[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03818117.7

[51] Int. Cl.
D06M 15/576 (2006.01)
D06M 15/53 (2006.01)
D06M 15/295 (2006.01)
D06M 15/277 (2006.01)
D06M 13/256 (2006.01)
D06M 13/262 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 2 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 100458008C

[51] Int. Cl. (续)
D06M 13/188 (2006.01)
D06M 13/292 (2006.01)

[22] 申请日 2003.7.29 [21] 申请号 03818117.7

[30] 优先权

[32] 2002. 7.29 [33] US [31] 10/207,630

[86] 国际申请 PCT/US2003/023816 2003.7.29

[87] 国际公布 WO2004/011713 英 2004.2.5

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.28

[73] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 J·M·马特尼亚克 P·M·墨菲

[56] 参考文献

US5861365A 1999.1.19

US3923715A 1975.12.2

WO0110921A 2001.2.15

US5728669A 1998.3.17

审查员 邵苏秀

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 关立新 段晓玲

权利要求书 2 页 说明书 26 页

[54] 发明名称

经抗污性处理的地毯

[57] 摘要

用抗污剂处理的地毯，该抗污剂含具有脲键、尿烷键或酯键中至少一种键的多氟有机化合物分散体，和至少一种阴离子表面活性剂，其中聚氟化合物对表面活性剂的比例为约 0.075：1.0 至约 5：1。

1. 一种用防污剂处理的地毯，该防污剂含有以下组分的水分散体：

a)一种具有脲键、尿烷键或酯键中至少一种键的多氟有机化合物，所述多氟有机化合物是以下物质的反应产物：(1)至少一种有机多异氰酸酯，其每分子含至少3个异氰酸酯基，(2)至少一种含氟化合物，其每分子含有(a)一个具有一个或多个Zerewitinoff氢原子的单官能团和(b)至少两个各含至少两个氟原子的碳原子，和(3)水，其量足以与所述多异氰酸酯中5%至60%异氰酸酯基反应，和

b)至少一种阴离子非氟化表面活性剂，

其中多氟有机化合物对表面活性剂的比例为0.075:1.0至5:1。

2. 权利要求1的地毯，其中多氟有机化合物对表面活性剂的比例为0.1:1.0至4:1。

3. 权利要求1的地毯，其中该阴离子表面活性剂选自磺酸盐、二磺酸盐、硫酸盐、磷酸盐或羧酸盐。

4. 权利要求3的地毯，其中该阴离子表面活性剂选自由十二烷基二苯醚二磺酸钠、烷基芳基硫酸盐、烷基硫酸钠、$C_{16}-C_{18}$的磷酸钾、癸基二苯醚二磺酸钠和癸基二苯醚二磺酸钠与缩合的萘甲醛磺酸钠的混合物组成的组。

5. 权利要求1的地毯，其中对于该多氟有机化合物，水的量足以与10%至35%的所述异氰酸酯基反应。

6. 权利要求5的地毯，其中所述含单官能团的含氟化合物如下式表示：

$$R^f-(R)_k-X-H$$

其中

R^f 是一价脂肪族基团，其含至少两个碳原子，其中每个碳原子结合至少两个氟原子；

R 是二价有机基团；

k 是0或1，并且

X 是-O-、-S-或$-N(R^1)-$，其中R^1是H、含1-6个碳原子的烷基或一个$R^f-(R)_k-$基团。

7. 权利要求6的地毯，其中R^f是可被氧原子隔断的3-20个碳原子的全氟化的直链或支链脂肪族基团。

8. 权利要求 7 的地毯，其中 X 是氧且(R_1)是$-(CH_2)_2-$。

9. 权利要求 1 的地毯，其中该具有脲键、尿烷键或酯键中至少一种键的多氟有机化合物是具有 3－30 个碳原子的羧酸的全氟烷基酯。

10. 权利要求 9 的地毯，进一步含有一种非氟化乙烯基聚合物，该聚合物具有一种调整的 10 至 20 的维氏硬度。

11. 权利要求 10 的地毯，其中该非氟化乙烯基聚合物是聚(甲基丙烯酸甲酯)。

12. 权利要求 1 的地毯，其含有尼龙、羊毛或聚酯。

经抗污性处理的地毯

背景技术

美国纺织化学与染色工作者协会(AATCC)在 AATCC 技术手册，第 77 卷，第 409 和 413 页，2002 年，美国纺织化学与染色工作者协会，Research Triangle Park, NC，中使用下列定义。

“洗涤剂”一个洗净剂，其包含一种或多种表面活性剂作为有效成份。“污垢”是污物、油或其它在基材(例如纺织材料)上通常不希望存在的物质。

“沾污”在纺织方面是指一个过程，通过此过程，纺织基材变得被污垢或多或少一致地覆盖或渗透。“防污剂”是一种材料，其施加地毯面纤维上或合并到地毯面纤维中，延迟和/或限制污垢的累积。“表面活性剂”是一种可溶解或可分散的材料，该材料降低液体，通常是水的表面张力。

同一出处将“纺织品铺地织物”定义为“具有一有用表面的制品，其由纺织材料组成，并一般用来覆盖地板。”在下文中，术语“地毯”用于描述这类纺织品铺地织物。

Kirk-Othmer 的《简明化学工艺百科全书》(Concise Encyclopedia of Chemical Technology)，第 3 版，John Wiley & Sons, New York NY, 1985，在第 1142 页有关“表面活性剂和去污剂系统”的讨论中陈述：“术语去污剂常常可与表面活性剂互换使用。”

在已有技术中，已有大量报导指出，在制成后，在施用防污剂后，或者在用专门清洗清洁地毯之后，留在地毯纤维上的残留的油或洗涤剂是后续沾污的成因。例如，W. F. Taylor 和 H. J. Demas“地毯沾污的原因”，《纺织工业》(Textile Ind.)，11 月，1968，第 83-87 页在其中 83-84 页评论道：“如果纤维含有油性膜，则可能发生严重的沾污。这现象导致地毯完成专门清洗(shampooed)后在洗涤剂未清除干净的情形中，大多数的再污染问题。纤维上不当的润滑剂可造成这种影响，这会是落在地毯表面上的航空润滑脂。”这些作者将油和洗涤剂看作等同的诱因。这些作者继续罗列一些“认为影响尼龙地毯沾污”的因素，并阐述（第 87 页）“残留油质材料导致纺织材料沾污增加的

结果在文献中有许多文字证明。如果纤维含有油性膜，则可能发生严重的沾污。”此外，W.Postman在《纺织品研究学报》(Textile Research Journal)，Vol.50 #7，444-453 (1980)的“纺丝油剂说明”中，于第445页记载了这样的话“...由于不良的可洗涤性会导致染色问题和沾污斑点，所以必须在温和煮练条件下除去润滑剂，从而可取的是，拥有一种自乳化型的润滑剂。”

地毯加工贸易的技术情报充满有关沾污变得更糟的警告，它们与数量过多的油或洗涤剂有关，并且症结也在于此。目前的万维网网址包括：

1. http://www.carpetbuyershandbook.com/common_cleaning_challenges.htm

地毯买主手册网址(2002年7月25日访问)：

“再沾污常常可归因于清洗期间遗留的去污剂残留物。洗涤剂有意设计为吸引污垢的。由于清洗后把洗涤剂留在地毯内，洗涤剂快速地吸引污垢。”

2. http://www.hoovercompany.com/ftp/cguide.pdf

Hoover地毯清洗用户网网址(2002年7月25日访问)：

“一些含油的香波可能促使再沾污；...”

