



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1671915 B

(45) 授权公告日 2010.05.26

(21) 申请号 03818118.5

D06M 13/256 (2006.01)

(22) 申请日 2003.07.29

D06M 13/262 (2006.01)

(30) 优先权数据

D06M 13/188 (2006.01)

10/207,405 2002.07.29 US

D06M 13/292 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2005.01.28

US 5861365 A, 1999.01.19, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

US 5861365 A, 1999.01.19, 全文.

PCT/US2003/023815 2003.07.29

CN 1370184 A, 2002.09.18, 权利要求.

(87) PCT申请的公布数据

审查员 王趁红

W02004/011714 EN 2004.02.05

(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

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 张元忠 段晓玲

(51) Int. Cl.

D06M 15/576 (2006.01)

D06M 15/33 (2006.01)

D06M 15/295 (2006.01)

D06M 15/277 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 21 页

(54) 发明名称

抗污性氟化处理

(57) 摘要

本发明公开了一种抗污剂,该抗污剂含有多氟有机化合物分散体和至少一种阳离子表面活性剂,所述的多氟有机化合物具有脲、氨基甲酸乙酯或酯键中的至少一种,并且多氟有机化合物与表面活性剂的比例约为 0.075 : 1.0- 约 5 : 1。

1. 一种抗污剂,其包括以下物质在水中的分散体:a) 含有脲或酯键中的至少一种的多氟有机化合物,和 b) 至少一种阴离子非氟化表面活性剂,其中多氟有机化合物与表面活性剂的比例为 0.075 : 1.0-5 : 1,其中所述具有脲或酯键中的至少一种的多氟有机化合物为以下反应的产物:(1) 至少一种有机聚异氰酸酯,其含有至少三个异氰酸酯基,(2) 至少一种含氟化合物,每分子中含有(a) 具有一个或多个 Zerewitinoff 氢原子的单官能团和(b) 至少两个碳原子,其中每一个含有至少两个氟原子,和(3) 足够量的水以与所述聚异氰酸酯中 5% -60% 的异氰酸酯基反应。

2. 根据权利要求 1 所述的抗污剂,其中所述的多氟有机化合物与表面活性剂的比例为 0.1 : 1.0-4 : 1。

3. 根据权利要求 1 所述的抗污剂,其中所述的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. 根据权利要求 1 所述的抗污剂,其中所述的酯为氨基甲酸乙酯。

5. 根据权利要求 3 所述的抗污剂,其中所述的阴离子表面活性剂选自 α -烯烃磺酸盐、 α -磺化羧酸盐、 α -磺化羧酸酯盐、1-辛烷磺酸盐、烷基芳基硫酸盐、十二烷基二苯基氧二磺酸盐、癸基二苯基氧二磺酸盐、丁基萘磺酸盐、 C_{16} - C_{18} 磷酸盐、缩合的萘甲醛磺酸盐、十二烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐、二甲基-5-磺基间苯二甲酸盐、和癸基二苯基氧二磺酸盐与缩合的萘甲醛磺酸钠的混合物。

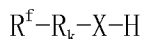
6. 根据权利要求 3 所述的抗污剂,其中所述的阴离子表面活性剂选自十二烷基二苯基氧二磺酸钠、烷基芳基硫酸盐、烷基硫酸钠、 C_{16} - C_{18} 磷酸钾、十二烷基二苯基氧二磺酸钠和癸基二苯基氧二磺酸钠与缩合的萘基甲醛磺酸钠的混合物。

7. 根据权利要求 1 所述的抗污剂,其中所述的分散体是水性分散体。

8. 根据权利要求 1 所述的抗污剂,其中所述的酯为氨基甲酸乙酯。

9. 根据权利要求 1 所述的抗污剂,其中对于多氟有机化合物来说,水的量足够与 10% -35% 的所述的异氰酸酯基反应。

10. 根据权利要求 9 所述的抗污剂,其中所述的含氟化合物含有由下式代表的单官能团:



其中,

R^f 是含有至少两个碳原子的一价脂肪族基,每个碳原子至少与两个氟原子相连;

R 是二价有机基团;

k 是 0 或者 1;和

X 是 -O-, -S-, 或 -N(R^1)-, 其中 R^1 是 H, 含有 1-6 个碳原子的烷基或者 R^f-R_k - 基。

11. 根据权利要求 10 所述的抗污剂,其中 R^f 是可被氧原子间断的含有 3-20 个碳原子的直链或支链全氟化脂肪族基。

12. 根据权利要求 11 所述的抗污剂,其中 X 是氧, R_k 是 $-(CH_2)_2-$ 。

13. 根据权利要求 1 所述的抗污剂,其中具有脲或酯键中的至少一种的多氟有机化合物是含有 3-30 个碳原子的羧酸的全氟烷基酯。

14. 根据权利要求 13 所述的抗污剂,其中所述的酯为氨基甲酸乙酯。

15. 根据权利要求 13 的抗污剂,其中所述的全氟烷基酯是柠檬酸氨基甲酸乙酯。

16. 根据权利要求 13 所述的抗污剂,其进一步包括含有 10-20 的调节维氏硬度的非氟化烯类聚合物。

17. 根据权利要求 16 所述的抗污剂,其中所述的非氟化烯类聚合物是聚甲基丙烯酸甲酯。

18. 一种用于纤维底物抗污处理的方法,其包括施用权利要求 1-17 任何一项的抗污剂到纤维底物的步骤。

19. 根据权利要求 18 所述的方法,其中的施用通过喷洒或者起泡进行。

抗污性氟化处理

背景技术

[0001] 以下定义由美国纺织品染化师协会 (AATCC) 在 AATCC 技术手册中使用, Vol. 77, 第 409 和 413 页, 2002, 美国纺织品染化师协会, Research Triangle Park, NC。

[0002] “洗涤剂”是一种含有一种或多种作为活性成分的清洁剂。“污垢”是污物、油渍, 或其它不经常出现在底物因如纺织材料上的物质。纺织品“染污”指的是使纺织品底物因污垢覆盖或浸渍变得或多或少不均匀的过程。“抗污垢剂”是施用于或结合在地毯表层纤维阻止和 / 或限制污垢形成的物质。“表面活性剂”是降低液体, 通常是水的表面张力的可溶的或可分散的物质。

[0003] 定义“铺地织物”与“具有由织物组成的使用表面, 且通常用作铺地”的物品是同源定义。下文中, 术语“地毯”用于描述这种铺地织物。

[0004] The Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology, 第三版, John Wiley & Sons, New York NY, 1985 第 1142 页在讨论“表面活性剂和清洁系统”时, 声明“术语洗涤剂通常与表面活性剂互换使用”。

[0005] 在现有技术中, 广泛地报道了生产之后, 在使用抗污剂或用清洗剂清洗后, 地毯织物纤维之上残留油渍或洗涤剂是后来的污垢的原因。例如, W. F. Taylor 和 H. J. Demas 的“ The Why' s of Carpet Soil”, Textile Ind, 1968 年 11 月, 第 83-87 页, 在第 83-84 页评述“如果纤维含有油膜, 可能发生严重的染污。这一现象与绝大多数地毯清洗之后没有完全除去的洗涤剂染污问题相关。由于空气中的油脂沉积在地毯表面之上, 纤维上不适当的润滑剂能导致这种结果。”作者们将油渍和洗涤剂作为等同的致因。他们接着列出“考虑到尼龙地毯的染污结果”, 并声明 (第 87 页) “残留的油性物质导致纺织品染污增加的效应在文献中已经充分证明。如果纤维中含有油性膜则会发生严重染污”。其它出处, 如 W. Postman, 在“ Spin Finishes Explained” 中, Textile Research Journal, Vol. 50#7, 444-453 (1980 年 7 月), 在第 445 页指出“..... 由于差的洗涤性能导致染色问题和潜在的染污斑点, 必须在温和的洗涤条件下除去纱线上的润滑剂.....”。

[0006] 有关地毯制造业的技术信息中充斥着关于由于过量油脂或洗涤剂或与其相关导致染污加重的警告信息。当前的万维网网址包括: 1. http://www.carpetbuyershandbook.com/common_cleaning_challenges.htm

[0007] Carpet Buyers Handbook 网站 (2002 年 7 月 25 日登录):

[0008] “通常, 再污染可归因于清洗中留下的洗涤剂残留物。基于设计, 洗涤剂吸附污垢。由于清洗后在地毯中留下洗涤剂, 其可以迅速地吸附污垢。

[0009] 2. <http://www.hoovercompany.com/ftp/cguide.pdf>

[0010] Hoover Consumer Guide to Carpet Cleaning 网站 (2002 年 7 月 25 日登录):

[0011] “某些清洗剂含有油脂, 可造成再污染;.....”

