, 0.1% 的 KMnO<sub>4</sub> 水溶液用作引发

剂，向反应容器中连续进料  $\text{KMnO}_4$  溶液，其进料数量应使进料在下表给出的聚合时间内完成。

	FVEP-5	FVEP-7	FVEP-6	FVEP-9	FVEP-8	FVEP-2	FVEP-4
水[g]	2000	1500	1400	1800	1800	2700	2700
APFO[g]	10	10	20	10	10	15	15
T[°C]	25	60	40	50	50	70	60
反应压力 [bar]	9.0	6.0	6.0	9.0	9.0	9.0	9.0
引发剂 0.1 % $\text{KMnO}_4$ 溶液	417 ml	-	700 ml	-	-	-	-
引发剂 APS	-	3 g	-	6 g	6 g	3 g	3 g
预装料数量							
TFE[g]	61.4	37.4	40.9	51.8	52.3	15.9	42.6
VDF[g]	88.3	54.2	58.8	74.1	73.2	79.2	61.3
PPVE-1[g]	-	-	-	244.3	248.1	79.6	202
PPVE-2[g]	100	100	100	50	100	-	-
单体连续进料							
TFE[g]	156	156	155	151	80	52.2	160
VDF[g]	299	299	299	290	329	305	308
PPVE-1[g]	-	-	-	402	319	152.2	427
PPVE-2[g]	675	675	675	170	340	-	-
得到的分 散体[g]	4427	4055	4605	4085	4080	3350	3845
固体%	14.3	24.9	21.6	22.1	26.3	17.0	23.0
反应时间 [min]	291	224	354	164	292	84	326
通过 $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ -NMR 确定的化学组成							
TFE[摩尔 %]	23.1	21.5	25.3	19.5	18.2	9.3	20.8
VDF[摩尔 %]	69.3	62.9	63.3	61.8	61.2	81.5	59.5
PPVE-1[摩 尔%]	-	-	-	15.6	13.3	9.1	19.6
PPVE-2[摩 尔%]	4.6	15.6	11.5	3.1	6.9	-	-

## 5 FVEP-10 (VDF/PPVE-2) 的合成

向装有叶轮搅拌系统的总容积为 47.5 L 的聚合容器中装料 14 L 的去离子水。在随后三次操作循环中，容器进行脱气，然后充入氮以

保证所有氧已被除去。将容器加热到 60℃ 以及搅拌系统设定在 240 rpm。搅拌下将 4500 g 的 PPVE-2 和 90 g 的 APFO 预分散在 10.41 L 的水中。将这种预制乳状液在高压均化器 (APV-Gaulin GmbH, Luebeck/德国) 中加压达到 300 bar, 然后使之膨胀通过狭缝, 将这种预制乳状液装料于反应容器中, 进一步向反应容器中装料 96 g VDF 以达到 2.0 bar 绝对反应压力。通过加入 130 ml 的 30% 的 APS 水溶液引发聚合, 当反应开始时, 通过进料 VDF 保持 2.0 bar 的绝对反应压力 3.5 小时。反应温度保持在 60℃, 进料 670 kg 的 VDF 后, 中止单体进料以及关闭 VDF 阀, 然后将反应器通气并用 N<sub>2</sub> 洗吹 3 次。由此得到的 34.2 kg 的聚合物分散 (固体含量为 15.4%) 在反应器底部引出, 通过动态光散射测量, 该聚合物分散体的胶乳粒子直径为 186 nm。根据上述的 FVEP-1 方法完成聚合物分散体。获得高粘度油。<sup>1</sup>H/<sup>19</sup>F 交联-NMR 表明其具有 57 摩尔% VDF 和 43 摩尔% PPVE-2 的化学组成。

#### 15 FVEP-11 (PPVE-2 均聚物) 的制备

使用 Branson 450 超声波仪, 如下面实施例所述使用 4% (0.8 g) 的 APFO 或者 Nafion SE10172 和使用 46.6 g 的水将 20 g 的 PPVE-2 预乳化以给出 30% 的预制乳状液。经脱气和洗吹氮气氛后, 将预制乳状液装料于聚合瓶中并使用 1% 的 APS 在预热 Launderometer 中在 65℃ 聚合 5 小时。作为液体保留在烧瓶底部的未反应 PPVE-2 与上层胶乳分离, 获得含有 13% 固体的半透明胶乳 (99 nm)。

#### FVEP-12 (VDF/HFP/PPVE2) 的合成

根据下面方法制备氟化物乙烯基醚聚合物 FVEP-12:

25 使用 2 阶 Gaulin 15MR 高压均化器在 8800 psi 将 280 g 的去离子水、1 g 的 Nafion SE10172、55.8 g 的 PPVE2 和 1g 的 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 混合物进行均化 3 次, 以得到 PPVE2 的水乳状液。将 168.9 g 的这种乳状液真空装料于 500 ml 的高压釜中, 然后将 0.1 g 丙二酸二甲酯 (DMM) 和 5.5 g APS 溶液 (0.5 g 的 APS 溶解在 5 g 水中)、9.7 g HFP 和 12.4 g VDF 一起压入反应器中, 在 71℃ 反应 16 小时, 获得粒子大小为 151 nm

30



的含有 12%固体的乳白色液体。

#### FVEP-13—FVEP-16 以及 FVEP-20—FVEP-23 的合成

5 根据下面用于合成 FVEP-13 (VDF/HFP/PPVE2: 69.1/18.9/12) 的方法, 使用聚合乳化剂制备氟化物乙烯基醚聚合物 FVEP-13—FVEP-16 以及 FVEP-20—FVEP-23:

10 根据所述的 FVEP12 的合成方法制备含有 140 g 去离子水、0.5  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、0.5 g Nafion SE10172 和 15 g PPVE2 的 PPVE-2 乳状液。将 0.5 g 的 APS 和 0.1 g 的 DMM 溶解在 10 g 去离子水中。将这种混合物加入到均化的 PPVE2 乳化液中然后真空装料于高压反应器中, 反应器进行两次氮气洗吹和抽真空。将约 5 g 的 61/39 重量%的 VDF/HFP 混合物装料于反应器中, 将反应混合物在 30 分钟内加热到 71°C。另外手工将 16 gVDF/HFP 混合物装料于反应器中, 保持反应压力接近 150 psi。保持反应在 71°C另外反应 16 小时。

15

除了使用表 1 所述的单体比率之外, 以相同方法制备 FVEP-14、FVEP-22 和 FVEP-23。使用 KOH 而不是  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  制备 FVEP-22, 使用一碱价磷酸钾而不是  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  制备 FVEP-23。