3. http://www.carpet-rug.com/drill_down_2.cfm?page=14&sub=3

地毯和小地毯学会(Carpet and Rug Institute (CRI))网址(2002年7月25日访问)：

“从地毯上清洗全部洗涤剂以防止再沾污加速。”

4. http://cms.3m.com/cms/US/en/2-78/iFeRkFQ/view.jhtml

3m网址(2002年7月25日访问)：

“专门清洗(Shampooing)可能不仅仅遗留一种常常遮蔽地毯保护涂层的滑腻残留物，而且还能吸引并留驻污物。”

5. http://antron.dupont.com/content/how-to/ant02_06.shtml

DuPont Antron*网址，C部分，深度清洁处理 (2002年7月25日访问)：

“你也需要警觉，一些使用洗涤剂的方法会引起再沾污。当洗涤剂在清洁处理后仍留在纤维表面上时，这就发生了。这些洗涤剂会连续吸引污垢，让地毯看上去脏。”

从而，分散性防污配制物的制造商已经争取在他们的配制物中仅使用足够的分散剂，以便其在运输时提供一种存在于配制物中的稳定分散体。这一限制的结果列于表1，显示为典型商品化的地毯防污配制物的含氟化合物对分散剂的比例。表1中，计算得出的含氟化合物:分散剂的重量比在14:1至30:1的范围。

表1. 商品防污剂中常规表面活性剂的比率。

已有技术的组合物(参考)	含氟化合物成分	分散剂	含氟化合物:分散剂比
防污剂1[a]	28%	2%	14:1
防污剂2[b]	22.6%	1.4%	16:1
防污剂3[c]	9.1%	0.3%	30:1
防污剂FCT-3[d]	201.6克	11克	18.3:1
防污剂FCT-7[d]	50克	2.5克	20:1
防污剂FCT-8[d]	50克	2.5克	20:1

(a) 防污剂1是按照美国专利5,414,111中实施例1制备的一种阴离子分散的氟化聚氨酯防污剂。

(b) 防污剂2是按照美国专利5,411,766中实施例1制备的一种阴离子分散的氟化聚氨酯防污剂。

(c) 防污剂3是按照美国专利3,923,715中实施例2制备的一种阴离子分散的氟化防污剂共混物，不同的是，在全氟烃基柠檬酸酯尿烷的合成中，用等当量的己撑二异氰酸酯替代1-甲基2,4-二异氰酸苯酯(diisocyanatobenzene)。如其实施例2中所述，使柠檬酸酯尿烷与聚(甲基丙烯酸甲酯)乳液混合。

(d) 防污剂FCT-3，FCT-7和FCT 8描述于美国专利5,714,082中。

典型地，将防污剂配制物以一种浓缩物形式运输，并且在应用时用水稀释。商业上，分散剂在这样的配制物中的水平接近于保证运输、稀释和使用期间分散稳定性所需要的最小量。

理想的是拥有一种改进的防污剂，其用来在制造期间处理纤维状基材，例如地毯，以及供在污损的地毯上使用洗净剂的过程中和之后使

用。如此的改良防污剂将提供更好的防污性。

本发明包含用特定防污剂处理的地毯，该防污剂在含实质上超过确保稳定分散所需量表面活性剂的分散剂中配制。尽管习知，残油或表面活化剂导致地毯更快沾污，但是已经发现，增加存在于防污剂中的表面活化剂水平能提高其性能。

发明概述

本发明包括一种用防污剂处理的地毯，该防污剂含有 a)一种具有脲键、尿烷键或酯键中至少一种键的多氟有机化合物和 b)至少一种阴离子非氟化表面活性剂的一种水分散体或水与溶剂的分散体，其中多氟有机化合物对表面活性剂的比例为约 0.075:1.0 至约 5:1。

发明详述

为了本发明的各项目的，术语“分散试剂”或“分散剂”用于描述用来产生防污剂稳定分散体的表面活性剂，而术语“表面活性剂”用于描述附加的用来增强本发明组合物防污性能的阴离子非氟化表面活性剂。公认的是，同一阴离子非氟化表面活化剂可既起分散剂作用又起表面活性剂作用。

本发明为一种用防污剂处理的地毯，该防污剂含有 a)一种具有脲键、尿烷键或酯键中至少一种键的多氟有机化合物和 b)至少一种阴离子非氟化表面活性剂的一种水分散体或水与溶剂的分散体，其中多氟有机化合物对表面活性剂的比例为约 0.075:1.0 至约 5:1。

本发明中使用的改良防污剂包括一种或多种多氟有机化合物，其以高于保证形成稳定分散体所需的水平与至少一种阴离子非氟化表面活性剂组合。表 1 显示，现有技术的含氟化合物:分散剂的比在 14:1 至 30:1 的范围。

对所加表面活化剂的选择无疑必须基于与该多氟有机化合物以及与所使用的任何分散剂的相容性。

任何阴离子非氟化的表面活化剂或表面活化剂的共混物可用于实施本发明。这些表面活性剂包括：阴离子的非氟化表面活化剂和阴离子的助水溶性非氟化表面活化剂，包括磺酸盐、硫酸盐、磷酸盐和羧酸盐(或酯)。

适用于本发明的商品化的阴离子非氟化表面活化剂包括：α-烯烃磺酸盐的盐、α磺化羧酸的盐、α磺酸盐羧酸酯的盐，1-辛烷磺酸盐的盐、烷基芳基硫酸盐、十二烷基二苯醚二磺酸盐的盐、癸基二苯醚二磺酸盐的盐、萘磺酸丁酯的盐、C_{16}-C_{18}磷酸盐的盐，稠合的萘甲醛磺酸盐的盐，十二烷基苯磺酸盐的盐、烷基硫酸盐的盐、二甲基-5-硫代间苯二酸酯的盐，和一种癸基二苯醚二磺酸盐的盐与稠合萘甲醛磺酸盐的盐的混合物。优选钠盐和钾盐。

优选的阴离子非氟化表面活化剂是十二烷基二苯醚二磺酸盐的钠盐或钾盐、烷基芳基硫酸盐、烷基硫酸盐的盐、C_{16}-C_{18}的磷酸钾、癸基二苯醚二磺酸盐、以及癸基二苯醚二磺酸盐与稠合萘甲醛磺酸盐的一种共混物。

这种阴离子非氟化表面活化剂的添加量超过分散该多氟有机化合物所需的分散剂或多种分散剂的量。具体地，这种用于本发明的改良防污剂含有一种具有至少一种脲键、尿烷键或酯键的含氟化合物有机化合物(下文中的“含氟化合物”或“FC”)。

含氟化合物对表面活化剂(表面活化剂和分散剂的总量)的比为约0.075:1.0至约5:1，优选约0.2:1至约4:1，并更优选约0.1:1.0至约4:1。这样的配制物与含氟化合物:分散剂的重量比为14:1至30:1的如前述的常规防污剂配制物形成对照。

这里能够使用任何适当的具有至少一种脲键、尿烷键或酯键的含氟化合物有机化合物。本发明所用防污剂组合物中适用的含氟化合物复合物包括Kirchner在美国专利5,414,111中描述的多氟含氮有机化合物，经引用将其并入本发明，并包含每分子具有至少一种脲键的化合物，这些化合物是以下物质反应的产物：(1)至少一种有机多异氰酸酯或多异氰酸酯混合物，其每分子含至少3个异氰酸酯基，(2)至少一种含氟化合物复合物，其每分子含有(a)一个具有一个或多个Zerewitinoff氢原子的单官能团和(b)至少两个各含至少两个氟原子的碳原子，和(3)水，其量足以与多异氰酸酯中约5%至约60%异氰酸酯基反应。Zerewitinoff氢是一种包含于有机化合物中的活性氢[例如-OH、-COOH、-NH等等]。可使该化合物与CH_3Mg卤化物反应释放CH_4，按体积测得的所释放的CH_4给出该化合物的活性氢含量的一种定量估计，由此确定Zerewitinoff氢的数量。当常温反应时伯胺放出1摩尔