[0012] 3. http://www.carpet-rug.com/drill_down_2.cfm?page=14&sub=3

[0013] Carpet and Rug Institute (CRI) 网站 (2002 年 7 月 25 日登录)

[0014] “从地毯中冲洗掉所有的洗涤剂以防止加速再污染。”

[0015] 4. <http://cms.3m.com/cms/US/en/2-78/iFeRkFQ/view.jhtml>

[0016] 3M 网站 (2002 年 7 月 25 日登录) :

[0017] “清洗剂不仅可留下通常覆盖地毯保护表面的皂质残留物,还吸附并固定污物。”

[0018] 5. http://antron.dupont.com/content/how_to/ant02_06.shtml

[0019] DuPont Antron^{*} 网站, C 部分, Deep Cleaning (2002 年 7 月 25 日登录) :

[0020] “还需注意某些使用洗涤剂的方法可导致再污染。这种情况发生在清洗之后洗涤剂保留在纤维表面。所述洗涤剂将不断地吸附污垢,致使地毯看上去是肮脏的。”

[0021] 分散的抗污配方的制造者后来争取仅使用含有足够的分散剂的配方,分散剂的量能够使其配方在装运时保持稳定的分散性。上述限制的结果如在表 1 中所示,该表示出了在代表性的商品化地毯抗污配方中含氟化合物分散剂的比例。在表 1 中,含氟化合物与分散剂计算的重量比范围为 14 : 1-30 : 1。

[0022] 表 1. 在商品化抗污剂中常规表面活性剂的比例

[0023]

现有技术 组合物 (参考)	含氟化合物 组分	分散剂	含氟化合物： 分散剂的比例
抗污剂 1 ^(a)	28%	2%	14 : 1
抗污剂 2 ^(b)	22.6%	1.4%	16 : 1
抗污剂 3 ^(c)	9.1%	0.3%	30 : 1
抗污剂 FCT-3 ^(d)	201.6g	11g	18.3 : 1
抗污剂 FCT-7 ^(d)	50g	2.5g	20 : 1
抗污剂 FCT-8 ^(d)	50g	2.5g	20 : 1

[0024] (a) 抗污剂 1 是根据美国专利 5414111 的实施例 1 制备的阴离子分散氟化聚氨酯抗污剂。

[0025] (b) 抗污剂 2 是根据美国专利 5411766 的实施例 1 制备的阴离子分散氟化聚氨酯抗污剂。

[0026] (c) 抗污剂 3 是根据美国专利 3923715 的实施例 2 制备的阴离子分散氟化聚氨酯抗污剂,除了在合成全氟烷基柠檬酸氨基甲酸乙酯时使用相当量的 1,6- 己二异氰酸酯代替 1- 甲基 -2,4- 二异氰酸苯之外。如在此处的实施例 2 所描述的,所述的柠檬酸氨基甲酸乙酯与聚(异丁烯酸甲酯)乳胶混合。

[0027] (d) 抗污剂 FCT-3、FCT-7 和 FCT 8 在美国专利 5714082 中描述。

[0028] 典型地,发运抗污剂配方采用浓缩的形式,并在使用地点用水稀释。在这种配方中,商业化的分散剂含量保持在接近能保证发运、稀释和使用时分散稳定性的最低量。

[0029] 在制造过程中,需要有增强的抗污剂以处理如地毯的纤维底物,并在染污的地毯上使用清洗剂时或之后使用。这种增强的抗污剂将提供更好的抗污性能。

[0030] 本发明包括具体的以分散剂形式的抗污剂配方,其中含有实质上较保证稳定的分散的量多的表面活性剂。尽管指出残留油脂或者表面活性剂导致地毯快速染污,但已经发现提高表面活性剂在抗污剂中的含量能够提高其性能。

[0031] 发明概述

[0032] 本发明涉及一种抗污剂,其包括在水中或水和溶剂中的分散体:a) 含有脲、氨基甲酸乙酯或酯键中的至少一种的多氟有机化合物,和 b) 至少一种阴离子非氟化表面活性剂,其中多氟有机化合物与表面活性剂的比例约为 0.075 : 1.0-5 : 1。

[0033] 本发明还包括一种纤维底物抗污处理方法,其中包括向纤维底物施用抗污剂,该抗污剂包括在水中或水和溶剂中的分散体:a) 含有脲、氨基甲酸乙酯或酯键中的至少一种的多氟有机化合物,和 b) 至少一种阴离子非氟化表面活性剂,其中多氟有机化合物与表面活性剂的比例约为 0.075 : 1.0-约 5 : 1。

[0034] 本发明进一步包括用抗污剂处理的地毯,该抗污剂包括在水中或水和溶剂中的分散体:a) 含有脲、氨基甲酸乙酯或酯键中的至少一种的多氟有机化合物,和 b) 至少一种阴离子无氟表面活性剂,其中多氟有机化合物与表面活性剂的比例约为 0.075 : 1.0-约 5 : 1。

[0035] 发明详述

[0036] 为达到本发明的目的,术语“分散剂”用于描述用来制备抗污剂中的稳定分散体的表面活性剂,而术语“表面活性剂”用于描述额外的阴离子非氟化表面活性剂,其用来提高本发明的组合物的抗污性能。应该认识到相同的非氟化表面活性剂既可用作分散剂,也可用作表面活性剂。

[0037] 本发明涉及一种抗污剂,包括在水或水和溶剂中的分散体:a) 含有脲、氨基甲酸乙酯或酯键中的至少一种的多氟有机化合物,和 b) 至少一种阴离子非氟化表面活性剂,其中多氟有机化合物与表面活性剂的比例约为 0.075 : 1.0-约 5 : 1。

[0038] 本发明的增强抗污剂包括一种或多种多氟有机化合物和至少一种阴离子非氟化表面活性剂,其含量超过保证稳定的分散性的量。表 1 示出了在现有技术中,氟化合物:分散剂的比例范围为 14 : 1-30 : 1。

[0039] 明显地,选择添加的表面活性剂必须基于与多氟有机化合物和所用的任一种分散剂相容。

[0040] 在本发明的实施中,任一非氟化表面活性剂或其混合物都是有用的。这些包括阴离子非氟化表面活性剂和阴离子水溶助长剂非氟化表面活性剂,包括磺酸盐、硫酸盐、磷酸盐和羧酸盐。适用于本发明的商品可获得阴离子非氟化表面活性剂包括 α -烯烴磺酸盐、 α -磺化羧酸盐、 α -磺化羧酸酯盐、1-辛烷磺酸盐、烷基芳基硫酸酯、十二烷基二苯醚二磺酸盐、癸基二苯醚二磺酸盐、丁基萘磺酸盐、 C_{16} - C_{18} 磷酸盐、缩聚的萘甲醛磺酸盐、十二烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐、二甲基-5-磺基间苯二甲酸盐、和癸基二苯基氧二磺酸盐与缩聚的萘基甲醛磺酸盐的混合物。优选钠和钾盐。

[0041] 优选的阴离子非氟化表面活性剂是十二烷基二苯醚二磺酸、烷基芳基硫酸的钠或钾盐、烷基硫酸盐、 C_{16} - C_{18} 磷酸钾、十二烷基二苯基氧二磺酸盐和癸基二苯基氧二磺酸盐与缩聚的萘基甲醛磺酸盐的混合物。