20

除了使用表 1 所述的单体比率和使用压力调节器加入气体单体之外, 以相同方法制备 FVEP-15 和 FVEP-16。

#### FVEP-20 (VDF/HFP/PPVE2) 的合成

25 首先将 1.5 g Nafion SE10172 和 1.5g 磷酸氢甲 (缓冲剂) 溶解在 480.0 g 去离子水中, 加入 45.0 g 的 PPVE2 并将混合物超声 (Fisher Scientific 550 Sonic Dismembrator) 60 秒钟以形成粗乳状液。使用 Gaulin15MR 在 8800 psi 将这一粗乳状液进一步均化 3 次以形成细乳状液。然后向 312.0 g 的均化乳状液中加入含有 20.0 g 去离子水、1.0 g APS 和 0.2 g 丙二酸二甲基酯的引发剂溶液并使用磁力搅拌器进行混合。  
30 将这一混合物真空装料于 500 mL 的高压反应器中, 然后进行两

次氮气洗吹和抽真空，当完成这些步骤时，将反应器温度加热到 71℃，同时向 100 psi 的反应器中调节装料 61%/39% 的 VDF/HFP 混合物，将总量为 34.2 g 的气体混合物进料于反应器中，在反应温度达到 71℃ 后全部反应时间为 16 小时。得到的胶乳含有 14.8% 的固体，平均粒子大小为 71 nm。

#### FVEP-21 的合成

首先将 2.4 g Nafion SE10172 和 1.2g 一碱价磷酸钾（缓冲剂）溶解在 336.0 g 去离子水中，加入 72.0 g 的 PPVE2 并将混合物超声 60 秒钟以形成粗乳状液。使用 Gaulin 15MR 在 8800 psi 将这一粗乳化液进一步均化 3 次以形成 411.6 g 细乳状液。向 342.5 g 的均化乳状液中加入含有 20.0 g 去离子水、2.0 g APS 和 0.4 g 丙二酸二甲基酯的引发剂溶液。将该混合物真空装料于 500 mL 的高压反应器中，然后进行两次氮气洗吹和抽真空。当完成这些步骤后，控制 61%/39% VDF/HFP 混合物进入反应器中直到其达到 157 psi。此时，停止 VDF/HFP 气体进料，进行反应器搅拌（800rpm）和加热。在反应器保持 71℃ 的 90 分钟后，在 150 psi 控制另外 VDF/HFP 进入反应器。当加入了总量为 68.4 g 的气体（约 1.75 小时）后，将反应器再次在 71℃ 隔离 2.5 小时，得到的胶乳含有少量凝结物，除去凝结物的胶乳具有约 242 nm 的平均大小和约 25% 的固体。

#### 不含有乳化剂的 FVEP-18 和 FVEP-19（VDF/HFPIPPVE2）的合成

不加入乳化剂而制备 FVEP-18 和 FVEP-19。

FVEP-18 的合成：

将 72.0 g 的 PPVE2 加入到 335.5 g 去离子水中并超声 60 秒以形成粗乳状液。使用 Gaulin 15MR 在 8800 psi 将这一粗乳化液进一步均化 3 次以形成平均微滴大小为 247 nm 的乳状液。向 339.6 g 均化乳状液（含有 279.6g 去离子水和 60g PPVE2）中加入含有 20.0 g 去离子水和 1.03 g 过硫酸胺的引发剂溶液，将这种混合物真空装料于 500 mL

的高压反应器中，然后进行两次氮气洗吹和抽真空。当完成这些步骤后，控制 10 g 61%/39%的 VDF/HFP 混合物进入反应器中，此时，停止 VDF/HFP 气体进料，开始反应器搅拌（800 rpm）和加热，在反应器保持 71℃的 60 分钟后，在 150 psi 控制另外 58.4 g 的 VDF/HFP 混合物进入反应器中，当气体进料完成后，再次将反应器保持在 71℃共 2.5 小时。得到的反应混合物含有两相，平均大小为 412 nm（231 nm 中位值）和具有 25.1%固体的胶乳上层相与下面的澄清相（20 g）分离，所述下层相信是未反应的 PPVE2。

#### 10 FVEP-19 的合成

将 1.0 g 磷酸氢钾和 30.0 g 的 PPVE2 加入到 280.0 g 去离子水中然后超声 60 秒以形成粗乳状液。使用 Gaulin 15MR 在 8800 psi 将粗乳状液一步均化 3 次，向 156.0 g 的均化乳状液中加入含有 10.0 g 的去离子水、0.1 g 丙二酸二甲基酯和 0.5 g 过硫酸胺的引发剂溶液。将这一混合物真空装料于 500 mL 高压反应器中，然后进行两次氮气洗吹和抽真空，当完成这些步骤后，将 5 g 的 61%/39%VDF/HFP 混合物压入反应器中，此时，停止 VDF/HFP 气体进料，开始发应器搅拌（255 rpm）和加热（达到 71℃），在反应器达到 71℃的 30 分钟后，在 150 psi 控制另外 13.7 g 的 VDF/HFP 气体进入反应器中，在反应温度达到 71℃后，全部反应时间为 16 小时，反应得到的材料含有两相—平均大小为 82 nm 的胶乳和下面的据信为未反应 PPVE2 单体的澄清相，将其与上层相分离。

#### FVEP-24（PPVE1 均聚物）的合成

25 使用 Branson 450 超声波仪，使用 6 g 的 30%的 APFO 水溶液（3%的 APFO 在 PPVE-1 上）和 132.2 g 的水将 60 g 的 PPVE-1 进行预乳化并同时使用冰浴以给出 30%的预制乳状液。将预制乳状液装料于聚合瓶中和在加入 6 g 的 10%的 APS 溶液（1%APS 在 PPVE-1 上）后在预加热 Launderometer 中在 70℃聚合 4 小时。作为液体残留在烧瓶底部的未反应 PPVE-1 与上层胶乳分离，获得含有 4%固体的乳胶乳。

### C-FC1 (VDF/TFE/HFP) 的合成

向装有叶轮搅拌系统的总容积为 186.1 L 的聚合容器中装料 114.6 g 去离子水、374 g 磷酸氢钾 ( $K_2HPO_4$ )、83 g 丙二酸二乙基酯 (DEM) 和 262 g 10% FCK 含氟表面活性剂溶液。在随后三次操作循环中，容器进行脱气和随后充入氮以保证所有氧被除去。然后将容器加热到 71 °C 并将搅拌系统设定在 210 rpm。向容器中进一步装料 2245 g HFP、712 g VDF 和 712 g TFE 达到 10.0 bar 绝对反应压力。通过加入 90 g 溶解于水的 APS 来引发聚合，当反应开始后，通过向气相中以 TFE (kg)/VDF (kg) 为 0.671 和 HFP (kg)/VDF (kg) 为 1.118 的进料比进料 TFE、VDF 和 HFP 以保持绝对反应压力为 10.0 bar。当进料 14.86 kg VDF (245 分钟反应时间) 后，中止单体进料并关闭单体阀，然后容器进行通气和使用  $N_2$  进行三次洗吹，由此得到的 156.1 g 的固体含量为 26.6% 的聚合物分散体在反应器底部引出。