的 CH_4；当加热时通常是两摩尔[Paul Karrer 的《有机化学》，英译，Elsevier 出版，1938，第 135 页]。

在一个优选实施方案中，水的量足够与多异氰酸酯中约 10%至约 35%的异氰酸酯基反应，并最优选与约 15%至约 30%的异氰酸酯基反应。

只要每种含氟化合物复合物含有至少两个碳原子而且每个碳原子结合至少两个氟原子，则可使用各式各样的含单官能团的氟化合物复合物。例如，可用下式表示该含氟化合物复合物：

$$R^f-R_k-X-H$$

其中

R^f 是一价脂肪族基团，其含至少两个碳原子，其中每个碳原子结合至少两个氟原子；

R 是二价有机基团；

k 是 0 或 1，并且

X 是-O-、-S-或-N(R^1)-，其中 R^1 是 H、含 1-6 个碳原子的烷基或一个 R^f-R_k-基团。

为了本发明的目的，假设一个伯胺提供一个如 Zerewitinoff 等所定义的活性氢。

在一个更具体的实施方案中，该含氟化合物复合物含有可用下式代表的单官能团：

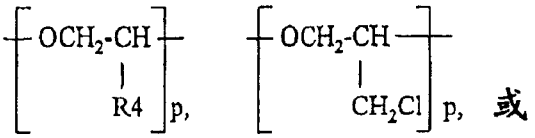
$$R^f-R_k-X-H$$

其中

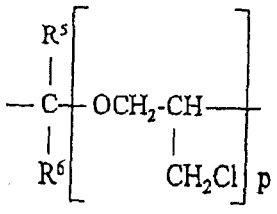
R^f 和 k 如上述定义；

R 的二价基团：$-C_mH_{2m}SO-$、$-C_mH_{2m}SO_2-$、$-SO_2N(R^3)-$、或 $-CON(R^3)-$，其中 m 为 1-22 并且 R^3 为 H 或 1-6 个碳原子的烷基；

R^2 是二价直链烃基团：$-C_nH_{2n}-$，其可用以下物质选择性地封端：



或



其中 n 为 0 至 12，p 为 1 至 50，并且 R^4、R^5 和 R^6 相同或不同地为 H 或含 1－6 个碳原子的烷基，并且

X 是-O-、-S-或-N(R^7)-，其中 R^7 是 H、含 1－6 个碳原子的烷基或者一个 R^f-R_k-R^2-基团。

更具体地，R^f 是可被氧原子隔断的 3－20 个碳原子的全氟化的直链或支链脂肪族基团。

在一个优选实施方案中，含有单官能团的含氟化合物复合物能够用下式表示：

$$R^f-(CH_2)_q-X-H$$

其中

X 是-O-、-S-或-N(R^7)-，其中 R^7 是 H，含 1－6 个碳原子的烷基或 R^f-R_k-R^2-基团。

R^f 是全氟烷基、$CF_3CF_2(CF_2)_r$ 的混合物，其中 r 是 2 至 18；并且

q 是 1、2 或 3。

在更具体的实施方案中，R^f 是所述全氟烷基、$CF_3CF_2(CF_2)_r$ 的混合物，并且 r 是 2、4、6、8、10、12、14、16 和 18。在一个优选实施方案中，r 主要为 4、6 和 8。在另一个优选实施方案中，r 主要是 6 和 8。前一个优选实施方案更容易获得商品并因此更廉价，而后一个实施方案可提供改进的性能。

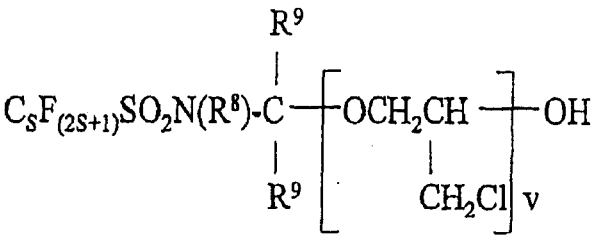
可作为实现本发明目的所需含单官能团含氟化合物复合物使用的代表性氟化脂肪醇为：

$C_sF_{(2S+1)}(CH_2)_tOH$

$(CF_3)_2CFO(CF_2CF_2)_uCH_2CH_2OH$

$C_sF_{(2S+1)}CON(R^8)(CH_2)_tOH$

$C_sF_{(2S+1)}SO_2N(R^8)(CH_2)_tOH$



其中

s 是 3－14;

t 是 1－12;

u 是 1－5;

v 是 1－5;

R^8和 R^9的每一个是 H 或含 1－6 个碳原子的烷基。

在另一个实施方案中，含有单官能团的含氟化合物复合物可用下式代表:

$H(CF_2CF_2)_wCH_2OH$，其中 w 是 1－10。后一种含氟化合物复合物是一种公知的含氟化合物复合物，其能够通过四氟乙烯与甲醇反应制备。再另一个这样的化合物是 1,1,1,2,2,2-六氟-异丙醇，其具有式: $CF_3(CF_3)CHOH$ 的结构。

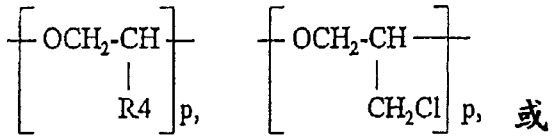
在又另一个实施方案中，可以与一种或多种所述含氟化合物复合物一起使用一种含有单官能团的非氟化有机化合物。通常多异氰酸酯中约 1%－约 60%之间量的异氰酸酯基团与至少一种这样的非氟化化合物反应。例如，所述非氟化化合物可用下式代表:

$$R^{10}-R^{11}{}_k-YH$$

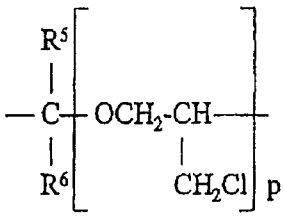
其中

R^{10} 是一种 C_1-C_{18} 的烷基，一种 C_1-C_{18} 的欧米伽-烯基，或一种 C_1-C_{18} 的欧米伽-链烯氧基(omega-alkenoyl);

R^{11} 是



或



其中 R^4、R^5和 R^6相同或不同地为 H 或含 1－6 个碳原子的烷基，并且 p 为 1 至 50;

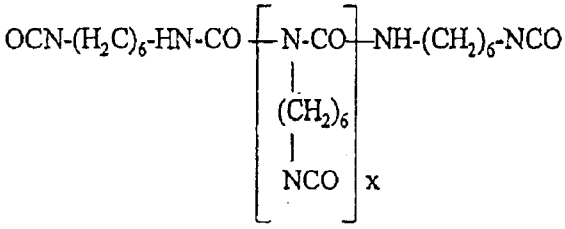
Y 是-O-、-S-或-N(R^7)-，其中 R^7是 H 或含 1－6 个碳原子的烷基；并且

k 和 p 如上进行定义。

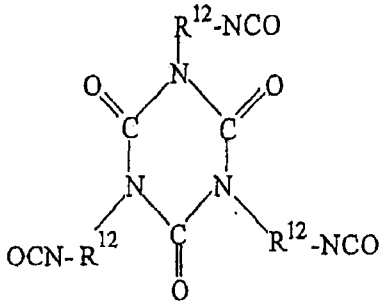
例如，非氟化化合物能够是一种链烷醇或聚氧化烷基烯二醇的一种单烷基或单烯基的醚或酯。

