

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4383171号  
(P4383171)

(45) 発行日 平成21年12月16日(2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

(51) Int.Cl.	F 1
D06M 15/576 (2006.01)	D06M 15/576
C08G 18/38 (2006.01)	C08G 18/38 Z
C08G 18/79 (2006.01)	C08G 18/79 A
C08K 5/00 (2006.01)	C08K 5/00
C08L 75/04 (2006.01)	C08L 75/04

請求項の数 3 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-534675 (P2003-534675)
(86) (22) 出願日	平成14年10月9日 (2002.10.9)
(65) 公表番号	特表2005-505701 (P2005-505701A)
(43) 公表日	平成17年2月24日 (2005.2.24)
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/033398
(87) 国際公開番号	W02003/031715
(87) 国際公開日	平成15年4月17日 (2003.4.17)
審査請求日	平成17年10月4日 (2005.10.4)
(31) 優先権主張番号	09/973,101
(32) 優先日	平成13年10月9日 (2001.10.9)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	390023674 イ・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(74) 代理人	100077481 弁理士 谷 義一
(74) 代理人	100088915 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高撥水撥油性カーペット保護剤

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも 1 つの尿素結合を有する部分的にフッ素化されたウレタンポリマーであって、その化合物が、

(1) 少なくとも 3 つのイソシアネート基を含む少なくとも 1 種の有機ポリイソシアネート、

(2) 1 分子あたりに、

(a) 1 つまたは複数のツェレウイチノフ水素原子を有する单一の官能基、および

(b) 少なくとも 2 つの炭素原子であって、それぞれが少なくとも 2 つのフッ素原子に結合しているもの

を含む、少なくとも 1 種のフルオロケミカル化合物、および

(3) 前記ポリイソシアネート中のイソシアネート基の約 5 % ~ 約 60 % と反応するのに充分な量の水

の反応の生成物であるものと、

B . 非フッ素化カチオン界面活性剤と、

C . 非フッ素化ノニオン界面活性剤と

より本質的に成る水性分散体であり、前記分散体は、酸性染料に対して染色部位を提供しないことを特徴とする分散体。

## 【請求項 2】

A . 少なくとも 1 つの尿素結合を有する部分的にフッ素化されたウレタンポリマーであつ

10

20

て、その化合物が、

(1) 少なくとも 3 つのイソシアネート基を含む少なくとも 1 種の有機ポリイソシアネート、

(2) 1 分子あたりに、

(a) 1 つまたは複数のツェレウイチノフ水素原子を有する单一の官能基、および

(b) 少なくとも 2 つの炭素原子であって、それぞれが少なくとも 2 つのフッ素原子に結合しているもの

を含む、少なくとも 1 種のフルオロケミカル化合物、および

(3) 前記ポリイソシアネート中のイソシアネート基の約 5 % ~ 約 60 % と反応するのに充分な量の水

の反応の生成物であるものと、

B . 非フッ素化カチオン界面活性剤と、

C . 非フッ素化ノニオン界面活性剤と

を含む水性分散体を前記基材へ塗布する工程を含むことを特徴とする、基材に撥水・撥油性を提供するための方法。

#### 【請求項 3】

A . 少なくとも 1 つの尿素結合を有する部分的にフッ素化されたウレタンポリマーであつて、その化合物が、

(1) 少なくとも 3 つのイソシアネート基を含む少なくとも 1 種の有機ポリイソシアネート、

(2) 1 分子あたりに、

(a) 1 つまたは複数のツェレウイチノフ水素原子を有する单一の官能基、および

(b) 少なくとも 2 つの炭素原子であって、それぞれが少なくとも 2 つのフッ素原子に結合しているもの

を含む、少なくとも 1 種のフルオロケミカル化合物、および

(3) 前記ポリイソシアネート中のイソシアネート基の約 5 % ~ 約 60 % と反応するのに充分な量の水

の反応の生成物であるものと、

B . 非フッ素化カチオン界面活性剤と、

C . 非フッ素化ノニオン界面活性剤と

より本質的に成る水性分散体で処理されている基材であり、前記分散体が酸性染料に対して染色部位を提供しないことを特徴とする基材。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【技術分野】