15

少量这种分散体通过过夜冷冻凝聚形成生胶，随后经过解冻和用软化水洗涤三次。生胶在 130 °C 真空干燥 15 小时，使用  $^1H/^{19}F$  交联-NMR 评价由此得到的聚合物，表明其具有 52.4 摩尔%VDF；22.5 摩尔%TFE 和 25 摩尔%HFP 的化学组成。

20

### C-FC2 的合成

向装有叶轮搅拌系统的总容积为 47.5 L 的聚合容器中装料 29 L 去离子水、71 g 磷酸氢甲 ( $K_2HPO_4$ )、6.4 g 丙二酸二乙基酯 (DEM) 和 102 g 10% FCK 溶液。在随后三次操作循环中，容器进行脱气和随后充入氮以保证所有氧被除去。然后将容器加热到 71 °C 并将搅拌系统设定在 240 rpm。向容器中进一步装料 HFP 以达到 7.08 ba 以及装料 VDF 以达到 12.0 bar 绝对反应压力。通过加入 64 g 的溶解于水的过氧焦硫酸钾 (KPS) 来引发聚合，当反应开始后，通过向气相中以 VDF (kg)/TFE (kg) 为 0.640 的的进料比进料 VDF 和 HFP 以保持反应温度为 71 °C 和反应压力为 12.0 bar。当进料 7.51 kg HFP (312 分钟反应时间) 后，

30

中止单体进料并关闭单体阀，然后容器进行通气和使用 N<sub>2</sub> 进行三次洗吹，由此得到的 41.1 kg 的固体含量为 29.4% 的聚合物分散体在反应器底部引出。

- 5 少量这种分散体通过过夜冷冻凝聚形成生胶，随后经过解冻和用软化水洗涤三次。生胶在 130℃ 真空干燥 15 小时，使用 <sup>1</sup>H/<sup>19</sup>F 交联-NMR 评价由此得到的聚合物，表明其具有 60 摩尔%VDF 和 40 摩尔%HFP 的化学组成。该聚合物表现门尼粘度 (ML 1+10@121℃) 为 53 和 MEK 为 54 ml/g 的溶液粘度。

10

## 2. 氟化物乙烯基醚聚合物的分级分离

通过分级分离来评价氟化物乙烯基醚聚合物的组成，因此，通过干冰冷冻试样，水经解冻并从破裂乳状液中被轻轻倒出。将试样在 70℃ 真空干燥 48 小时，直到获得恒定重量。将固体以 5wt% 分散在丙酮中，分散体以 2000 rpm 离心 40 分钟，这样使得可溶层与不可溶材料的不连续层分离，除去丙酮可溶上层（称作“可溶”）并置于预称重容器内。除去下层（称作“不溶”）并置于预称重容器内。有时，在容器底部残留有第三层（称作“底层”）。通过 <sup>1</sup>H/<sup>19</sup>F-NMR 确定不同层的组成。摩尔百分比如下表所示。

20

试样	重量份数 %	摩尔%			
		VDF	TFE	PPVE-1	PPVE-2
FVEP-7 (可溶)	83	64	21.9	/	14.1
FVEP-7 (不溶)	3	43.2	10.7	/	46.1
FVEP-9 (可溶)	44	62.5	21.8	12.7	3.0
FVEP-9 (不溶)	23	60.2	14.3	22.8	2.7
FVEP-9 (底层)	21	37.9	5.5	49.3	7.3

注：所有部分可溶于六氟间二甲苯中。

## 3. 氟化物乙烯基醚聚合物的应用

25 氟化物乙烯基醚聚合物可以作为水乳状液或者以其它形式施用到基材上，氟化物乙烯基醚聚合物可以无需溶剂而施用。

#### a.阴离子水乳状液

氟化物乙烯基醚聚合物可以如上制备的阴离子水乳状液的形式被施用。

5

#### b.阳离子水乳状液

在另外的方法中，制备聚合物后得到的氟化物乙烯基醚聚合物分散体首先使用  $MgCl$  进行凝结或者冻干。在第二步骤中，将固体溶解在或者分散在有机溶剂乳乙酸乙酯或者 MEK 中，使用下面方法得到阳离子乳状液：向氟化物乙烯基醚聚合物在如乙酸乙酯的溶剂的 60 g 溶液中加入乳化剂水溶液（种类和数量在实施例给出）。将混合物加热到  $65^{\circ}C$  并加入 96 g 的去离子水，预热到  $65^{\circ}C$  并同时搅拌。然后通过浸入超声探针（Branson 450-D 超声波仪）将由此形成的预制乳液乳化 6 分钟（ $50-60^{\circ}C$ ，运行 10''-停止 5'' 周期）。在  $55^{\circ}C$  使用旋转蒸发仪和真空水泵蒸去溶剂如乙酸乙酯。获得含有约 20% 固体的稳定乳白色乳状液。

10

15

#### c.溶剂混合物

为了获得氟化物乙烯基醚聚合物在溶剂中的处理溶液，得到的含氟聚合物分散体使用  $MgCl$  进行凝结或者冻干，并且在第二步中，将固体溶解或者分散在有机溶剂如乙酸乙酯或者 MEK 中。

20

### 4. 烃类补充剂的合成

表 2 给出的几种烃类补充剂根据其结构不同按照各种方法合成：

25

#### A. 封端异氰酸酯的合成

##### a 可自乳化封端异氰酸酯补充剂-1

向装有回流冷凝器、聚四氟乙烯叶片机械搅拌器、温度计、氮气入口和真空出口的反应烧瓶中装料 132 g Mondur MR Light、155 g 乙酸乙酯和 23 g MPEG 750。加入 400 mg DBTDL 并将混合物加热回流

30

保持反应 1.5 小时。加入 65 g 溶解在 56 g 乙酸乙酯的 2-BO 并将反应混合物加热回流 1 小时然后冷却并保存在玻璃广口瓶中。

#### b.PAPI/甘油单硬脂酸酯/2-BO (补充剂-2)

5 向装有回流冷凝器、聚四氟乙烯叶片机械搅拌器、温度计、氮气入口和真空出口的反应烧瓶中装料 60.75 g PAPI、35.8 g 甘油单硬脂酸酯和 177.5 g 乙酸乙酯。加入两滴 DBTDL 后，在 70°C 搅拌混合物 7 小时，在第二步中，加入 21.75 g 2-BO 并在 50°C 继续反应直到 FTIR 分析表明所有异氰酸酯已经发生反应。获得澄清琥珀色溶液。