[0042] 所述的阴离子非氟化表面活性剂是在分散剂或者分散多氟有机化合物的量之外

加入的。特别地,本发明的增强的抗污剂含有的含氟有机化合物具有脲、氨基甲酸乙酯或酯键中的一种(下文中“含氟化合物”或“FC”)。含氟化合物与表面活性剂(表面活性剂和分散剂的总量)的比约为 0.075 : 1.0-约 5 : 1,优选约为 0.2 : 1-约 4 : 1,和更优选约为 0.1 : 1.0-约 4 : 1。该配方与传统的抗污配方明显不同,传统抗污配方的含氟化合物与分散剂的比为 14 : 1-30 : 1 重量,如前所述。

[0043] 任何适宜的具有脲、氨基甲酸乙酯或酯键中的至少一种的含氟有机化合物都可在此处使用。适宜于在本发明的抗污剂组合中使用的含氟化合物包括 Kirchner 在美国专利 5414111 中描述的多氟含氮有机化合物,在此引入作为参考,和每个分子中至少具有一个脲键的化合物,该化合物由以下反应制备:(1)至少一种有机聚异氰酸酯或每个分子中含有至少三个异氰酸酯基团的聚异氰酸酯混合物,(2)至少一种含氟化合物,每分子中含有(a)具有一个或多个 Zerewitinoff 氢原子的单官能团和(b)至少两个碳原子,其中每一个含有至少两个氟原子,和(3)足够量的水以与所述聚异氰酸酯中约 5% - 约 60% 的异氰酸酯基反应。Zerewitinoff 氢是一种含在有机化合物中的活性氢[例如, -OH, -COOH, -NH, 等]。Zerewitinoff 氢的量可通过将所述化合物与 CH_3Mg 卤化反应释放出 CH_4 , 测量体积,给出所述化合物中活性氢的估计量。伯氨在寒冷条件下反应释放出 1 摩尔 CH_4 ; 在加热的条件下通常是 2 摩尔[有机化学 Paul Karrer, 英文翻译由 Elsevier 1938 出版, 第 135 页]。

[0044] 在一优选的实施方式中,水的量足够与聚异氰酸酯中约 10% - 约 35% 的异氰酸酯基反应,最优选,在约 15% - 约 30% 之间。

[0045] 很多种含有一个官能团的含氟化合物都可使用,只要每个含氟化合物中含有至少两个碳原子和每个碳原子都与至少两个氟原子相连。例如,所述的含氟化合物可由下式表示:



[0047] 其中, R^f 是含有至少两个碳原子的一价脂肪族基,每个碳原子至少与两个氟原子相连;

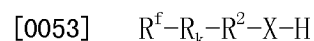
[0048] R 是有机二价基团;

[0049] k 是 0 或者 1;和

[0050] X 是 -O-, -S-, 或 -N(R^1), 其中 R^1 是 H, 含有 1-6 个碳原子的烷基或者 $\text{R}^f\text{-R}_k$ - 基。

[0051] 对于本发明的目的,假设伯氨提供一个如 Zerewitinoff 等定义的活性氢。

[0052] 在一个更具体的实施方式中,所述的含有一个单官能团的含氟化合物可由下式表示:

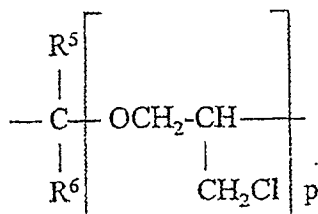
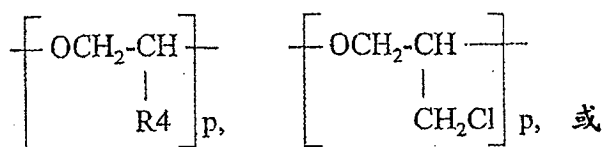


[0054] 其中 R^f 和 k 的定义如上;

[0055] R 是二价基团: $-\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{SO}-$, $-\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{SO}_2-$, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^3)-$, 或 $-\text{CON}(\text{R}^3)-$ 其中 m 是 1-22, 且 R^3 是 H 或 1-6 个碳原子的烷基;

[0056] R^2 是二价直链烃基,可任选地被以下基团封端

[0057]



[0058] 其中 n 是 0-12, p 为 1-50, 和 R^4 、 R^5 和 R^6 相同或不同, 为 H 或含有 1-6 个碳原子的烷基; 和

[0059] X 是 -O-, -S-, 或 -N(R^7), 其中 R^7 是 H, 含有 1-6 个碳原子的烷基或 $\text{R}^f\text{-R}_k\text{-R}^2$ -基。

[0060] 更具体地, R^f 是含有 3-20 个碳原子的可被氧原子间断的全氟直链或支链脂族基。

[0061] 在一个优选的实施方式中, 所述的含有一个单官能团的含氟化合物可由下式表示:

[0062] $\text{R}^f\text{-(CH}_2)_q\text{-X-H}$

[0063] 其中 X 是 -O-, -S-, 或 -N(R^7)-, 其中 R^7 是 H, 含有 1-6 个碳原子的烷基或者 $\text{R}^f\text{-R}_k\text{-R}^2$ -基团。

[0064] R^f 是全氟烷基, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_r$ 的混合物, 其中 r 是 2-18; 和

[0065] q 是 1, 2 或 3。

[0066] 在一更特殊的实施方式中, R^f 是全氟烷基, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_r$ 的混合物; 和 r 是 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 和 18。在另一个优选的实施方式中, r 主要是 6 和 8。前述优选实施方式更易商购, 因此较便宜, 而后者可提供提高的性能。

[0067] 能够用作本发明的含有一个单官能团的含氟化合物的代表性的含氟脂肪族醇有:

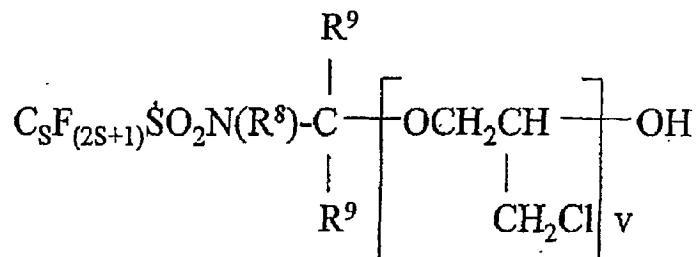
[0068] $\text{C}_s\text{F}_{(2s+1)}(\text{CH}_2)_t\text{OH}$,

[0069] $(\text{CF}_3)_2\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_u\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,

[0070] $\text{C}_s\text{F}_{(2s+1)}\text{CON}(\text{R}^8)(\text{CH}_2)_t\text{OH}$,

[0071] $\text{C}_s\text{F}_{(2s+1)}\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^8)(\text{CH}_2)_t\text{OH}$,

[0072]



[0073] 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 或含有 1-6 个碳原子的烷基。

[0074] 在另一个实施方式中, 具有一个单官能团的含氟化合物可由式: $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_w\text{CH}_2\text{OH}$

表示,其中w是1-10。后面的含氟化合物是已知的含氟化合物,可由四氟乙烯与甲醇反应制备。而另一这种化合物是化学式为 $\text{CF}_3(\text{CF}_3)\text{CHOH}$ 的 1,1,1,2,2,2-六氟-异丙醇。

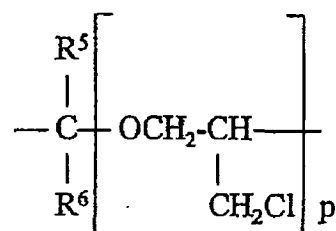
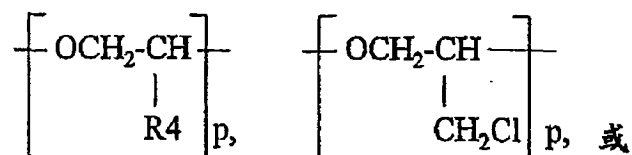
[0075] 在本发明的另一个实施方式中,含有一个单官能团的非氟化有机化合物与一个或多个所述的含氟化合物联用。通常,聚异氰酸酯中约1-约60%的异氰酸酯基与至少一种所述的非氟化化合物反应。例如,所述非氟化化合物可由下式表示:

[0076] $\text{R}^{10}-\text{R}^{11}_k-\text{YH}$

[0077] 其中, R^{10} 是 C_1-C_{18} 烷基, C_1-C_{18} ω -链烯基或者 C_1-C_{18} ω -链烯氧基;