这些化合物的具体实例包括：十八烷醇、聚氧化亚乙基二醇单甲醚、聚氧化亚乙基二醇单烯丙基或甲代烯丙基醚、聚氧化亚乙基二醇的单甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯，等等。

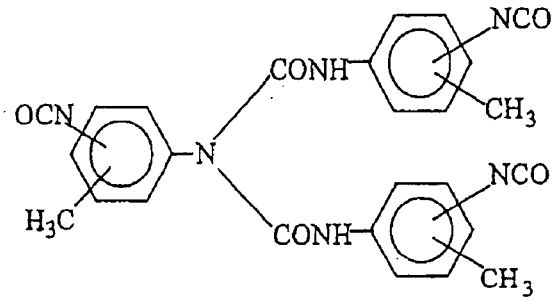
具有三个或更多个异氰酸酯基的任何多异氰酸酯能够用于本发明的目的。例如，人们可使用如下式的 1,6-己二异氰酸酯均聚物:



其中 x 是一个等于或大于 1 的整数，优选介于 1 和 8 之间。由于可获得它们的商品，优选将这些 1,6-己二异氰酸酯均聚物的混合物用于本发明的目的。由烃二异氰酸酯衍生的异氰脲酸酯三聚物也令人感兴趣，其可用下式表示:



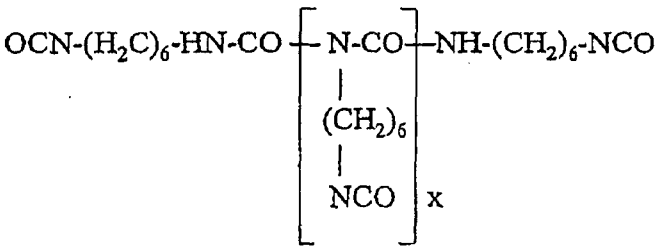
其中 R^{12} 是二价烃基，优选脂肪族、酯环族、芳香族或芳脂族基团。例如，R^{12} 可为环己撑、甲苯或环己撑，优选前者。其它可用于本发明目的的多异氰酸酯是三摩尔甲苯二异氰酸酯与1,1,1-三-(羟甲基)-乙烷或 1,1,1-三(羟甲基)-丙烷。这种甲苯二异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚物以及 3-异氰酸根甲基-3,4,4-三甲基环己基异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚物是用于本发明目的的多异氰酸酯的其它实例，例如：次甲基-三-(苯基异氰酸酯)。具有下式结构的多异氰酸酯也用于本发明目的：



这种用于本发明的多氟有机化合物通过使以下物质反应而制备：(1)至少一种多异氰酸酯和多异氰酸酯混合物，其每分子含至少三个异氰酸酯基与(2)至少一种含氟化合物复合物，其每分子含有(a)一个具有一个或多个 Zerewitinoff 氢原子的单官能团和(b)至少两个各含至少两个氟原子的碳原子。其后剩余的异氰酸酯基团与水反应，形成一个或多个脲键。通常约 40%和约 95%的异氰酸酯基会在水与多异氰酸酯反应前完成反应。换句话说，通常水的量足以与多异氰酸酯中约 5%至约 60%异氰酸酯基反应。优选在水与多异氰酸酯反应反应前，已经有约 60%－90%的异氰酸酯基被反应掉，而且更优选，约 70%－85%的异氰酸酯基在水与多异氰酸酯反应前已经反应掉。从而，在一个优选的实施

方案中，水的量足够与约 10%至约 35%，最优选 15%－30%的异氰酸酯基反应。

在一个实施方案中，水改性含氟化合物甲氨酸酯已经通过 Desmodur N-100、Desmodur N-3200 或 Desmodur N-3300、或其混合物的序列催化反应，与化学当量不足的一种含一个官能团的全氟烃基化合物，然后与水反应制备。Desmodur N-100 和 Desmodur N-3200 是可从 Mobay 公司购得的 1,6-己二异氰酸酯均聚物商品。两者大概用美国专利 3,124,605 中描述的方法制备，并且大致获得单、双、三、四和更高阶衍生物的混合物，其可由以下通式表示：



其中 x 是等于或大于 1 的整数，优选介于 1 和 8 之间。

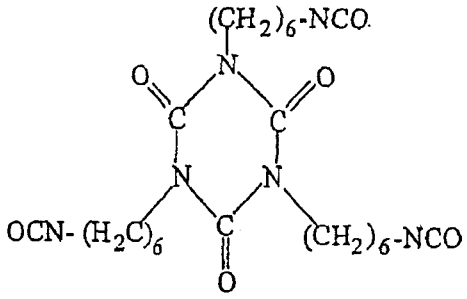
典型性能	平均当量重量	NCO 含量.%
Desmodur N-100	191	22.0
Desmodur N-3200	181	23.2

Desmodur N-100 的典型 NCO 含量大致与 SRI International Report (Isocyanates No. ID, 7 月, 1983, 第 279 页)所列的相近，1,6-己二异氰酸酯均聚物具有以下组成：

产品组成	重量%
1,6-己二异氰酸酯	0.1
单缩二脲	44.5
双缩二脲	17.4
三缩二脲	9.5
四缩二脲	5.4

更高摩尔重量衍生物	23.1
NCO 含量	21.8

基于其平均当量和 NCO 含量，Desmodur N-3200 比较的双-、三-、四-等含量应当少于 N-100 产物。Desmodur N-3300 是一种 1,6-己二异氰酸酯衍生的异氰脲酸酯三聚物，其可用下式代表：



水改性的含氟化合物氨基甲酸酯典型地通过以下步骤制备，首先将多异氰酸酯、全氟烷基化合物和例如甲基异丁酮(MIBK)的干燥有机溶剂装入反应容器中。反应物的添加顺序不是至关重要的。所装入的脂肪族多异氰酸酯和全氟烷基化合物的比重基于它们的当量以及基于反应器的加工能力，并且对其调节使得所有带电的 Zerewitinoff 活性氢将与全部 NCO 基团电荷中介于 40%和 95%之间需要的一些值进行反应。干燥溶剂的重量典型地为总装入物重量的 15%－30%。在氮气保护下搅动该装入物，并加热到 40－70℃。将一种催化剂，一般是二月桂酸二丁锡本身，或者是它的 MIBK 溶液以一定的量加入，该量取决于该装入物，但是通常小，例如是 1－2 份/10000 份多异氰酸酯。生成物温升后，在介于 65－105℃的温度从加入催化剂时开始计时搅拌 2－20 小时，然后，在其温度被调节 55－90℃之间以后，用水本身或者用用湿 MIBK 另外处理 1－20 小时。

使用化学计算量过量的多异氰酸酯，保证氟化的和非氟化的有机化合物完全反应，其连同随后与水的反应，提供本发明防污剂优选使用的含氟化合物复合物。

在另一个实施方案中，适于本发明使用的含氟化合物复合物包括：Dettre 等人在美国专利 3,923,715 中描述的全氟烷基酯及其与乙烯基聚合物的混合物，其经引用并入本发明。含 Dettre 公开的氟化合

物复合物含有一种组合物的水分散体，该组合物是超过 0－最多 95%的一种调节后维氏硬度约 10－约 20 的非氟化乙烯基聚合物与 5 至小于 100%的 3－30 个碳原子的羧酸的全氟烷基酯的组合物。美国专利 3923715 披露了挥发性对于最小化易燃性的重要性。