10

#### c.PAPI/EO800/2-BO (补充剂-3)

根据以下方法制备芳香封端异氰酸酯补充剂-3:

15 向装有回流冷凝器、聚四氟乙烯叶片机械搅拌器、温度计、氮气入口和真空出口的反应烧瓶中装料 36.72 g PAPI、2.4 g EO800 和乙酸乙酯 (60%)。搅拌混合物直到反应物溶解。加入 25.58 g 2-BO 和 2 滴 DBTDL 并在 75°C 搅拌混合物 4.5 小时，经过 FTIR 分析表明所有异氰酸酯发生反应。

#### d.Desmodur N-100/EO750/2BO (补充剂-7)

20 向装有回流冷凝器、机械搅拌器、热电偶和氮气入口的反应烧瓶中装料 95.5 g Desmodur™ N-100、250 g 乙酸乙酯和 125 g MPEG 750。加入 0.25 g DBTDL 并将得到的混合物加热到 75°C 并搅拌过夜。然后将混合物冷却到室温，搅拌下逐滴加入 29.1 g 2-BO。再次将混合物加热到 75°C 并搅拌过夜。慢慢加入 750 g 的去离子水，在加入过程中保持温度为 65-75°C，使用 CPX 600 型号的超声均化器 (购自 IL, Vernon Hills 的 Cole-Parmer 仪器公司) 将得到的混合物均化 5 分钟，减压蒸馏除去乙酸乙酯，得到混浊的溶液。

25

#### B. 芳香聚碳二亚胺 MDI/Isofol 18T (补充剂-4) 的合成

30 根据 US 5,817,249 给出的通用方法制备芳香聚碳二亚胺补充剂-

4.

向装有回流冷凝器、聚四氟乙烯叶片机械搅拌器、温度计、氮气入口和真空出口的反应烧瓶中装料 85.8 g Isofol 18T 和 297.45 g MIBK (干燥)。加入 112.5 g MDI 和 0.025 g DBTDL。反应混合物在约 95 °C 搅拌过夜。在第二步中, 加入 2.25 g 苧烯苯基氧化膦 (CPPO) 催化剂 (是 MDI 数量的 2%), 反应在 110 °C 进行 8 小时而完成。得到琥珀色溶液。

10 C. 脂族聚碳二亚胺 IPDI/ODI (补充剂-5) 的合成

根据以下方法制备脂族聚碳二亚胺补充剂-5:

向装有温度计、氮气流、回流冷凝器、机械搅拌器和加热套的 250 mL 的三颈烧瓶中装料 0.2 摩尔的 IPDI、0.1 摩尔的 ODI 和苧烯苯基氧化膦 (CPPO) 催化剂 (为 IPDI 的 2%)。将反应混合物逐渐加热到 160 °C, 在 160 反应 20 小时, FTIR 分析表明所有异氰酸酯基团已反应。得到微混浊褐色粘性混合物, 通过滴加漏斗加入 74 g 乙酸乙酯, 同时冷却混合物, 另外加入 37 g 乙酸乙酯以得到含有 40% 固体的溶液。

20 D. 聚丙烯酸甲酯 (补充剂-6) 的合成

向装有回流冷凝器、聚四氟乙烯叶片机械搅拌器、温度计、氮气入口和真空出口的 500 mL 反应烧瓶中装料 2 g 十二烷基苯磺酸钠在 200 g 水中的溶液。加入 100 g 丙烯酸甲酯并同时搅拌, 加入溶解在 10 g 水中的 0.2 g 过硫酸钾和 0.2 g 碳酸氢钠, 在氮气流下将反应混合物加热到 60 °C, 反应温度在 60 °C 保持 8 小时, 得到含有 32% 固体的乳状液。



表 2: 补充剂组成

补充剂	类型	组成	摩尔比率	固体%
补充剂-1	A	Mondur MR light/MPEG750/2-BO	1/0.1/2.9	50
补充剂-2	A	PAPI/甘油单硬脂酸酯/2-BO	3/2/5	40
补充剂-3	A	PAPI/EO800/2-BO	1/0.03/2.94	30
补充剂-4	B	MDI/Isofol 18T	3/2	40
补充剂-5	C	IPDI/ODI	2/1	40
补充剂-6	D	PMA		32
补充剂-7	A	Desmodur N-100/EO750/2BO	1/1/2	30

## 5. 用于补充剂乳化的通用方法

### 补充剂-1 的乳化

- 5 在搅拌下向不锈钢烧杯中 577 g 去离子水中加入 200 g 补充剂-1 乙酸乙酯溶液，将该装置装配 Branson 超声波仪，超声 15 分钟。

在 60-65℃使用真空水泵和旋转蒸发仪蒸馏除去乙酸乙酯。乳状液通过粗纱布过滤，在干燥损失 14.1wt%测量出最后固体。

10

### 补充剂-2—补充剂-5 的乳化

根据以下通用方法乳化如上制备的补充剂：

- 15 将 60 g 的补充剂溶液（24 g 固体）加热到 65℃，加入到预热为 65℃的 1.2 g Ethoquad 18/25 和 58.8 g 去离子水的水溶液中并同时搅拌。然后通过浸入超声探针（Branson 450-D 超声波仪）将由此得到的预制乳状液乳化 2 分钟（在 50-60℃，超声 10''-停止 5''周期）。在 55℃使用真空水泵和旋转蒸发仪蒸馏除去乙酸乙酯。获得稳定的含有约 30%固体的乳白色乳状液。

20

## 6. 性能结果

### 实施例 1-4

在实施例 1-4 中，使用 PPVE-2（FVEP-11）均聚物处理表 3 所示的不同基材以得到 1% SOF FVEP。处理后，织物在 160℃干燥 1.5 分钟，检验已处理基材的拒油性和拒水性。结果总结于表 3。

表 3: 用 FVEP-11 处理的基材

实施例编号	基材	OR	WR	SR
1	PES/CO (2681.4)	5	1	60
2	PA $\mu$ (7819.4)	6	1	70
3	Co (1511.1)	5	W	0
4	PES $\mu$ (6145.3)	3	1	80

结果表明当使用 PPVE-2 均聚物处理织物时可制造具有极高拒油性的织物。

#### 实施例 5-113 和比较实施例 C-1 和 C-2

在实施例 5-13 中, 将表 4 给出的氟化物乙烯基醚聚合物的阴离子乳状液施用到 100% 绵 US 上以得到 1% SOF FVEP。处理之后的织物在室温干燥(空气干燥)或者在 150°C 干燥并固化 10 分钟(150°C 固化)。分别使用比较氟化物聚合物 C-FC1 和 C-FC2 制造比较实施例 C-1 和 C-2。检验已处理基材的拒油性和拒水性。结果在表 4 给出。