[0078] R^{11} 是

[0079]



[0080] 其中, R^4 、 R^5 和 R^6 相同或不同,是H或者含有1-6个碳原子的烷基,和p是1-50;

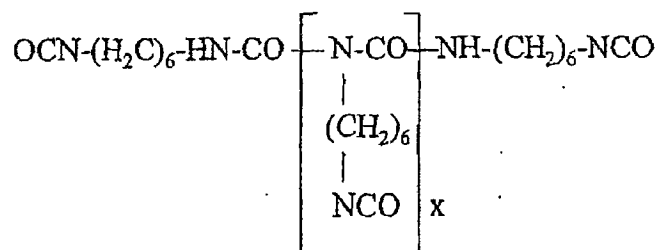
[0081] Y是-O-, -S-, 或 $-\text{N}(\text{R}^7)-$;其中 R^7 是H或者含有1-6个碳原子的烷基,和

[0082] k和p定义如上。

[0083] 例如,所述的非氟化化合物可以是链烷醇或者聚亚氧烷基乙二醇的一烷基或一链烯基醚或酯。该化合物的特殊的实例包括硬脂醇、聚亚氧烷基乙二醇一甲醚、聚亚氧烷基乙二醇的一烯丙醚或甲代烯丙醚、聚亚氧烷基乙二醇的一甲基丙烯酸或丙烯酸酯等。

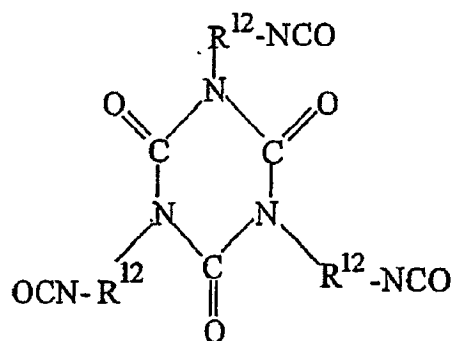
[0084] 任何具有三个或以上氰酸酯基的聚异氰酸酯可为本发明的目的而使用。例如,可以使用具有下式的1,6-己二异氰酸酯均聚物:

[0085]



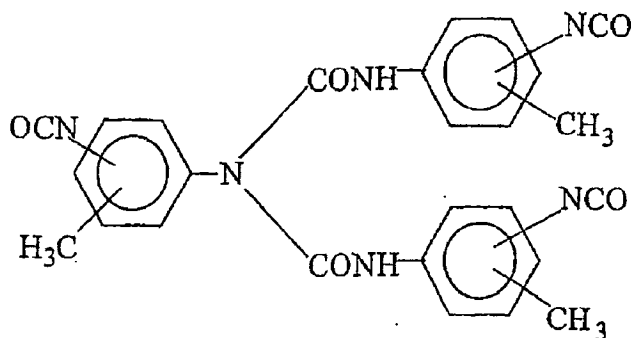
[0086] 其中,x是等于或大于1的整数,优选在1-8之间。因为其可商购,这种1,6-己二异氰酸酯均聚物优选用于本发明的目的。还可采用烃二异氰酸酯衍生的异氰脲酸酯的三聚物,其可以用下式表示:

[0087]



[0088] 其中 R^{12} 是二价烃基, 优选脂族、脂环族、芳族或芳脂族。例如, R^{12} 可以是 1,6 亚己基、甲苯或亚环己基, 优选前者。其它适用于本发明目的的聚异氰酸酯通过三摩尔甲苯异氰酸酯与 1,1,1-三(羟甲基)-乙烷或 1,1,1-三(羟甲基)-丙烷反应获得。其它适用于本发明目的的聚异氰酸酯的实例有甲苯二异氰酸酯和 3-异氰酸基甲基-3,4,4-三甲基环己基异氰酸酯的异氰酸酯三聚物, 如次甲基-三-(苯基异氰酸酯)。同样适用于本发明目的是具有下式的聚异氰酸酯:

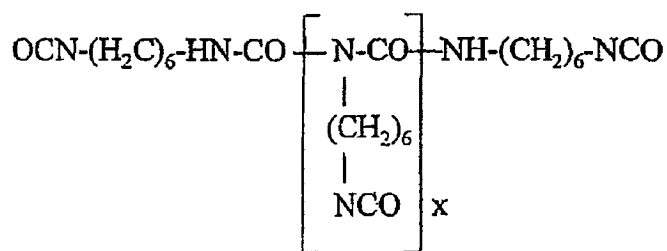
[0089]



[0090] 用于本发明的多氟有机化合物通过 (1) 至少一种聚异氰酸酯或每个分子中至少含有三个聚异氰酸酯基的聚异氰酸酯的混合物, 与 (2) 至少一种含氟化合物, 每分子中含有 (a) 具有一个或多个 Zerewitinoff 氢原子的单官能团和 (b) 至少两个碳原子, 其中每一个至少含有两个氟原子反应而制备。此后, 其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-约 95% 的异氰酸酯基团在水与聚异氰酸酯反应之前已经反应。换句话说, 通常水的量足够与聚异氰酸酯中约 5-约 60% 的异氰酸酯基团反应。优选, 约为 60-90% 的异氰酸酯基团在水与聚异氰酸酯反应之前反应, 最优选约 70-85% 的异氰酸酯基团在水与聚异氰酸酯反应之前反应。因此, 在一个优选的实施方式中, 水的量足够与约 10-约 35% 的异氰酸酯基团反应, 最优选 15-30%。

[0091] 在一个实施方式中, 水改性的氨基甲酸酯氟化合物通过 Desmodur N-100、Desmodur N-3200 或 Desmodur N-3300, 或者其混合物与低于化学计量的含有一个官能团的全氟化合物的顺序催化反应, 然后与水反应获得。Desmodur N-100 和 Desmodur N-3200 都是可从 Mobay Corporation 商购的 1,6-己二异氰酸酯均聚物。二者可能都是用美国专利 3124605 中描述的方法制备的, 并可能产生一、二、三、四及更高级衍生物的混合物, 其可由以下通式表示:

[0092]



[0093] 其中 x 是等于或大于 1 的整数, 优选在 1-8 之间。

[0094] 典型性能 平均当量重量 NCO 含量%

[0095] Desmodur N-100 191 22.0

[0096] Desmodur N-3200 181 23.2

[0097] Desmodur N-100 中典型的 NCO 含量近似于 SRI 国际报告 (异氰酸酯 No. ID, 1983 年 7 月, 第 279 页) 所列出的含量

[0098] 1,6-己二异氰酸酯均聚物具有以下组成:

[0099] 产品组成 重量%

[0100] 1,6-己二异氰酸酯 0.1

[0101] 一缩二脲 44.5

[0102] 二缩二脲 17.4

[0103] 三缩二脲 9.5

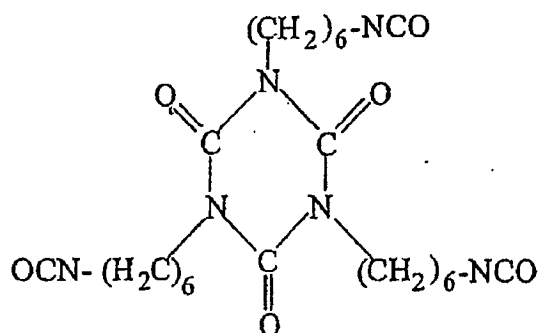
[0104] 四缩二脲 5.4

[0105] 更高分子量的衍生物 23.1

[0106] NCO 含量 21.8

[0107] 基于其平均当量和 NCO 含量, 比较一、二、三、四等, DesmodurN-3200 的含量应低于 Desmodur N-100 产品的含量。Desmodur N-3300 是一种 1,6-己二异氰酸酯衍生的异氰酸酯三聚物, 可由下式表示:

[0108]