##### 【0001】

初期のフルオロカーボンカーペット保護剤による処理は典型的には、カチオン界面活性剤システムの範囲内で配合されていた。カチオン系の処理における汚れ抵抗性を得るためにアニオン系組成物が使用されるようになると、チップ染み (tip staining) の問題が発生するようになった。染みプロッカーで前処理したカーペットを、カチオン性またはカチオン的に分散させたフルオロケミカル撥水撥油剤で処理すると、任意に、フルオロケミカル撥水撥油剤が付着したカーペット纖維の領域に、局所的な染みが発生する可能性がある。本業界では、これをチップ染みと呼んでいる。チップ染みは、カーペット上のカチオン性材料の残分によるもので、この残分が、たとえば酸性染料の FD & C レッド No. 40 を使用して着色したソフトドリンクスの付着が原因となって、酸性染料によって染みができるサイトを提供しているものと、考えられている。

##### 【背景技術】

##### 【0002】

このチップ染みの問題を解決するために、アニオン界面活性剤システムが開発されて、カーペットの汚れ防止のために採用されたが、そのような界面活性剤システムでは撥水撥油性との妥協の産物である。キルヒナー (Kirchner) は、米国特許公報 (特許文

10

20

30

40

50

献1)、および米国特許公報(特許文献2)の中で、カーペット基材に撥油・撥水性を与えるためのある種のポリフルオロウレタン化合物について記載している。それらのポリフルオロウレタン化合物を、アニオン界面活性剤を使用して水性分散体としてカーペット基材に塗布する分には、チップ染みの問題は起きない。しかしながら、理想的なカーペット保護剤は、油性および水性両方の汚れに対して、既存の技術によるよりは高いレベルの撥水撥油性を示すべきである。そのような高いレベルの撥水撥油性があれば、汚れが繊維を濡らすことではなく、従って容易に除去することができる。

### 【0003】

【特許文献1】米国特許第5,414,111号明細書

10

【特許文献2】米国特許第5,565,564号明細書

【特許文献3】米国特許第3,124,605号明細書

【非特許文献1】ポール・カレル(Paul Karrer)『オーガニック・ケミストリー(Organic Chemistry)英訳版』(エルセvier(Elsevier)、1938年、p.135頁)

【非特許文献2】SRI・インターナショナル・レポート(SRI International Report)(イソシアネーツ(Isocyanates)、No.1D、1983年7月、p.279)

### 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

### 【0004】

20

以上のようなことから、チップ染みやゲル化の問題の原因となったり、あるいはアニオン性配合物の相溶性を損ねたりすることなく、撥水撥油性を改良するカーペット保護剤の配合が必要とされている。本発明はそのような配合を提供するものである。