许多已知的氟化醇的酯和有机酸可用作本发明有用的全氟烷基酯复合物。能用于制造该酯的氟化醇的代表是：$(CF_3)_2CFO(CF_2CF_2)_pCH_2CH_2OH$ 其中 p 是 1 至 5；$(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_qCH_2CH_2OH$ 其中 q 是 1 至 5；$R^fSO_2N(R')CH_2OH$ 其中 R^f 是 4－12 个碳原子的全氟烷基，并且 R′是 H 或低级烷基；$C_nF_{(2n+1)}(CH_2)_m$-OH 或-SH，其中 n 是 3 至 14，并且 m 是 1 至 12；$R^fCH_2C(X)H(CH_2)_rOH$，其中 r>1，X 为 $-O_2C$-烷基，$-(CH_2)_sOH$，$-(CH_2)_sO_2C$ 烷基或-OH，其中 s 是 0－10 的一个整数，并且 R^f 是 3－21 个碳原子的全氟烷基；$R^fCON(R)-(CH_2)_tOH$，其中 R^f 是 4－18 个碳原子的全氟烷基，t 是 2－6 并且 R 是 4－10 个碳原子的烷基。

优选的氟化酯采用式 $C_nF_{(2n+1)}(CH_2)_mOH$ 的全氟烷基醇，其中 n 为约 3－14，并且 m 为 1－3。最优选这些醇的混合物形成的酯，其中 n 主要为 10、8 和 6，并且 m 为 2。通过醇或醇类混合物与可含其它取代基并含 3－30 个碳原子的单或多羧酸形成这些酯。在一种制备这些酯的方法中，在催化量的对-甲苯亚磺酸和硫酸存在下，用该酸加热该醇，并且用苯，用苯作为共馏剂除去反应的水。残留的苯通过蒸馏除去，以便析出该酯。

其中 n 为 6－14 的式 $C_nF_{(2n+1)}CH_2CH_2OH$ 的 2-全氟烷基乙醇，且优选 n 的值均如上述的 2-全氟烷基乙醇的混合物经公知的 2-全氟烷基乙基碘化物，$C_nF_{(2n+1)}CH_2CH_2I$ 的水解而制备。这些 2-全氟烷基乙基碘化物通过全氟烷基碘化物与乙烯的公知反应制备。这些全氟烷基碘化物通过公知的使用四氟乙烯的调聚反应而制备，从而每种全氟烷基碘化物的 $-(CF_2-CF_2)-$单元不同。

为了制备这种本发明中作为含氟化合物组分使用的分子的全氟部分碳原子数在 6－14 范围的全氟烷基酯复合物，使全氟烷基碘化物在低于约 116－119℃ ($C_6F_{13}I$ 的常压沸点)且高于约 93－97℃，5mm 压力 (666 Pa)(5mm 压力的沸腾范围)条件下进行沸腾。这产生了全氟烷基碘化物混合物，其中分子中全氟烷基部分的碳原子数在 6－14 个碳原

子的范围内。本发明中被用来作含氟化合物组分的酯的另一种制备方法是，使全氟烷基乙基溴化物或碘化物与无水乙醇中的碱金属羧酸盐反应。

用作本发明含氟化合物组分的一种优选的氟代酯是柠檬酸尿烷。其中，柠檬酸酯通过使酯与一种异氰酸酯化合物反应而改性，该异氰酸酯例如是 1,6-己二异氰酸酯，其与柠檬酸酯的-OH 基反应形成脲键。

与乙烯基聚合物组合的全氟烷基酯也适用于本发明。乙烯基聚合物是指来源于乙烯基单体(乙烯化合物)聚合和共聚合的一种聚合物：乙烯基单体(乙烯化合物)包括氯乙烯和醋酸乙烯、偏二氯乙烯、丙烯酸甲酯和异丁烯酸、丙烯腈、苯乙烯和乙烯基酯以及特征在于单体分子中存在聚合过程中打开从而可形成聚合物碳链的碳双键的许多其它单体。乙烯基聚合物具有约 10－约 20 的经调整的维氏硬度。优选乙烯基聚合物是调节维氏硬度为 16.1 的聚(甲基丙烯酸甲酯)。

调整的维氏硬度与防污效果有关。在一台 Eberbach Micro 硬度试验仪(Eberbach Corp., Ann Arbor,MI)中使用维氏钻石硬度试验压头。这一程序按照美国测试材料标准协会测试 Knoop 硬度的标准 D 1474-68 进行以下调整。用维氏压头代替 Knoop 压头，用 50 克载荷代替 25 克载荷，载荷加载 30 秒而不是 18 秒，在 25±10%相对湿度下进行测量而不是在 50±5%的相对湿度下进行测量，而且用维氏公式而不是用 Knoop 公式计算硬度值。

在美国测试材料标准协会的 E 92-67 标准中描述了维氏硬度的方法。其中可找到有关维氏压头和维氏硬度计算的说明。

术语“调整的维氏硬度”是指，用维氏公式而不是维氏方法获得硬度值。满意地起到本发明防污剂组分作用的乙烯基聚合物必须具有约 10－20 的调整的维氏硬度。可于溶剂溶液中沉积在玻璃板上的聚合物样品上测定调整的硬度，经约 150－175℃加热 3－5 分钟蒸发溶剂并获得光滑的涂层。替代方式为，可在蒸发溶剂后于 100－150℃经玻璃板之间挤压而获得光滑涂层。可采用任何合适的溶剂溶解这些聚合物，醚、酮和其它良好的溶剂类型特别有用。涂层应当足够厚(75－250 微米)，使得用于测试的压头不透入超过 15%的涂层厚度。

聚(甲基丙烯酸甲酯)胶乳可通过公知的水乳液聚合制备，提供含

有分子量高且分子量分布窄的非常精细颗粒的分散体，其使用无氧体系且引发剂例如是过二硫酸钾/亚硫酸氢钠的复合物。

氟化酯的水分散体能够与聚(甲基丙烯酸甲酯)的水乳液混合，使得组合物可在水中扩展，并且能够由其稀释，以用于涂布基体。在稀释前分散体一般含有约 5%－15%的氟化酯和 3－30%的甲基丙烯酸甲酯聚合物。

用于本发明的含氟化合物组分能够被储存和/或制备好就使用或在进一步溶剂稀释后使用，或者通过标准技术用稳定分散的分散剂转变成一种水分散体。用于本发明的含氟化合物组分通过标准技术转变成水分散体或者水和溶剂混合物的分散体。当通常希望防污剂中的有机溶剂最小化时，可使用剩余或附加的溶剂，例如低分子量醇(例如，乙醇)或酮(例如，丙酮或 MIBK)。优选用于本发明实施的是选择性含溶剂的水分散体，和分散稳定剂，例如二元醇。将这种含氟化合物分散体与阴离子非氟化表面活性剂组合，获得用于本发明的防污剂。边搅拌边按照希望量将附加的阴离子非氟化表面活性剂添加到这种含氟化合物分散体中。对含氟化合物分散体的这种添加，可因运输而采用浓缩形式，或者当为了使用被稀释时，在应用处添加。