[0109] 水改性的氨基甲酸盐含氟化合物典型地由以下反应制备, 首先向反应器中加入聚异氰酸酯、全氟烷基化合物和如甲基异丁基酮 (MIBK) 的干有机溶剂。反应物的添加顺序并不严格。脂肪族聚异氰酸酯和全氟烷基化合物具体添加量依其当量以及反应容器的工作容量而定, 并调整以使加入的全部 Zerewitinoff 活性氢与所需的加入的总的 NCO 基团的 40-95% 反应。干溶剂的重量通常为总加入量的 15-30%。在氮环境中搅拌所述加入物, 加热到 40-70℃。加入催化剂, 代表性的是二丁基锡二月桂酸盐本身, 或作为在 MIBK 中的溶剂, 加入量依赖于进料量, 但通常非常小, 例如 1-2 份每 10000 份聚异氰酸酯。在生成物放

热后,在 65-105℃下搅拌混合物 2-20 小时,搅拌时间从催化剂加入起算,此后,在将温度调整到 55-90℃之间后,用水本身或者与湿 MIBK 另处理 1-20 小时。

[0110] 使用超过化学计量的聚异氰酸酯可保证氟化的和未氟化的有机化合物完全反应,在随后的反应中与水结合,得到优选适用于本发明的抗污剂的含氟化合物。

[0111] 在 Dettre 等的美国专利 3,923,715 中,描述了适用于本发明的含氟化合物的另一个实施方式,包括全氟烷基酯和起与烯类聚合物的混合物,引入此处作为参考。由 Dettre 公开的含氟化合物包括一种组合物水性分散体,该组合物,包括 0-95%的具有调整维氏硬度约 10-20 未氟化烯类聚合物和 5%至小于 100%的含有 3-30 个碳原子羧酸的全氟烷基酯。美国专利 3923715 中公开了挥发性在最小化易燃性方面的重要性。

[0112] 许多已知的氟化醇和有机酸的酯都可作为本发明中有益的全氟烷基酯使用。能够用于制备酯的有代表性的氟化醇有 $(\text{CF}_3)_2\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_p\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 p 为 1-5; $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_q\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 q 是 1-5; $\text{R}^f\text{SO}_2\text{N}(\text{R}')\text{CH}_2\text{OH}$ 其中 R^f 是含有 4-12 个碳原子的全氟烷基, R' 是 H 或低级烷基; $\text{C}_n\text{F}_{(2n+1)}(\text{CH}_2)_m\text{-OH}$ 或 -SH , 其中 n 是 3-14 和 m 是 1-12; $\text{R}^f\text{CH}_2\text{C}(\text{X})\text{H}(\text{CH}_2)_t\text{OH}$, 其中 r 大于 1, X 是 $-\text{O}_2\text{C}-$ 烷基、 $-(\text{CH}_2)_s\text{OH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_s\text{O}_2\text{C}$ 烷基或 $-\text{OH}$, 其中 s 是 0-10 的整数, R^f 是具有 3-21 个碳原子的全氟烷基; $\text{R}^f\text{CON}(\text{R})-(\text{CH}_2)_t\text{OH}$, 其中 R^f 是具有 4-18 个碳原子的全氟烷基, t 是 2-6, 和 R 是具有 4-10 个碳原子的烷基。

[0113] 优选的氟化酯使用具有式 $\text{C}_n\text{F}_{(2n+1)}(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ 的全氟烷基脂肪族醇, 其中 n 约为 3-14, m 是 1-3。最优选, 形成酯的醇的混合物中 n 主要是 10、8 和 6, m 是 2。所述酯通过醇或醇的混合物与可含有 3-30 个碳原子且含有其它取代基的一或多元羧酸反应获得。在一种制备酯的方法中, 所述的醇在催化量的对甲苯磺酸和硫酸的存在下与酸和苯一起加热, 反应水通过与苯共蒸馏除去以分离酯。

[0114] 通过已知的 2-全氟烷基乙基碘、 $\text{C}_n\text{F}_{(2n+1)}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 用发烟硫酸水解, 制备式 $\text{C}_n\text{F}_{(2n+1)}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的 2-全氟烷基乙醇, 其中 n 是 6-14, 和优选 2-全氟烷基乙醇的混合物, 其中 n 的值如上。所述的 2-全氟烷基乙基碘通过已知的全氟烷基碘与乙烯反应制备。所述的全氟烷基碘通过已知的使用四氟乙烯的调聚反应制备, 因此所得到的每一全氟烷基碘因 $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)-$ 单元而不同。

[0115] 为制备适宜于作为本发明含氟化合物组分的全氟烷基酯, 其中分子中全氟烷基部分的碳原子数目范围为 6-14, 要除去沸点约低于 116-119℃ ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$ 的大气压沸点) 和 5 毫米压力 (666Pa) (5 毫米压力下 $\text{C}_{14}\text{F}_{29}\text{I}$ 的沸点范围) 下约高于 93-97℃的全氟烷基碘。得到全氟烷基碘的混合物, 其中分子中全氟烷基部分的碳原子数目范围为 6-14。另一种制备作为本发明含氟化合物组分使用的酯的方法是, 将全氟烷基乙基溴或碘与碱金属的羧酸盐在无水乙醇中反应。

[0116] 优选作为本发明含氟化合物组分的氟代酯是柠檬酸氨基甲酸乙酯。其中, 柠檬酸酯通过该酯与异氰酸酯化合物反应改性, 例如 1,6-己二异氰酸酯与柠檬酸酯的 $-\text{OH}$ 基团反应形成氨基甲酸乙酯键。

[0117] 全氟烷基酯与烯类聚合物联合也适用于本发明。烯类聚合物指的是由乙烯基单体 (乙烯基化合物), 包括氯乙烯和醋酸乙烯酯、偏二氯乙烯、丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸酯、丙烯腈、苯乙烯和乙烯基酯聚合或共聚得到的聚合物以及其它无数的具有以下特征的聚合物, 即单体分子中的双键在聚合反应中打开以获得聚合物的碳链。烯类聚合物具有约

10-约20的调整的维氏硬度。优选的乙烯类聚合物是具有16.1的调整的维氏硬度的聚(甲基丙烯酸甲酯)。

[0118] 调整的维氏硬度与抗污效果有关。在Eberbach Micro Hardness Tester (Eberbach Corp., Ann Arbor, MI) 中,使用维氏金刚石硬度试验压头。使用在American Society of Testing Materials Standard D1474-68 努普硬度试验中公开的步骤,并经过下列调整。用维氏硬度试验压头代替努普硬度试验压头,使用50g的负载代替25g的负载,负载的时间由18s改为30s,测量的相对湿度由 $50 \pm 5\%$ 改为 $25 \pm 10\%$,并且使用维氏方程式代替努普方程式计算硬度值。

[0119] 维氏硬度方法在the American Society of Testing Materials Standard E 92-67 中描述。有关维氏硬度试验压头和维氏硬度计算的描述引入此处。

[0120] 术语“调整的维氏硬度”指的是用维氏方程式但不是维氏方法得到的硬度值。所述的满足本发明抗污剂功能的烯类聚合物必须具有约10-20的维氏硬度。聚合物样品的调整硬度可通过将其以溶剂溶液的形式沉积在玻璃板上,在约150-175°C下加热3-5分钟蒸发溶剂,得到均匀的涂层进行测定。作为选择,也可通过溶剂蒸发后在100-150°C下在玻璃板间加压得到均匀涂层。任何适宜的溶剂都可用于来溶解该聚合物,醚、酮和其它良好的溶剂类型特别有用。所述的涂层要足够厚(75-250微米)以使得在试验中使用的硬度试验压头穿透不能穿透15%的涂层厚度。

[0121] 使用无氧系统和引发剂如过硫酸钾/亚硫酸氢钠联合的引发剂,可通过已知的水性乳液聚合作用制备聚(甲基丙烯酸甲酯)乳液,以提供含有高分子量和窄分子量分布的非常细小颗粒的分散体。

[0122] 所述的氟代酯的水性分散体(系)可与聚(甲基丙烯酸甲酯)的水性胶乳混合以制备在水中可延展的组合物,并且可稀释施用于底物。在稀释前,所述的分散体(系)通常含有约5-15%的氟代酯和3-30%的甲基丙烯酸甲酯聚合物。