### 【課題を解決するための手段】

### 【0005】

本発明は、

A. 少なくとも1つの尿素結合を有する部分的にフッ素化されたウレタンポリマーであって、その化合物が、

(1) 少なくとも3つのイソシアネート基を含む少なくとも1種の有機ポリイソシアネート、

30

(2) 1分子あたりに、

(a) 1つまたは複数のツェレウイチノフ水素原子を有する单一の官能基、および

(b) 少なくとも2つの炭素原子であって、それぞれが少なくとも2つのフッ素原子に結合しているもの含む、少なくとも1種のフルオロケミカル化合物、および

(3) 前記ポリイソシアネート中のイソシアネート基の約5%~約60%と反応するのに充分な量の水

の反応の生成物であるものと、B. 非フッ素化カチオン界面活性剤と、

C. 非フッ素化ノニオン界面活性剤と

を含む水性分散体を提供する。

### 【0006】

40

そのような分散体は、カーペットのような繊維質の基材に塗布すると、高いレベルの撥油性、撥水性および汚れ防止性を与える。

### 【0007】

本発明にはさらに、上記のような分散体を基材に塗布する工程を含めた、基材に撥水・撥油性を与えるための方法も含む。

### 【0008】

本発明にはさらに、上記のような分散体で処理した基材も含む。

### 【発明を実施するための最良の形態】

### 【0009】

以下においては、商標は大文字で表す。

50

## 【0010】

本発明には、カチオンおよびノニオン界面活性剤の混合物を使用して水中に分散させた、部分的にフッ素化されたウレタンポリマーを含む。本発明の分散体は、カーペットに塗布したときに、アニオン界面活性剤を使用して部分的にフッ素化されたウレタンポリマーの分散体で処理したカーペットに比較して、改良された撥水性、撥油性、および汚れ防止性を与える。本発明の部分的にフッ素化されたウレタンポリマー分散体が適用できるカーペット基材としては、ナイロン、羊毛、ポリエステル、ポリ(トリメチレンテレフタレート)、ポリオレフィン、綿、ジユート、サイザル麻など、およびそれらの混合物の繊維を含むカーペットを挙げることができる。思いがけないことには、本発明の分散体のいくつかのものは、アニオン界面活性剤を含むある種の分散体と混合あるいはそれらが混入しても、ゲル化する傾向が低い。10

## 【0011】

それに加えて、本発明の部分的にフッ素化されたウレタンポリマー分散体は、従来技術において使用されている部分的にフッ素化されたウレタンポリマーのエマルションとは対照的に、揮発性有機化合物(VOC)を実質的に含まないか、重量で1%未満のVOCしか含まない。実質的に乾燥させる配合物の中にあるVOCは、環境中の空気汚染物質となる可能性がある。それらはさらに、可燃性や作業者への暴露の問題など、作業場所における危険もたらすので、望ましいものではない。

## 【0012】

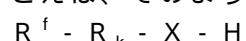
本発明において使用される、部分的にフッ素化されたウレタンポリマーは、1分子あたり少なくとも1つの尿素結合を有する化合物であって、その化合物は以下のものから誘導される。つまり、(1)1分子あたり少なくとも3つのイソシアネート基を含む少なくとも1種のポリイソシアネートまたはポリイソシアネート混合物、(2)1分子あたりに、(a)1つまたは複数のツェレウイチノフ水素原子を有する单一の官能基、および(b)少なくとも2つの炭素原子であって、それが少なくとも2つのフッ素原子に結合しているものを含む、少なくとも1種のフルオロケミカル化合物、および(3)ポリイソシアネート中の-NCO基の約5%~約60%と反応するのに充分な量の水、である。実施態様においては、水の量は、ポリイソシアネート中のイソシアネート基の、好ましくは約10%~約40%、最も好ましくは、約15%~約30%の間、と反応するのに充分な量である。2030

## 【0013】

ツェレウイチノフ水素原子とは、有機化合物中(たとえば、-OH、-COOH、=NHなどの基の中)の活性水素である。ポール・カレル(Paul Karrer)が(非特許文献1)の中でさらに詳しく説明している。そのような水素原子はツェレウイチノフ法によって測定できるが、その方法では、有機化合物をCH<sub>3</sub>Mgハライドと反応させてCH<sub>4</sub>を発生させ、その体積を測定することによって、その化合物中の活性水素含量を定量する。1級アミンは冷時の反応ではCH<sub>4</sub>を1モル発生するが、加熱時には通常2モル発生する。本発明の目的においては、1つの1級アミンは、ツェレウイチノフらによって定義された活性水素を1つ与えるものと仮定する。

## 【0014】

広い範囲の各種の、单一の官能基を含むフルオロケミカル化合物を使用することができるが、ただし、それぞれのフルオロケミカル化合物が少なくとも2つの炭素原子を含み、そしてそれぞれの炭素原子が少なくとも2つのフッ素原子に結合している必要がある。たとえば、そのようなフルオロケミカル化合物を次式で表すことができ：