表 4: 使用全氟乙烯基醚共聚物处理的棉的性能

实施例编号	FVEP	空气干燥		150°C 固化	
		OR	SR	OR	SR
5	FVEP-1	0	0	0	80
6	FVEP-2	0	0	0	90
7	FVEP-3	0	0	1	85
8	FVEP-4	1	50	1	80
9	FVEP-5	2	0	3	85
10	FVEP-6	4	50	4	80
11	FVEP-7	5	60	5	70
12	FVEP-8	4	70	5	95
13	FVEP-9	3	50	5	95
C-1	C-FC1	0	0	0	0
C-2	C-FC2	0	0	0	0

从表 4 可以看出, 已处理基材在多数情况中甚至无需高温固化而具有良好的拒油性和/或拒水性。

实施例 14-22 和比较实施例 C-3 和 C-4

在实施例 14-22 和比较实施例 C-1 和 C-4 中在尼龙 (US) 基材上重复相同类型的实验。拒油性和拒水性结果在表 5 中给出。

5

表 5: 用全氟乙烯基醚聚合物处理的尼龙性能

实施例编号	FVEPOR	空气干燥		120°C 固化	
		OR	SR	OR	SR
14	FVEP-1	0	50	0	50
15	FVEP-2	0	60	0	75
16	FVEP-3	0	60	0	70
17	FVEP-4	0	70	1	70
18	FVEP-5	0	50	1	70
19	FVEP-6	0	70	3	75
20	FVEP-7	0	50	5.5	80
21	FVEP-8	1	50	5	95
22	FVEP-9	0	50	4	80
C-3	C-FC1	0	60	0	70
C-4	C-FC2	0	70	0	50

这一实验结果表明在聚酰胺基材上可获得良好拒水性。为了得到良好的拒油性也可优选进行热固化。

10

实施例 23-28

在实施例 23-28 中, 使用 MEK 中的全氟乙烯基醚共聚物 FVEP-7 和 FVEP-9 处理 PES/CO、PA $\mu$  和绵织物以给出 1 % SOF。织物在处理之后在室温干燥 (空气干燥) 或者在 160°C 干燥并固化 1.5 分钟。检验已处理织物的拒油性和拒水性。结果在表 6 给出。

15

表 6: 使用氟化物乙烯基醚聚合物处理的 PES/CO、PA $\mu$  和棉的性能结果

实施例编号	FVEP	空气干燥			160℃固化		
		OR	WR	SR	OR	WR	SR
PES/CO (2681.4)							
23	FVEP-7	4	2	60W	4	1	65
24	FVEP-9	2	2	50	1	2	65
PA $\mu$ (7919.4)							
25	FVEP-7	3	3	70	5	5	70
26	FVEP-9	2	2	60	1	2	70
棉 (1511.1)							
27	FVEP-7	3	1	50W	4	1	60W
28	FVEP-9	2	2	60W	1	1	0

5 结果表明在多数情况中，无需高温固化可获得具有高拒水性和拒油性的已处理基材。

#### 实施例 29-32

10 在实施例 29-31 中，使用氟化物乙烯基聚合物 FVEP-9 阴离子乳状液处理 100% 绵织物和 PA $\mu$  以给出 1% SOF。通过使用 FVEP-9 (1% SOF) 和补充剂-5 (0.4% SOF) 的混合物处理相同基材而制备实施例 30 和实施例 32。织物在处理后的 160℃ 干燥和固化 1.5 分钟，检验初始以及经 5 次家用洗涤之后的已处理织物的拒油性和拒水性，结果在表 7 中给出。

15 表 7: 使用 FVEP-9 和补充剂处理的棉和 PA $\mu$  的性能结果

实施例编号	FVEP	初始		5HL	
		OR	SR	OR	SR
棉 (1511.1)					
29	FVEP-9	4	50	0	0
30	FVEP-9+补充剂-5	4	90	2	60
PA $\mu$ (7819.4)					
31	FVEP-9	4.5	85	0	0
32	FVEP-9+补充剂-5	4.5	100	2	75

从这些结果可看出，当使用氟化物乙烯基醚聚合物和脂族聚碳二亚胺补充剂的混合物处理基材时可增加拒油性和拒水性。正如经 5HL 之后高拒油性和拒水性所表明的，尤其可增加处理的耐久性。

### 5 实施例 33-38

在实施例 35-38 中，评价了氟化物乙烯基醚聚合物阴离子乳状液及其与补充剂-1 的混合物。使用表 8 所示的氟化物化合物（1% SOF）或者使用 FVEP（1%）和补充剂（1%）的混合物处理 100% 绵织物。织物在处理后的室温干燥和在 150℃ 固化 10 分钟，检验初始和经家用洗涤后已处理织物的拒油性和拒水性，结果在表 8 中给出。

表 8：使用氟化物乙烯基醚聚合物和补充剂-1 处理的棉织物的性能

实施例 编号	1% FVEP	%SOF 补 充剂-1	初始		5HL		15HL	
			OR	SR	OR	SR	OR	SR
33	FVEP-7	0	5	75	0	0	0	0
34	FVEP-7	1	5	75	5	70	5	70
35	FVEP-8	0	5	50	0	0	0	0
36	FVEP-8	1	3.5	70	3.5	60	2	60
37	FVEP-9	0	5	85	0	0	0	0
38	FVEP-9	1	5	85	4	70	2.5	70

15 尽管对于所有已处理试样而言，可以得到初始高拒油性和拒水性，通过使用氟化物乙烯基醚聚合物和封端异氰酸酯补充剂的混合物可增加处理耐久性。

### 20 实施例 39-66

在实施例 39-66 中，使用氟化物乙烯基醚聚合物 FVEP-10 的阴离子乳状液与补充剂结合来处理不同基材，给出 1% SOF FVEP-10 和 0.4% SOF 补充剂。织物在处理后的 160℃ 干燥 1.5 分钟并检验拒油性和拒水性，结果在表 9-12 给出。

表 9: 使用 1% SOF FVEP-10 和 0.4% SOF 的各种补充剂处理的棉织物 (1511.1) 的性能

实施例编号	补充剂	OR	WR	SR
39	-	3	0	0
40	Hydrophobol™ XAN	3.5	1.5	70
41	Tubicoat™ ICB	3	1.5	70
42	补充剂-2	3	1	70
43	补充剂-3	3	3	80
44	补充剂-4	3	1	70
45	补充剂-5	3	2	50