[0123] 本发明的含氟化合物组分可储存和/或用作为制备或者经过进一步溶剂稀释后,或者通过标准技术转化为水性分散体(系)使用分散剂稳定分散体(系)。本发明的含氟化合物组分通过标准的技术转化为在水中的分散体(系),或者在水和溶剂混合物中的分散体(系)。虽然,通常需要最小化抗污剂中的有机溶剂,但可以使用残留或添加的溶剂如低分子量醇(例如,乙醇)或酮(例如,丙酮或MIBK)。优选用于实施本发明实践的是可任选地含有溶剂和分散稳定剂如乙二醇的水性分散体(系)。该含氟化合物分散体(系)可与非氟化阴离子表面活性剂联合制备本发明的抗污剂。额外的非氟化阴离子表面活性剂以所需量通过搅拌加入含氟化合物分散体(系)中。该添加可以如装运时的浓缩形式或在稀释使用的地点加入含氟化合物分散体(系)中。

[0124] 在本发明的实施中,优选的抗污剂包括分子中至少具有一个脲、氨基甲酸乙酯或酯键的多氟有机化合物,该有机化合物是以下反应的产物:(1)至少一种含有至少三个异氰酸酯基团的有机聚异氰酸酯,(2)至少一种含氟化合物,每分子中含有(a)具有一个或多个Zerewitinoff氢原子的一个单官能团和(b)至少两个碳原子,其中每一个至少含有两个氟原子,和(3)足够量的水以与该聚异氰酸酯中约5%-约60%的异氰酸酯基反应,与至少一种阴离子非氟化表面活性剂联用,该阴离子无氟表面活性剂选自十二烷基二苯醚磺酸钠、烷基芳基硫酸盐、烷基硫酸钠、 C_{16} - C_{18} 磷酸钾、十二烷基二苯醚二磺酸钠和癸基二苯醚

磺酸盐与缩合的萘基甲醛磺酸盐的混合物。

[0125] 本发明还包括一种处理纤维底物以抗污的方法,包括向纤维底物施用一种抗污剂,该抗污剂包括一种在水或水和溶剂中的分散剂:a)含有脲、氨基甲酸乙酯或酯键中的至少一种的多氟有机化合物,和b)至少一种阴离子非氟化表面活性剂,其中多氟有机化合物与表面活性剂的比例约为0.075:1.0-约5:1。

[0126] 适用于本发明产品的底物有薄膜,纤维,纱,织物,地毯或其它由天然的、天然改性的或合成的聚合物得到的,或由这些其它纤维物质混合物得到的细丝、纤维或纱线制成的物品。具体的代表性的实例有棉花,羊毛,丝,包括尼龙6、尼龙6,6和芳族聚酰胺的尼龙,包括聚(对苯二甲酸亚乙酯)和聚(三亚甲基对苯二甲酸酯)(分别简称为PET和PTT)的聚酯、聚(丙烯腈)、聚烯烃、黄麻、剑麻及其它纤维素。本发明的抗污剂赋予纤维底物抗污和/或油脂、水性和污物抗性。根据本发明,特别有意义的底物类型是地毯,特别是尼龙地毯,本发明的抗污剂适用于上述底物。

[0127] 本发明的抗污剂可通过各种通常的工艺施用于适宜的底物。在一个实施方案中,抗污剂的施用通过喷洒或者起泡进行。对于纤维底物的最终用途,可使用其水性分散体(系)或有机溶剂的溶液通过刷、浸渍、喷洒、填充、辊涂、起泡等使用。也可通过传统的槽染色工艺、连续染色工艺或者丝条流程使用这些抗污剂。本发明的抗污剂可如此或与其它织物整理剂、加工助剂、起泡剂、润滑剂、抗着色剂等联用施用于底物。该新试剂可提供比当前的地毯含氟化合物抗污剂提高的早期抗污性能。该产品可用于地毯加工厂,由地毯零售商或安装者用于在安装之前或新安装的地毯。

[0128] 本发明进一步包括使用抗污剂处理的纤维底物,所述的抗污剂包括一种在水或水和溶剂中的分散剂:a)含有脲、氨基甲酸乙酯或酯键中的至少一种的多氟有机化合物,和b)至少一种阴离子非氟化表面活性剂,其中多氟有机化合物与表面活性剂的比例约为0.075:1.0-约5:1。

[0129] 本发明的纤维底物包括前述的底物。特别有意义的是地毯,特别是尼龙地毯。用于处理本发明底物的抗污剂如在此文中前面所述。各种使用抗污剂的方法如上所述。本发明的经处理的底物具有优良的抗污和/或油脂、水性和污物抗性。

[0130] 与现有技术的教导和实施相反,当施用于纤维底物时,本发明的抗污剂有效地提供增强的抗污性。

[0131] 试验方法

[0132] 试验方法1。加速染污试验

[0133] 桶式研磨机(在辊上)用来将人造污垢翻滚到地毯上。人造污垢按照AATCC Test Method 123-2000, Section 8中描述的方法制备。制备污垢涂敷颗粒:

[0134] 人造污垢3g,1升干净的尼龙树脂粒(SURLYN离子键树脂粒),直径为1/8-3/16英寸(0.32-0.48厘米),放置在干净的空罐中。SURLYN是一种乙烯/甲基丙烯酸共聚物,从E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington DE获得。关闭罐的盖子并用导管胶带密封,将罐在滚筒上滚动5分钟。所述的污垢涂敷的颗粒从罐中移去。

[0135] 制备地毯样品乙插入滚筒中:

[0136] 用于本试验的总样品的大小为8×25英寸(20.3×63.5厘米)。同时试验一个试验项目和一个对照项目。所有样品的地毯绒头放置在同一方向。各个地毯样品的短边在加

工方向切割（绒束横列）。

[0137] 方法：

[0138] 在地毯背面放置强力胶带以将地毯片结合在一起。地毯样品都放置在干净的空的桶式研磨机中，地毯绒束朝向滚筒中心。利用硬金属丝将地毯保持在滚筒内适当的位置上。污垢涂敷的树脂颗粒 250cc、和 250cc 的滚珠轴承（5/16 英寸，直径 0.79 厘米）置入桶式研磨机中。关闭桶式研磨机的盖子并用导管胶带密封。桶式研磨机在辊上以 105rpm 的转速转动 2.5 分钟。停止辊的转动并颠倒桶式研磨机的方向。再将桶式研磨机在滚筒上以 105rpm 的转速转动 2.5 分钟。移去地毯样品并用均匀真空将剩余的污垢除去。排出污垢涂敷的颗粒。样品评价：

[0139] 测量试验项目和对照项目中染污地毯相对于原始未染污的地毯的 Delta E 色差。

[0140] 试验方法 2。染污性能测色

[0141] 各个地毯的测色在加速染污试验后的地毯上进行。为了测量各个对照和试验样品地毯的颜色，将样品染污，并测量染污地毯的色彩。Delta E 是染污样品和未染污样品之间的色差，用正数表示。利用 Minolta 色度计 CR-310，测量各个项目的色差。在地毯样品的五个不同区域取色彩示数，记录平均的 Delta E。各个试验项目中的对照地毯的颜色相同，并作为试验项目。对照地毯经过没有附加表面活性剂的含氟化合物分散剂处理。

[0142] Delta Delta E 通过从试验项目的 Delta E 中减去对照地毯的 Delta E 计算。较大的 Delta Delta E 的负值意味着试验地毯具有比对照地毯更好的性能和较少的染污。较大的 Delta Delta E 正值意味着试验地毯具有比对照地毯更差的性能和更多的染污。

[0143] 试验方法 3。地面交通染污试验法

[0144] 将地毯安装在学校或办公楼的繁忙的走廊中，并在控制试验区域中由人步行通过。走廊与出口隔离，设有结实的离开垫，并且在染污试验区域之前设铺地毯区域。“步行”的单位是一个人在任何一个方向穿过，并用自动交通量计数器记录。如在试验方法 2 中进行 Delta Delta E 测量。