在本发明的实践中，优选的防污剂含有带脲键、尿烷键或酯键中至少一种键的一种多氟有机化合物，其是以下物质的反应产物：(1)至少一种有机多异氰酸酯，其每分子含至少 3 个异氰酸酯基，(2)至少一种含氟化合物复合物，其每分子含有(a)一个具有一个或多个 Zerewitinoff 氢原子的单官能团和(b)至少两个各含至少两个氟原子的碳原子，和(3)水，其量足以与所述多异氰酸酯中约 5%至约 60%异氰酸酯基反应，与至少一种阴离子非氟化表面活性剂组合，该表面活性剂选自由十二烷基二苯醚二磺酸钠、烷基芳基硫酸盐、烷基硫酸钠、C_{16}－C_{18}的磷酸钾、癸基二苯醚二磺酸钠和癸基二苯醚二磺酸钠与稠合的萘甲醛磺酸钠的混合物组成的一组。

适于施加本发明产品的基体是膜、纤维、纱、织物、地毯和由来源于天然、改性天然或合成聚合物材料或来源于这些其它纤维材料的混合物的长丝、纤维或纱线制造的其它制品。特定的代表性实例是：棉、毛、蚕丝、包括尼龙 6、尼龙 66 和芳香聚酰胺的尼龙、包括聚(对苯二甲酸乙二酯)和聚(对苯二甲酸丙二酯)(分别简写为 PET 和 PTT)的

聚酯，聚(丙烯腈)，聚烯烃，黄麻，剑麻和其它纤维素。本发明的防污剂给予纤维基体防污性和/或拒油-、拒水-和防污性能。根据本发明的特别有利的基体类型是地毯，尤其是尼龙地毯，向其施加本发明的防污剂。

通过各种常规工序将用于本发明的防污剂施加到合适的基体上。对于纤维基体最终用途，人们可以一种水分散体或一种有机溶剂溶液经刷涂、蘸、喷雾、辊涂、发泡等施加它们。它们还可采用常规的绳状染色工序、连续染色工序或者纺丝流水线施加。

本发明的防污剂直接施加到基体上，或者与其它纺织整理剂、加工助剂、发泡剂、润滑剂、抗污剂等组合使用。相对目前的地毯含氟化合物防污剂，这种新试剂提供改进的提前沾污性能。这种产品在地毯厂，由地毯零售商或安装人员在安装前，或者在新近安装的地毯上使用。

经处理的本发明地毯可用于在家居和商业设施中安装时，提供防污性能增强的地毯。

试验方法

试验方法 1. 加速沾污试验

用一台滚筒式磨机(在多个辊上)将人造污垢翻滚到地毯上。人造污垢如 AATCC 试验方法 123-2000，第 8 节所述制备。

污垢包覆小球的制备:

将 3 克人造污垢和 1 升洁净的尼龙树脂小球(SURLYN 离子键树脂球 1/8-3/16 英寸(0.32-0.48 厘米)直径放入一个清洁的、空的金属容器中。SURLYN 是一种乙烯/甲基丙烯酸共聚物，得自 E. I. du Pont de Nemours and Co.,Wilmington DE)。盖上该金属容器的盖子并用槽带密封，在辊上转动这一金属容器 5 分钟。从该金属容器中取出污垢包覆的小球。

用于装入滚筒的地毯样品的制备:

这些试验所用的总样品尺寸为 8 × 25 英寸(20.3 × 63.5 厘米)。

同时试验一个试验项和一个空白项。所有样品的地毯绒头朝同一方向放置。每块地毯样品较短的一侧沿加工方向(绒头横列)切断。

方法:

在地毯块的背面上放置强力粘合带以便把它们结合在一起。将这些地毯样品放入清洁、空的滚筒式磨机(drum mill)中，使绒头面朝辊中心。地毯用硬金属丝固定在滚筒式磨机中。污垢包覆小球(250 cc)与 250 cc 的滚珠轴承（5/16 英寸，0.79 cm 直径）放在该滚筒式磨机中。盖上滚筒式磨机的盖子并用槽带密封。该鼓在辊上以 105 rpm 速度运行 2.5 分钟。各辊停止，滚筒式磨机的的方向逆转。滚筒在辊上以 105 rpm 速度再运行 2.5 分钟。取出地毯样品，并均匀地抽真空以便除去多余的灰尘。污垢包覆的小球废弃。

评价样品:

相对最初未沾污地毯测定沾污地毯的ΔE 色差，用于试验和对照例。

试验方法 2. 沾污行为的颜色测量

对执行了加速沾污试验的地毯进行每块地毯的颜色测量。测量每块对照样品和试验样品的地毯颜色，将样品沾污，并测量沾污地毯的颜色。ΔE 是沾污样品和未沾污样品之间的色差值，用正数表示。就每一例用 Minolta 测色仪 CR-310 测量色差。在地毯样品上 5 个不同区域读取颜色读数，并记录平均的ΔE。每个测试例的对照地毯为相同颜色和结构作为该测试例。对照地毯已经用未加额外表面活性剂的含氟化合物分散体处理。

ΔΔE 通过从测试例的ΔE 减去对照例的ΔE 计算。ΔΔE 的负值越大，则表明测试地毯的性能越佳并且比对照例沾污少。ΔΔE 的正值越大，则表明试验地毯的性能越差并且比对照例沾污多。

试验方法 3. 地板通行沾污试验方法

地毯安放在学校或办公楼的繁忙走廊中，并且在一个控制的试验区域受到人脚的通行。走廊与出口隔离，并且在沾污试验区域前有实质性的出门垫(walk-off mat)和铺地毯区域。单位“足通行”是一个人任一方向的通过，并且用自动交通量记数器记录。按照试验方法 2 测量ΔΔE。

实施例

实施例 1-13

这些实施例考察通过向分散性含氟化合物防污剂添加显著量的阴离子非氟化表面活性剂而增强的地毯防污性能，如表 2 所示。这些表面活性剂可买到商品，其列于表 3。用于本实施例中的地毯由均匀线圈(level loop)商品地毯(26 盎司/平方码，0.88 千克/平方米)组成，具有已经被染成黄色的尼龙 66 面纤维。本实施例的对照地毯用分散性含氟化合物防污剂(得自 E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington DE)处理，并且其包含浓度(level)为 22.6%的美国专利 5,411,766 中公开的含氟化合物与浓度(level)为 1.4%的表面活性剂，并且含氟化合物分散剂具有 16:1 的比率。这种分散性含氟化合物防污剂进行喷雾施加，纤维吸液率(wpu)为 25%，且干燥到地毯表面温度为 250°F(121℃)。这种“纤维吸液率”在纺织加工中是施加到纺织品上的液体和由液体携带的材料的量，并且通常表示为纺织品加工前的干或者调湿后的重量(AATCC 技术手册,第 77 卷,第 414 页,前面引用的书)。试验组合物由相同的分散含氟化合物防污剂加上阴离子非氟化表面活性剂组成，如表 2 所示。将每一试验组合物以 25% wpu 的喷雾施加量施加到地毯上，并干燥到同样的地毯表面温度。这种对对照组合物和试验组合物的施加浓度(level)列于表 6A。用加速沾污试验方法 1 相对于已经用相同含氟化合物防污剂处理的对照地毯试验这些地毯。这些试验地毯按照试验方法 1 和 2 进行评价，以便提供表 6A 列出的沾污性能的颜色测量。

对比例 A-H

重复实施例 1 的工序，用如表 4 所列的阳离子和非离子表面活性剂取代阴离子表面活性剂。试验组合物由实施例 1－13 中描述的含氟化合物防污剂加上表 4 所列的表面活性剂组成。这些阳离子和非离子表面活性剂可如表 5 所列购买到商品。