5 表 10: 使用 1% SOF FVEP-10 和 0.4% SOF 的各种补充剂处理的 PES/棉织物 (2861.4) 的性能

实施例编号	补充剂	OR	WR	SR
46	-	3	0	0
47	Hydrophobol™ XAN	4	1.5	50w
48	Tubicoat™ ICB	4	1.5	50w
49	补充剂-2	3	1	70
50	补充剂-3	3	2	80
51	补充剂-4	3	2	70
52	补充剂-5	3	2	50

表 11: 使用 1% SOF FVEP-10 和 0.4% SOF 的各种补充剂处理的 PA<sub>μ</sub> 织物 (7819.4) 的性能

实施例编号	补充剂	OR	WR	SR
53	-	3	0	50
54	Hydrophobol™ XAN	3.5	2.5	70
55	Tubicoat™ ICB	3.5	1.5	70
56	补充剂-2	3.5	2	70
57	补充剂-3	3	2	75
58	补充剂-4	3.5	2.5	75
59	补充剂-5	2.5	2.5	70

表 12: 使用 1% SOF FVEP-11 和 0.4% SOF 的各种补充剂处理的 PES  $\mu$  织物 (6145.3.4) 的性能

实施例编号	补充剂	OR	WR	SR
60	-	1.5	1	70
61	Hydrophobol™ XAN	2	1	75
62	Tubicoat™ ICB	2.5	1	70
63	补充剂-2	2.5	1	70
64	补充剂-3	2	1	75
65	补充剂-4	1.5	2	80
66	补充剂-5	2	2	80

结果表明通过使用氟化物乙烯基醚聚合物和补充剂的混合物可增加拒油性和拒水性。

#### 实施例 67

在实施例 67 中, 使用 FVEP-9 阴离子乳状液重复相同类型的实验。使用为增加浴稳定性而加入 2.5% Ethoquad™ 18/25 的氟化物乙烯基醚 FVEP-9 和 Hydrophobol XAN 的混合物处理绵和聚酰胺微纤维。施用该处理以给出 1% SOF FVEP-9 和 0.4% SOF Hydrophobol XAN。织物在处理后的 160°C 干燥 1.5 分钟并检验拒油性和拒水性。结果总结在表 13 中。

表 13: 使用 FVEP-9 和 Hydrophobol™ XAN 混合物处理的棉和 PA  $\mu$  织物

实施例编号	棉			PA $\mu$		
	OR	WR	SR	OR	WR	SR
67	2	3	85	3.5	3.5	80

#### 实施例 68

在实施例 68 中, 使用 MgCl 凝结 FVEP-7 的阴离子乳状液。根据通用方法, 将固体溶解在乙酸乙酯中并使用 3% 的 Arquad 12-50 溶液进行后乳化。

使用乳状液处理绵（US）和聚酰胺（US）织物。检验已处理织物在空气干燥后以及在 150℃干燥并固化 10 分钟后的拒油性。结果在表 14 给出。

5

表 14：使用 FVEP-7 处理的棉和 PA<sub>μ</sub> 织物

实施例编号	拒油性棉（US）		拒油性 PA <sub>μ</sub> 织物（US）	
	空气干燥	150℃固化	空气干燥	150℃固化
68	2	2	2	2

表中结果表明使用阳离子乳状液也可得到良好的拒油性。另外，无需处理后的热固化可观察到高拒油性。

10

实施例 69-72

在实施例 69-72 中，使用如表 15 给出的氟化物乙烯基醚聚合物处理 100%绵织物（US）以给出 1 % SOF FVEP。织物在处理后的 150℃干燥和固化 10 分钟。检验初始和经 5 次家用洗涤后已处理织物的拒油性和拒水性。结果在表 15 给出。

15

表 15：使用氟化物乙烯基醚聚合物处理的棉织物

实施例编号	1%SO FVEP	初始		5HL	
		OR	SR	OR	SR
69	FVEP-13	4	70	4	0
70	FVEP-14	4	70	3	0
71	FVEP-15	4	60	4	0
72	FVEP-16	4	70	3	0

结果表明已处理基材不仅在初始时具有高拒油性，而且经过重复家用洗涤后仍具有高拒油性，表明获得高耐久处理。

20

实施例 73-80

在实施例 73-80 中，使用表 16 给出的氟化物乙烯基醚聚合物和补充剂-1 的混合物处理 100%绵织物以给出 0.875% SOF FVEP 以及在



表 16 给出的%SO<sub>F</sub> 补充剂-1。织物在处理和在 150℃干燥和固化 10 分钟，检验初始和经数次家用洗涤之后已处理织物的拒油性和拒水性。结果在表 16 给出。

5

表 16: 使用氟化物乙烯基醚聚合物和补充剂处理的 100%棉织物

实施例 编号	FVEP	%SO <sub>F</sub> 补 充剂-1	初始		5HL		20HL	
			OR	SR	OR	SR	OR	SR
73	FVEP-13	0.25	4	75	4	75	3	50
74	FVEP-13	0.875	4	75	4	75	3	50
75	FVEP-14	0.25	4	75	4	70	3	60
76	FVEP-14	0.875	4	75	4	70	3	60
77	FVEP-15	0.25	4	75	4	75	3	50
78	FVEP-15	0.875	4	75	4	75	3	50
79	FVEP-16	0.25	4	75	3	75	2	50
80	FVEP-16	0.875	3	75	3	75	2	50

表中结果表明使用氟化物乙烯基醚聚合物和封端异氰酸酯补充剂的混合物可制造极高耐久性的拒油性和拒水性处理。拒油性和拒水性甚至在 20 次家用洗涤后仍然极高。

10

### 实施例 81-83

在实施例 81-83 中，单独使用 1% SO<sub>F</sub> 的 FVEP-17 或者与补充剂-6 结合使用处理绵织物 (US) 以给出表 17 所示的 SO<sub>F</sub>。织物在处理和在 150℃干燥和固化 10 分钟，检验初始和经家用洗涤后已处理织物的拒油性和拒水性。结果在表 17 给出。

15

表 17: 使用氟化物乙烯基醚聚合物和补充剂处理的 100%棉织物

实施 例编 号	%SO <sub>F</sub> 补充剂-6	初始		5HL		10HL	15HL
		OR	SR	OR	SR	OR	OR
81	0	4	70	0	0		
82	0.5	4	70	3	0	2	2
83	1	4	70	2.5	0	2	2