实施例

[0145] 实施例 1-13

[0146] 这些实施例调查了地毯提高的抗污性能，方法是向分散的含氟抗污剂中加入显著量的阴离子非氟化表面活性剂，如在表 2 中所列。这些表面活性剂可商购，如在表 3 中所列。该实施例中使用的地毯由水准环商品地毯（26oz./yd²，0.88kg/m²）构成，具有染成黄色的尼龙 6,6 表层纤维。该实施例中的对照地毯用分散的含氟抗污剂处理，由 E. I. duPont de Nemours and Company, Wilmington DE 获得，并且其中含有美国专利 5411766 中公开的 22.6% 的含氟化合物和 1.4% 的表面活性剂，并且含氟化合物与分散剂的比例为 16 : 1。该分散的含氟化合物抗污剂在 25% 的润湿附胶量（wpu）下喷洒，并在地毯表面温度 250° F（121°C）下干燥。“润湿附胶量”指在织物处理中，施于织物的液体和由该液体携带的物质的量，通常作为织物处理前的干或调湿重量的百分数表示（AATCC Technical Manual, Vol. 77, p. 414, op. cit）。试验组分由同样的分散含氟化合物抗污剂加上如在表 2 中所列的阴离子非氟化表面活性剂构成。各个试验组分在 25% wpu 下喷洒施于地毯，并在相同的地毯表面温度下干燥。对照和试验组分的应用量在表 6A 中列出。通过加速染污试

验方法 1 试验的地毯与相同的含氟化合物抗污剂处理的对照地毯相比较。试验地毯根据试验方法 1 和 2 评价,以给出表 6A 中的染污性能测色。

[0147] 对比实施例 A-H

[0148] 如在表 4 中所列,用阳离子和非离子表面活性剂代替阴离子表面活性剂,重复实施例 1 的步骤。试验组分由实施例 1-13 中描述的含氟化合物抗污剂加上如在表 4 中所列的表面活性剂构成。阳离子和非离子表面活性剂可商购,如在表 5 中所列。地毯根据试验方法 1 和 2 评价,并在表 6B 中列出结果。

[0149] 对比实施例 1

[0150] 以含氟化合物与表面活性剂 0.05 : 1.0 的比例使用 Dowfax 2A4,重复实施例 1-13 的步骤。在此比例下,如在表 6B 中所示出的,并没有呈现提高的抗污性能。

[0151] 表 2. 实施例 1-13 中使用的非氟化表面活性剂

[0152]

实施例 #	表面活性剂商品名 (按字母表顺序列出)	离子性能	组分	% 固体 含量
1	AlphastepMC48	阴离子	α -磺化羧酸和酯,钠盐	40
2	BiotergePAS8S	阴离子	1-辛基磺酸钠	40
3	Dowfax3B2 +Petrodispersant	阴离子	45% 3B2+45% 425PD 液体+10%水	43
4	Cenegen7	阴离子	烷基芳基硫酸酯	47
5	Dowfax2A4	阴离子	十二烷基二苯氧基二磺 酸钠	45
6	Dowfax3B2	阴离子	癸基二苯基氧二磺酸钠	47
7		阴离子水 溶助长剂	二甲基-5-磺基间苯二甲 酸钠	100
8	Nopcosprse9268A	阴离子	丁基萘磺酸钠	76
9	P-347	阴离子	C16-C18 磷酸钾	40
10	Petrodispersant425 liquid	阴离子	缩合萘甲醛磺酸钠	46
11	SulfonateAA-10	阴离子	十二烷基苯磺酸钠	97
12	SupralateWAQE	阴离子	烷基硫酸钠	30
13	WitcoC-6094	阴离子	α -烯烴磺酸酯	40

[0153] 表 3. 非氟化阳离子表面活性剂的来源

[0154]

实施 例 #	表面活性剂商品名	类型	供应商和地址
1	AlphastepMC-48	阴离子	Stepan, NorthfieldIL
2	BiotergePAS8S	阴离子	Witco, HoustonTX
4	Cenegen7	阴离子	YorkshireAmerica, CharlotteNC
5	Dowfax2A4	阴离子	DowChemicalCo., MidlandMI
6	Dowfax3B2	阴离子	DowChemicalCo., MidlandMI
7		阴离子水 溶助长剂	E. I. duPontdeNemoursandCo., WilmingtonDE
8	Nopcosprse9268A	阴离子	Henkel/Cognis, CincinnatiOH
9	P-347	阴离子	MatsumooYushi-Seiyaka, Osaka, Japan
10	Petrodispersant 425liquid	阴离子	PerformanceChemicalsGroup, HoustonTX
11	Sul-Fon-AteAA-10	阴离子	TennesseeChemicalCo., Atlanta GA
12	SupralateWAQE	阴离子	Witco, HoustonTX
13	WitcoC-6094	阴离子	Witco, HoustonTX

[0155] 表 4. 对比实施例 A-1 中使用的表面活性剂

[0156]

比较实 施例 #	表面活性剂 商品名	离子性能	组分	%固 体含量
A	Arquad16-29	阳离子	三甲基己基癸基氯化铵	29
B	Arquad18-50	阳离子	三甲基辛基癸基氯化铵	50

比较实施例 #	表面活性剂商品名	离子性能	组分	%固体含量
C	Arquad2C-75	阳离子	二甲基二椰油氯化铵	75
D	Avitex2153	阳离子	氨与其盐酸盐的混合物	30
E	AvitexE	阳离子	甲基硫酸季盐	42
F	Brij78	非离子	C18 醇 +20EO	100
G	Ethoquad C/25	阳离子	乙氧基化 N- 甲基椰油铵	100
H	TergitolNP-9	非离子	壬基苯酚 +9EO	100
I	Dowfax2A4	阴离子	十二烷基二苯基氧二磺酸钠	45

[0157] 表 5. 对比实施例 A-1 的表面活性剂来源

[0158]

比较实施例 #	表面活性剂商品名	类型	供应商和地址
A	Arquad16-29	阳离子	AkzoChemicals, Inc. , ChicagoIL
B	Arquad18-50	阳离子	AkzoChemicals, Inc. , ChicagoIL
C	Arquad2C-75	阳离子	AkzoChemicals, Inc. , ChicagoIL
D	Avitex2153	阳离子	E. I. duPontdeNemours&Co. , WilmingtonDE
E	AvitexE	阳离子	E. I. duPontdeNemours&Co. , WilmingtonDE
F	Brij78	非离子	Uniqema, NewCastleDE
G	EthoquadC/25	阳离子	AkzoChemicals, Inc. , ChicagoIL
H	TergitolNP-9	非离子	UnionCarbide, DanburyCT

比较实 施例 #	表面活性剂商品名	类型	供应商和地址
I	Dowfax2A4	阴离子	DowChemicalCo. , MidlandMI

[0159] 表 6A. 实施例 1-13 的结果

实施例 #	含氟化合物含量, % owf*, 100% 以固体量为基准	表面活性剂商品名	离子性能	% owf* 表面活性剂, 100% 以固体量为基准	尼龙地毯滚筒染污试验**与仅有含氟化合物的比较 $\Delta \Delta E$	FC: 含氟化合物与表面活性剂的比例
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 Blend***	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

[0161] FC: 表面活性剂的比例是含氟化合物与分散剂和表面活性剂总量的比例。

[0162] 实施例 4 和 5 以不同表面活性剂添加量重复进行。

[0163] * owf: 基于纤维的重量。

[0164] ** 试验方法 1 和 2。

[0165] *** 混合组成, 参见表 2。

[0166] 表 6B。对比实施例 A-1 的结果

[0167]

实 施 例 #	含氟化合物含量, % owf *, 100% 以固体量为 基准	表面活性剂 商品名	离子性能	% owf * 表面活性剂, 100% 以固体量为基 准	尼龙地毯 滚筒染污 试验 ** 与 仅有含氟 化合物的 比较 Δ Δ E	FC : 含氟 化合物 与表面 活性剂 的比例
A	0.2%	Arquad16- 29	阳离子	0.2	18.7	1.0 : 1.0
B	0.2%	Arquad18- 50	阳离子	0.2	9.6	1.0 : 1.0
C	0.2%	Arquad2C- 75	阳离子	0.2	12.9	1.0 : 1.0
D	0.2%	Avitex2153	阳离子	0.2	16.6	1.0 : 1.0
E	0.2%	AvitexE	阳离子	0.2	10.7	1.0 : 1.0
F	0.2%	Brij78	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%	TergitolNP- 9	非离子	0.2	14.2	1.0 : 1.0
I	0.2%	Dowfax2A4	阴离子	4.0	4.0	0.05 : 1.0