按照试验方法 1 和 2 评价这些地毯，并将结果列于表 6B。

对比例 I

重复实施例 1－13 的工序，使用 Dowfax 2A4，含氟化合物:表面

活性剂的比率为 0.05:1.0。按照这种比率，不出现提高的防污性能，如表 6B 所示。

表 2. 用于实施例 1－13 的非氟化表面活性剂

实施例号#	表面活性剂商品名（按字母表顺序列出）	离子特征	组成	%固体
1	Alphastep MC-48	阴离子	α磺化磺酸&酯，钠盐	40
2	Bioterge PAS 8S	阴离子	1-辛烷磺酸盐,钠盐	40
3	Dowfax 3B2 + Petrodispersant 425 的混合物	阴离子	45% 3B2 + 45% 425 PD 液体 + 10%水	43
4	Cenegen 7	阴离子	烷基芳基硫酸盐	47
5	Dowfax 2A4	阴离子	十二烷基二苯醚二磺酸钠	45
6	Dowfax 3B2	阴离子	癸基二苯醚二磺酸钠	47
7		阴离子助水溶剂	二甲基-5-硫代间苯二酸酯，钠盐	100
8	Nopcosprse 9268A	阴离子	丁基萘磺酸钠	76
9	P-347	阴离子	C16-C18 磷酸钾	40
10	Petrodispersant 425 液体	阴离子	稠合萘甲醛磺酸钠	46
11	Sulfonate AA-10	阴离子	十二烷基苯磺酸钠(支链的)	97
12	Supralate WAQE	阴离子	烷基硫酸钠	30
13	Witco C-6094	阴离子	α烯烃磺酸钠	40

表 3. 非氟化阴离子表面活性剂来源

实施例号#	表面活性剂商品名	类型	供应厂商和地点
1	Alphastep MC-48	阴离子	Stepan, Northfield IL
2	Bioterge PAS 8S	阴离子	Witco, Houston TX
4	Cenegen 7	阴离子	Yorkshire America, Charlotte NC
5	Dowfax 2A4	阴离子	Dow Chemical Co., Midland MI
6	Dowfax 3B2	阴离子	Dow Chemical Co., Midland MI
7		阴离子 助水溶剂	E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington DE
8	Nopcosprse 9268A	阴离子	Henkel/Cognis, Cincinnati OH
9	P-347	阴离子	Matsumoo Yushi-Seiyaka, Osaka, Japan
10	Petrodispersant 425 liquid		Performance Chemicals Group, Houston TX
11	Sul-Fon-Ate AA-10	阴离子	Tennessee Chemical Co., Atlanta GA
12	Supralate WAQE	阴离子	Witco, Houston TX
13	Witco C-6094	阴离子	Witco, Houston TX

表 4. 对比例 A-I 中使用的表面活性剂

对比例号#	表面活性剂商品名	离子特征	组成	%固体
A	Arquad 16-29	阳离子	三甲基,十六烷基氯化铵	29
B	Arquad 18-50	阳离子	三甲基,十八烷基氯化铵	50.
C	Arquad 2C-75	阳离子	二甲基,二椰基氯化铵	75
D	Avitex 2153	阳离子	胺及其盐酸盐的混合物	30
E	Avitex E	阳离子	甲基二甲酯季盐	42
F	Brij 78	非离子	C18 醇 + 20 EO	100
G	Ethoquad C/25	阳离子	乙氧基化 N-甲基,椰子胺	100
H	Tergitol NP-9	非离子	壬基酚+9EO	100
I	Dowfax2A4	阴离子	十二烷基二苯醚二磺酸钠	45

表 5. 对比例 A-I 中表面活性剂的来源

对比例号#	表面活性剂商品名	类型	供应厂商和地点
A	Arquad 16-29	阳离子	Akzo Chemicals, Inc., Chicago IL
B	Arquad 18-50	阳离子	Akzo Chemicals, Inc., Chicago IL
C	Arquad 2C-75	阳离子	Akzo Chemicals, Inc., Chicag IL
D	Avitex 2153	阳离子	E. I. du Pont de Nemours & Co.,Wilmington DE
E	Avitex E	阳离子	E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington DE
F	Brij 78	非离子	Uniqema, New Castie DE
G	Ethoquad C/25	阳离子	Akzo Chemicals, Inc., Chicago IL
H	Tergitol NP-9	非离子	Union Carbide, Danbury CT
I	Dowfax 2A4	阴离子	Dow Chemical Co., Midland MI

表 6A. 实施例 1－13 的结果

实施例号#	含氟化合物，% owf*，100%固体基	表面活性剂商品名	离子特征	% owf* 表面活性剂，100%固体基	尼龙地毯滚筒沾污试验** 对于 F-Chem 仅仅 ΔΔE	FC：表面活性剂比率
实施例 1－13 的阴离子非氟化表面活性剂						
1	0.2%	Alphastep MC-48	阴离子	0.2	-1.7	1.0:1.0
2	0.2%	Bioterge PAS-85	阴离子	0.2	-1.3	1.0:1.0
3	0.2%	Dowfax 3B2 + Petrodispersant 425 混合物***	阴离子	0.2	-3.4	1.0:1.0
4a	0.2%	Cenegen 7	阴离子	0.2	-4.7	1.0:1.0
4b	0.2%	Cenegen 7	阴离子	0.35	-4.7	0.6:1.0
4c	0.2%	Cenegen 7	阴离子	0.44	-4.1	0.4:1.0
5a	0.2%	Dowfax 2A4	阴离子	2.0	-1.8	0.1:1.0
5b	0.2%	Dowfax 2A4	阴离子	0.6	-2.4	0.3:1.0
5c	0.2%	Dowfax 2A4	阴离子	0.3	-4.7	0.7:1.0
5d	0.2%	Dowfax 2A4	阴离子	0.11	-2.4	1.8:1.0
5e	0.2%	Dowfax 2A4	阴离子	0.06	-1.1	3.3:1.0
6	0.2%	Dowfax 3B2	阴离子	0.2	-3.4	1.0:1.0
7	0.2%		阴离子	0.2	-1.9	1.0:1.0
8	0.2%	Nopcosprse 9268A	阴离子	0.2	-2.6	1.0:1.0
9	0.2%	P-347	阴离子	0.2	-4.2	1.0:1.0
10	0.2%	Petrodispersant 425 liquid	阴离子	0.2	-2.0	1.0:1.0
11	0.2%	Sulfonate AA-10	阴离子	0.2	-1.4	1.0:1.0
12	0.2%	Supralate WAQE	阴离子	0.2	-4.4	1.0:1.0
13	0.2%	Witco C-6094	阴离子	0.2	-1.0	1.0:1.0

FC：表面活性剂比率是含氟化合物对分散剂与表面活性剂总和的比例

重复实施例 4 和 5 时添加的表面活性剂量不同

* owf：基于纤维的重量。

** 试验方法 1 和 2。

*** 混合组成 B，参见表 2。

表 6B. 对比例 A－I 的结果

实施例号#	含氟化合物，% owf*，100%固体基	表面活性剂商品名	离子特征	% owf* 表面活性剂，100%固体基	尼龙地毯滚筒沾污试验** 对于 F-Chem 仅仅 Δ ΔE	FC: 表面活性剂比率
A	0.2%	Arquad 16-29	阳离子	0.2	18.7	1.0:1.0
B	0.2%	Arquad 18-50	阳离子	0.2	9.6	1.0:1.0
C	0.2%	Arquad 2C-75	阳离子	0.2	12.9	1.0:1.0
D	0.2%	Avitex 2153	阳离子	0.2	16.6	1.0:1.0
E	0.2%	Avitex E	阳离子	0.2	10.7	1.0:1.0
F	0.2%	Brij 78	非离子	0.2	1.8	1.0:1.0
G	0.2%	Ethoquad C/25	阳离子	0.2	11.8	1.0:1.0
H	0.2%	Tergitol NP-9	非离子	0.2	14.2	1.0:1.0
I	0.2%	Dowfax 2A4	阴离子	4.0	4.0	0.05:1.0