数据表明通过使用氟化物乙烯基醚聚合物和聚丙烯酸甲酯的混合物可增加拒油性方面的处理耐久性。拒油性甚至在重复洗涤后仍保持很高。

#### 5 实施例 84

在实施例 84 中，将氟化物乙烯基醚聚合物 FVEP-6 阴离子乳状液铺垫施用到聚丙烯 SMS 无纺布物上以给出 1% SOF。将 1%醇（如正丁醇）加入到乳状液中并使用高速搅拌器进行混合以促进低表面能聚丙烯织物的润湿。处理后，将湿无纺布物置于温度设定为  $127 \pm 3^\circ\text{C}$  的 46 cm×51 cm 页片干燥器（购自 NY, Watertown 的 Williams 器械公司）中并且织物正面向下（即，正面与金属接触和反面与帆布接触）进行干燥/固化 2.5 分钟，然后将织物翻过来，反面在相同温度固化 0.5 分钟。已处理无纺布物给出拒油性为 1。

15 这表明通过使用氟化物乙烯基醚聚合物处理可赋予通常亲油的聚丙烯 SMS 无纺布物以拒油性。

#### 实施例 85-88

20 在实施例 85-88 中，将表 18 所示的氟化物乙烯基醚聚合物的阴离子乳状液浸轧施用到纤维素/聚酯无纺布物上以给出 0.5-1.0% SOF FVEP。湿无纺布物在处理后将每个织物置于温度设定为  $127 \pm 3^\circ\text{C}$  的 46 cm×51 cm 的 Williams 页片干燥器中并且织物正面朝下（即，正面与金属接触和反面与帆布接触）进行干燥/固化 2.5 分钟，然后将织物翻过来，反面在相同温度固化 0.5 分钟。然后检验已处理无纺布物的拒油性和拒水性。结果在表 18 给出。

表 18: 使用氟化物乙烯基醚聚合物处理的纤维素/聚酯无纺布物的性能

实施例编号	FVEP	%SOF	OR	WR
85	FVEP-5	0.66	5	5
86	FVEP-6	0.66	5	4
87	FVEP-7	0.5	5	0
88	FVEP-7	1.0	6	0

5 结果表明使用所有被检验氟化物乙烯基醚聚合物可得到极高的拒油性（至少为 5），而拒水性取决于被检验的具体聚合物。

#### 实施例 89-92

10 在实施例 89-92 中，单独使用 FVEP-11 的六氟间二甲苯溶液（使用 Nafion SE10172 乳化剂制备）或者与 THV-220 联合使用处理绵织物（US）和尼龙织物以给出表 19 所示的 %SOF。织物在处理后的 150 °C 干燥和固化 10 分钟，检验已处理织物的拒油性和拒水性。结果在表 19 给出。

15 表 19: 使用氟化物乙烯基醚聚合物和 THV-220 混合物处理的棉和尼龙织物

实施例编号	%SOF FVEP-11	%SOF THV-220	初始 油		初始 SR	
			棉	尼龙	棉	尼龙
89	0.1	0	2	2	0	70
90	0.1	0.9	4	4	50	70
91	0.2	0	4	4	0	75
92	0.2	0.8	5	5	50	75

20 表 19 中结果表明如果使用氟化物乙烯基醚聚合物与不含有通式 (I) 重复单元的含氟聚合物的混合物，赋予显著增强的拒油性和拒水性。这种含氟聚合物当单独使用时，如上面比较实施例 C-1—C-4 所示，不对纤维基材提供拒油性和/或拒水性。因此，令人惊讶地注意到其与本发明的含氟聚合物联合使用时，它们能增强纤维基材的拒斥性质。

实施例 93-94

在实施例 93-94 中，单独使用 FVEP-11 水乳状液（使用 Nafion SE10172 乳化剂制备）或者与 THV-220 联合使用处理绵织物以给出如表 20 所示的 %SOF。织物在处理后的 150℃干燥和固化 10 分钟，检验已处理织物的拒油性和拒水性。结果在表 20 给出。

表 20：使用氟化物乙烯基聚合物和 THV-220 混合物处理的绵织物

实施例编号	%SOF FVEP-11	%SOF THV-220	初始 油		初始 SR	
			棉 US	棉 US-3	棉 US	棉 US-3
93	0.1	0	2.5	2	0	0
94	0.1	0.4	5	5	50	75
93	0.2	0	4	5	0	50
94	0.2	0.8	6	6	50	70

表 20 结果表明对于以水为基础的应用而言，如果使用本发明的含氟聚合物与不含有通式 (I) 重复单元的含氟聚合物的混合物处理绵织物时，可注意到拒油性和拒水性的增强。

实施例 95-108

在实施例 95-108 中如表 21 和 22 所示，使用氟化物乙烯基醚聚合物处理 65/35 PES/CO-2 和 100%绵 US-2 织物以给出 0.6 % SOF 聚合物。织物在处理后的 150℃干燥和固化 10 分钟。检验初始和经 5 次家用洗涤后已处理织物的拒油性和染渍脱除性。65/35 PES/CO-2 织物结果在表 21 给出。100%绵 US-2 织物结果在表 22 给出。

表 21: 使用氟化物乙烯基醚聚合物处理的 65/35 PES/CO-2 织物最初和 5 次洗涤后的染渍脱除性

实施例编号	FVEP	初始			5 次洗涤		
		OR	染剂 K	染剂 E	OR	染剂 K	染剂 E
95	FVEP-6	3	7.5	7	2	7	7.5
96	FVEP-8	5	7.5	7.5	0	7	7.5
97	FVEP-9	5	7.5	7	0	6.5	6.5
98	FVEP-7(阳离子)	1	7.5	7.5	0.5	7.5	7
99	FVEP-12	4	7	6.5	1	7.5	7.5
100	FVEP-13	4	7	6.5	3	7.5	7
101	FVEP-14	4	7.5	7	3	7	7
102	FVEP-15	5	7	7.5	4	7	6.5
103	FVEP-16	4	7.5	7	3	6.5	6
104	FVEP-18	4	7.5	7	1	7	7
105	FVEP-19	4.5	7.5	7	4	7	6.5

表 22: 使用氟化物乙烯基醚聚合物处理的 100%棉 US-2 织物最初和 5 次洗涤后的染渍脱除性

5

实施例编号	FVEP	初始			5 次洗涤		
		OR	染剂 K	染剂 E	OR	染剂 K	染剂 E
106	FVEP-20	3	8	7	1	6	6.5
107	FVEP-21	3	7	6.5	0	6.5	7
108	FVEP-22	4	7.5	8	1	6.5	6.5

表 21 和 22 结果表明通过应用氟化物乙烯基醚聚合物可达到极好的拒油性和染渍脱除性处理。性能经 5 次家用洗涤后仍然存在。

#### 10 实施例 109-112

在实施例 109 和 111 中 (如表 23 所示), 使用各种氟化物乙烯基醚聚合物处理 65/35 PES/CO-2 织物试样以给出 0.6% SOF。在实施例 110 和 112 中 (也如表 23 所示), 除了 1.5% SOF 补充剂-7 与 0.6% SOF FVEP 一同被施用到每个织物试样上之外, 进行相同的处理方法。所有上述处理组合物另外含有: 10wt% 的乙二醛-类型的长压树脂 (Permafresh™ ULF, 购自 SC, Chester 的 Omnova Solutions,) 以给出 1.6% SOF; 2.5% 缓冲镁盐催化剂 (Freecat™ MX, 购自 OH, Cleveland