[0168] FC : 表面活性剂的比例是含氟化合物与分散剂和表面活性剂总量的比例。

[0169] * owf : 基于纤维的重量。

[0170] ** 试验方法 1 和 2。

[0171] 表 6A 和 6B 中的数据表明, 与用同样的未添加阴离子非氟化表面活性剂含氟化合物处理的地毯相比, 用含有阴离子非氟化表面活性剂的实施例 1-13 呈现较低的染污。在应用前, 在含氟抗污剂中添加阳离子和非离子非氟化表面活性剂时, 对比实施例 A-H 表明较高染污。对比实施例 1 表明, 在 FC : 表面活性剂的比为 0.05 : 1.0 时, 提高的抗污剂没有改进。

[0172] 实施例 14

[0173] 该实施例调查了由未洗涤溶液染色的尼龙 6,6 纤维构成的地毯的提高了的抗污性能,通过向分散的含氟化合物抗污剂中加入显著量的阴离子非氟化表面活性剂。在该实施例中使用的地毯含由水准环商品地毯 (26oz. /yd², 0,88kg/m²) 构成,该地毯由未洗涤溶液染成黄褐色的尼龙 6,6 表层纤维构成。用于该实施例的对照地毯用实施例 1-13 中使用的相同的分散含氟化合物抗污剂处理,以 25% wpu 喷洒,并在地毯表面温度 250° F(121℃) 下干燥。试验组分由与实施例 1-13 中同样的分散的含氟化合物抗污剂加上阴离子非氟化表面活性剂 CENENEN7(可由 Yorkshire America, Charlotte NC 获得) 构成。试验组分在 25% wpu 下喷洒到地毯上,并在地毯表面温度 250° F(121℃) 下干燥。对照和试验组分的用量在表 7 中示出。用加速染污方法试验的地毯与使用相同的分散含氟化合物抗污剂处理的对照地毯相比较。试验地毯根据试验方法 1 和 2 评价,以得出表 7 中示出的染污性能测色。

[0174] 表 7. 实施例 14 的结果。

[0175]

含氟化合物含量, % owf *, 100% 以固体量为基准	表面活性剂商品名	离子性能	% owf * 表面活性剂, 100% 以固体量为基准	尼龙地毯 滚筒染污 试验 ** 与 仅有含氟 化合物的 比较 Δ Δ E	FC : 含氟化合物 与表面活性 剂的比例
0.2%	Cenegen7	阴离子	0.36	-1.6	0.6 : 1.0

[0176] FC :表面活性剂的比例是含氟化合物与分散剂和表面活性剂总量的比例。

[0177] * owf :基于纤维的重量。

[0178] ** 试验方法 1 和 2。

[0179] 表 7 中的数据表明,与使用未添加阴离子非氟化表面活性剂的同样的含氟化合物抗污剂相比,通过向含氟化合物抗污剂中加入阴离子非氟化表面活性剂,由未洗涤溶液染色的尼龙 6,6 纤维构成的地毯具有较低的染污。

[0180] 实施例 15

[0181] 该实施例调查了由未洗涤 3GT 聚酯纤维构成的地毯的提高了的抗污性能,通过向含氟化合物抗污剂中加入显著量的阴离子非氟化表面活性剂。在该实施例中使用的地毯由水准环商品地毯 (28oz. /yd², 0,88kg/m²) 构成,该商品地毯由未洗涤 PTT 聚酯表层纤维构成。试验组分由分散含氟化合物抗污剂构成,从 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington DE 获得,其中含有 9.1% 的在美国专利 3923715 的实施例 2 中公开的氟代乙醇柠檬酸氨基甲酸乙酯和聚(甲基丙烯酸甲酯)的混合物,除了使用 1,6- 己二异氰酸酯代替 1- 甲基 -2,4- 二异氰酸苯制备所述的氟代乙醇柠檬酸氨基甲酸乙酯且是阴离子分散的之外。该分散的含氟化合物抗污剂含有 0.3% 的分散剂,且含氟化合物与分散剂的比例为 30 : 1。所加入的阴离子非氟化表面活性剂是 SUPRALATE WAQE,从 Witco Company, Houston TX 获得。用于该实施例的对照地毯使用相同的含氟化合物抗污剂在 25% wpu 下喷洒施用,

并在地毯表面温度 250° F(121℃) 下干燥。对照和试验组分的用量在表 8 中示出。试验组分在 25% wpu 下喷洒施于地毯,并在地毯表面温度 250° F(121℃) 下干燥。试验地毯采用试验方法 3 的地面交通染污试验法试验,与控制地毯比较。所述的地毯经过 32000 次步行。然后根据试验方法 2 评价地毯,染污性能测色,和所得数据在表 8 中示出。

[0182] 表 8. 实施例 15 的结果。

[0183]

含氟化合物含量, % owf *, 100% 以固体量为基准	表面活性剂商品名	离子性能	% owf * 表面活性剂, 100% 以固体量为基准	PTT ** 聚酯地毯. 交通染污实验 *** Δ Δ E	FC : 含氟化合物与表面活性剂的比例
0.28%	Supralate WAQE	阴离子	0.11	-1.4	2.6 : 1.0

[0184] FC :表面活性剂的比例是含氟化合物与分散剂和表面活性剂总量的比例。

[0185] * owf :基于纤维的重量。

[0186] ** PTT = 聚(三亚甲基对苯二甲酸)聚酯纤维

[0187] *** 试验方法 1 和 2。

[0188] 表 8 中的数据表明,与使用未添加阴离子非氟化表面活性剂的同样的含氟化合物抗污剂处理的地毯相比,通过向含氟化合物抗污剂中加入阴离子非氟化表面活性剂,由未洗涤聚(三亚甲基对苯二甲酸)聚酯纤维构成的地毯具有较低的染污。

[0189] 实施例 16

[0190] 该实施例调查了由棉纤维构成的地毯的提高了的抗污性能,通过向含氟化合物抗污剂中加入显著量的阴离子非氟化表面活性剂。在该实施例中使用的地毯由有割绒住宅用地毯(40oz. /yd², 1.36kg/m²),由棉表面纤维构成。试验组分由与实施例 15 中相同的分散含氟化合物抗污剂加上 SUPRALATE WAQE(从 Witco Company, Houston TX 获得)构成。用于该实施例的对照地毯使用相同的含氟化合物抗污剂在 25% wpu 下喷洒施用,并在地毯表面温度 250° F(121℃) 下干燥。对照和试验组分的用量在表 9 中示出。试验组分在 25% wpu 下喷洒施于地毯,并在地毯表面温度 250° F(121℃) 下干燥。试验地毯采用加速染污试验法(试验方法 1) 试验,与采用相同的分散含氟化合物处理的控制地毯比较。然后根据试验方法 2 评价地毯,染污性能测色,和所得数据在表 9 中示出。

[0191] 表 9. 实施例 16 的结果。

[0192]

含氟化合物含量, % owf [*] , 100% 以固体量为基准	表面活性剂商品名	离子性能	% owf [*] 表面活性剂, 100% 以固体量为基准	棉地毯 . 交通染污 实验 ^{**} $\Delta \Delta E$	FC : 含氟化合物与表面活性剂的比例
0.44%	Supralate WAQE	阴离子	0.24	-3.9	1.8 : 1.0

[0193] FC :表面活性剂的比例是含氟化合物与分散剂和表面活性剂总量的比例。

[0194] ^{*} owf :基于纤维的重量。

[0195] ^{**} 试验方法 1 和 2。

[0196] 表 9 中的数据表明,与使用未添加阴离子非氟化表面活性剂的同样的含氟化合物抗污剂处理的地毯相比,通过向含氟化合物抗污剂中加入阴离子非氟化表面活性剂,由棉纤维构成的地毯具有较低的染污。