FC: 表面活性剂比率是含氟化合物对分散剂与表面活性剂总和的比例重复实施例 4 和 5 时添加的表面活性剂量不同

* owf: 基于纤维的重量

** 试验方法 1 和 2

表 6A 和 6B 中的数据显示，与用相同的含氟化合物但不加阴离子非氟化表面活性剂处理的地毯相比，存在阴离子非氟化表面活性剂的实施例 1－13 显示更低的沾污。对比例 A－H 显示，当在施加前向含氟化合物防污剂添加阳离子或非离子非氟化表面活性剂时，对比例 A－H 表现出的沾污更高。对比例 I 表明，在 FC:表面活性剂比率为 0.05:1.0 时，不出现改进的防污性提高。

实施例 14

本实施例考察通过向分散性含氟化合物防污剂添加显著量的阴离

子非氟化表面活性剂，而使未煮练净化溶液沾色尼龙66纤维构造的地毯所增强的防污性能。用于本实施例的地毯由均匀线圈(level loop)商品地毯(26盎司/平方码，0.88千克/平方米)组成，用未煮练净化溶液沾色尼龙66面纤维构成，其为棕黄色。本实施例的对照地毯用和实施例1－13所用相同的分散性含氟化合物防污剂处理，于25% wpu喷雾施加，并干燥到地毯表面温度为250°F(121℃)。这种试验组合物由和实施例1－13相同的分散性含氟化合物防污剂加上阴离子非氟化表面活性剂CENEGEN 7制成，其得自Yorkshire America, Charlotte NC。试验组合物经喷雾法以25%wpu施加到该地毯上，并干燥到地毯表面温度250°F(121℃)。针对对照组合物和试验组合物的这些施加水平列于表7。地毯经加速沾污法相对于已经用相同分散性含氟化合物防污剂处理的对照地毯进行测试。这些试验地毯按照试验方法1和2进行评价，以便提供表7列出的沾污性能的颜色测量。

表7. 实施例14的结果

含氟化合物，% owf*，100%固体基	表面活性剂商品名	离子特征	% owf*，表面活性剂，100%固体基	尼龙地毯滚筒沾污试验**对于F-Chem仅仅ΔΔE	FC：表面活性剂比率
0.2%	Cenegen 7	阴离子	0.36	-1.6	0.6:1.0

FC：表面活性剂比率是含氟化合物对分散剂与表面活性剂总和的比例重复实施例4和5时添加的表面活性剂量不同

* owf：基于纤维的重量

** 试验方法1和2

表7的数据显示，与用相同含氟化合物防污剂但不添加阴离子非氟化表面活性剂所处理的地毯相比，向用于未煮练净化溶液沾色尼龙66纤维构造的地毯的含氟化合物防污剂中添加了阴离子非氟化表面活性剂会显示更低的沾污。

实施例15

本实施例考察通过向含氟化合物防污剂添加显著量的阴离子非氟

化表面活性剂，而使未煮练净化 3GT 聚酯纤维构造的地毯增强的防污性能。用于本实施例的地毯由均匀线圈(level loop)商品地毯(28 盎司/平方码，0.95 千克/平方米)组成，用未煮练净化 PTT 聚酯面纤维构成。这种试验组合物由得自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington DE 的分散性含氟化合物防污剂制成，其含有浓度 9.1%的美国专利 3,923,715 实施例 2 公开的氟代醇柠檬酸盐尿烷和聚(甲基丙烯酸甲酯)混合物，不同的是，该含氟化合物柠檬酸盐尿烷用 1,6-己二异氰酸酯制备而不是用 1-甲基-2,4-二异氰酸根合苯制备，并且阴离子分散。此分散性含氟化合物防污剂含有浓度 0.3%的分散剂，并且含氟化合物:分散剂的比率为 30:1。这一附加的阴离子非氟化表面活性剂是 SUPRALATE WAQE，得自 Witco 公司，Houston TX。本实施例的对照地毯用相同的含氟化合物防污剂处理，其以 25% wpu 喷雾施加并且干燥到地毯表面温度为 250°F(121℃)。对照组合物和试验组合物的施加浓度(level)列于表 8。将这些试验组合物经喷雾法以 25%wpu 施加到该地毯上，并干燥到地毯表面温度 250°F(121℃)。这一试验地毯用试验方法 3，相对于对照地毯进行地板通行沾污试验方法试验。这些地毯经历 32000 次脚通行。然后按照试验方法 2 评价这些地毯，沾污性能的颜色测量和获得的数据列于表 8。

表 8. 15 的结果

含氟化合物，% owf*，100%固体基	表面活性剂商品名	离子特征	% owf*，表面活性剂，100%固体基	PTT** 聚酯地毯通行沾污试验*** ΔΔE.	FC:表面活性剂比率
0.28%	Supralate WAQE	阴离子	0.11	-1.4	2.6:1.0

FC: 表面活性剂比率是含氟化合物对分散剂与表面活性剂总和的比例

* owf: 基于纤维的重量

** PTT = 聚(环丙烷对苯二甲酸酯)的聚酯纤维

*** 试验方法 2 和 3。

表 8 的数据表明，与用相同含氟化合物防污剂但不添加阴离子非

氟化表面活性剂所处理的地毯相比，向用于未煮练净化聚(对苯二甲酸丙二酯)聚酯纤维构造的地毯的含氟化合物防污剂中添加阴离子非氟化表面活性剂会显示更低的沾污。

实施例 16

本实施例考察通过向含氟化合物防污剂添加显著量的阴离子非氟化表面活性剂，而使棉纤维构造的地毯增强的防污性能。用于本实施例的地毯由割绒家用地毯(40 盎司/平方码，1,36 千克/平方米)组成，用棉面纤维构成。这种试验组合物由和实施例 15 相同的分散性含氟化合物防污剂加上阴离子非氟化表面活性剂 SUPRALATE WAQE 制成，得自 Witco Company, Houston TX。本实施例的对照地毯用相同的含氟化合物防污剂处理，其以 25% wpu 喷雾施加并且干燥到地毯表面温度为 250°F(121℃)。对照组合物和试验组合物的施加浓度(level)列于表 9。将这种试验组合物经喷雾法以 25%wpu 施加到该地毯上，并干燥到地毯表面温度 250°F(121℃)。用加速沾污法(试验方法 1)相对于已经用相同分散性含氟化合物处理的对照地毯试验这一试验地毯。然后，按照试验方法 2 评价这些地毯，沾污性能的颜色测量和获得的数据列于表 9。

表 9. 实施例 16 的结果

含氟化合物，% owf*，100%固体基	表面活性剂商品名	离子特征	% owf*，表面活性剂，100%固体基	棉地毯，通行沾污试验** ΔΔE.	FC:表面活性剂比率
0.44%	Supralate WAQE	阴离子	0.24	-3.9	1.8:1.0

FC: 表面活性剂比率是含氟化合物对分散剂与表面活性剂总和的比例

* owf: 基于纤维的重量

** 试验方法 1 和 2。

表 9 的数据表明，与用相同含氟化合物防污剂但不添加阴离子非氟化表面活性剂所处理的地毯相比，向用于棉纤维构造的地毯的含氟化合物防污剂中添加阴离子非氟化表面活性剂会显示更低的沾污。