15

5 的 B. F. Goodrich)以给出 0.4% SOF;0.1%非离子表面活性剂(Pat-Wet™ LF-55, 购自 SC, Greenville 的 Yorkshire Pat-Chem 有限公司)以给出 0.05% SOF 和 0.01-0.05%的 Ethoquad™ 18/25 以给出 0.006-0.03% SOF。织物样品在处理后再在 150℃干燥和固化 10 分钟。检验初始和经 20 次家用洗涤后已处理织物的拒油性和染渍脱除性。结果在表 23 给出。

表 23: 使用氟化物乙烯基聚合物和补充剂的混合物处理的 65/35 PES-CO-2 织物最初和经 10 次和 20 次洗涤后的染渍脱除性和拒油性

实施例 编号	FVEP	补充剂-7 (Y/N)	初始			10HL	20HL		
			OR	染剂 K	染剂 E	OR	OR	染剂 K	染剂 E
109	FVEP-7	N	6	6.5	7	1	0	6	6
110	FVEP-7	Y	6	7.5	8	1	0	7.5	7.5
111	FVEP-23	N	4	6.5	6	1	0	6	6
112	FVEP-23	Y	4	7.5	8	2	1	7.5	7.5

10

表 23 结果表明使用氟化物乙烯基醚组合物处理的织物具有良好的染渍脱除性和/或拒油性。向氟化物组合物中加入含有封端异氰酸酯补充剂的聚氧乙烯可进一步增加染渍脱除性和/或拒油性。所有这些性能甚至在经 20 次家用洗涤后仍然持续存在。

15

#### 实施例 115-126

20 在实施例 115-126 中, 使用表 24-26 给定浓度下的氟化物乙烯基醚聚合物 FVEP-18 和 FVEP-19 处理不同基材。织物在处理后进行干燥(空气干燥)或者在 150℃进行干燥或者固化 10 分钟(初始)。检验已处理织物初始和经 5 次家用洗涤后的拒油性和拒水性。100%绵 US 织物结果在表 24 给出, 100%绵 US-3 织物结果在表 25 给出以及尼龙 US 结果在表 26 给出。

表 24: 使用氟化物乙烯基醚聚合物处理的 100%棉 US 最初和 5 次洗涤之后的拒油性和拒水性

实施例编号	SOF FVEP	空气干燥		初始		5HL	
		OR	SR	OR	SR	OR	SR
115	0.5%FVEP-18	2	0	1	0	0	0
116	1%FVEP-18	2	0	4	75	2	0
117	0.5%FVEP-19	3	0	3	70	2	0
118	1%FVEP-19	4	50	4	70	4	0

5 表 25: 使用氟化物乙烯基醚聚合物处理的 100%棉 US-3 最初和 5 次洗涤之后的拒油性和拒水性

实施例编号	SOF FVEP	空气干燥		初始		5HL	
		OR	SR	OR	SR	OR	SR
119	0.5%FVEP-18	2	50	1	70	0	0
120	1%FVEP-18	3	70	3	50	0	0
121	0.5%FVEP-19	2	50	3	70	2	0
122	1%FVEP-19	3	60	4	70	3	0

表 26: 使用氟化物乙烯基醚聚合物处理的 100%尼龙 US 最初和 5 次洗涤之后的拒油性和拒水性

实施例编号	SOF FVEP	空气干燥		初始		5HL	
		OR	SR	OR	SR	OR	SR
123	0.5%FVEP-18	0	70	2	75	0	0
124	1%FVEP-18	2	70	3	75	2	70
125	0.5%FVEP-19	1	60	3	75	2	60
126	1%FVEP-19	2	70	4	75	3	60

10 表 24-26 结果表明通过使用氟化物乙烯基醚聚合物可获得良好的拒油性和拒水性。特别是在更高的添加水平,性能在经过 5 次家用洗涤后仍然存在。

#### 实施例 127-130

15 在实施例 127-130 中,使用 FVEP-24 处理表 27 给出的不同基材以给出 0.5% SOF。试样在 160℃干燥并固化 1.5 分钟,评价已处理织

物的拒油性和拒水性。结果在表 27 给出。

表 27: 使用 PPVE1 均聚物处理的基材

实施例编号	基材	OR	WR	SR
127	Co (1511.1)	4	3.5	70
128	PA $\mu$ (7819.4)	3.5	1.5	100
129	PES/Co (2681.4)	3.5	1	0
130	PES $\mu$ (6145.3)	2	2	90

- 5 从上述结果可看出，使用 PPVE1 均聚物处理的基材具有良好的拒水性和/或拒油性。

#### 比较实施例 C-5—C-8

- 10 在比较实施例 C-5 和 C-7 中，在 0.6%SOF 使用 C-FC3 和 C-FC4、不含有上式 (I) 重复单元的比较六氟丙烯/1,1-二氟乙烯含氟聚合物处理 65/35 PES-CO-2 织物。在比较实施例 C-6 和 C-8 中，使用 0.6 SOF% 的每个单独比较共聚物和 1.5 SOF% 的补充剂-7 处理 65/35 PES-CO-2 织物，每个已处理织物在处理后的 150℃干燥和固化 10 分钟，然后检验初始和经 20 次家用洗涤后的拒油性和染渍脱除性。结果在表 28 给出。
- 15

表 28: 使用含有补充剂或者没有补充剂的比较含氟聚合物处理 65/35 PES-CO-2 织物最初和 10、20 次洗涤之后的染渍脱除性和拒油性

实施例编号	比较含氟聚合物	补充剂-7 (Y/N)	初始			10HL	20HL		
			OR	染剂 K	染剂 E	OR	OR	染剂 K	染剂 E
C-5	C-FC3	N	0	6	5.5	0	0	5.5	6
C-6	C-FC3	Y	0	6.5	6	0	0	5.5	6
C-7	C-FC4	N	0	6	5.5	0	0	6	6.5
C-8	C-FC4	Y	0	6.5	6.5	0	0	6	6.5

20



表 28 结果表明每个含氟聚合物单独使用或者与补充剂联合使用可赋予已处理织物弱拒油性。另外，在加入或者不加入补充剂情况下，比较含氟聚合物比本发明的氟化物乙烯基醚赋予已处理织物更弱的染渍脱除性（对照上表 23）。

5