ここで

R<sup>f</sup>は、少なくとも2つの炭素原子を含み、そのそれが少なくとも2つのフッ素原子に結合している1価の脂肪族基であり；

Rは2価の有機基であり；

kは0または1であり；そして、

10

20

30

40

50

Xは-O-、-S-、または-N(R<sup>3</sup>)であり、ここでR<sup>3</sup>はH、1~6の炭素原子を含むアルキル、またはR<sup>f</sup>-R<sub>k</sub>-基である。

## 【0015】

より具体的な実施態様においては、単一の官能基を含むフルオロケミカル化合物は次式で表すことができ：



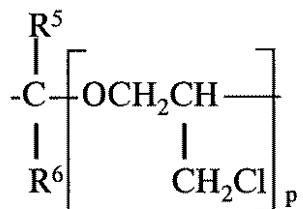
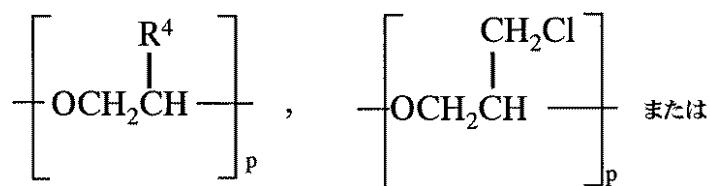
ここで、R<sup>f</sup>とkは先に定義したものであり；

Rは2価の基：-C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>SO-、-C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>SO<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>N(R<sup>3</sup>)-、または-CO(N(R<sup>3</sup>))-であって、ここで、mは1~22、R<sup>3</sup>はHまたは1~6の炭素原子のアルキルであり；

R<sup>2</sup>は2価の直鎖の炭化水素基：-C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>-で、このものは任意に次式のものでエンドキャップされていてもよく、

## 【0016】

## 【化1】



## 【0017】

ここで、nは0~12であり、pは1~50であり、そしてR<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は同一であっても異なっていてもよく、Hまたは1~6の炭素原子を含むアルキルであり；そして、

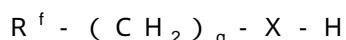
X'は-O-、-S-、または-N(R<sup>7</sup>)-であり、ここでR<sup>7</sup>はH、1~6の炭素原子を含むアルキルまたはR<sup>f</sup>-R<sub>k</sub>-R<sup>2</sup>-基である。

## 【0018】

より具体的には、R<sup>f</sup>は、完全にフッ素化された3~20の炭素原子の直鎖状または分岐状の脂肪族基である。

## 【0019】

好適な実施態様においては、単一の官能基を含むフルオロケミカル化合物は次式で表すことができ：



ここで

Xは-O-、-S-、または-N(R<sup>7</sup>)-であり、ここでR<sup>7</sup>はH、1~6の炭素原子を含むアルキルまたはR<sup>f</sup>-R<sub>k</sub>-R<sup>2</sup>-基であり

R<sup>f</sup>はペルフルオロアルキル基、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>r</sub>の混合物であり、ここでrは2~18であり；そして、

qは1、2または3である。

## 【0020】

より好ましい実施態様においては、R<sup>f</sup>は前記ペルフルオロアルキル基、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>(

10

20

30

40

50

$C(F_2)_r$  の混合物であって、ここで  $r$  は 2、4、6、8、10、12、14、16 および 18 である。好ましい実施態様においては、 $r$  は主として 4、6 および 8 である。また別の好ましい実施態様においては、 $r$  は主として 6 および 8 である。前者の好ましい実施態様は、より容易に商品として入手可能であって、そのために安価であり、それに対して、後者は改良された性質を与えることが可能である。そのようなペルフルオロアルキル基の典型的な混合物において、その化合物は、それらの  $C(F_3)C(F_2)(CF_2)_r$  基に関して、およそ以下のような組成を有している：

$r = 2$  が 0 % ~ 3 %,  
 $r = 4$  が 27 % ~ 37 %,  
 $r = 6$  が 28 % ~ 32 %,  
 $r = 8$  が 24 % ~ 20 %,  
 $r = 10$  が 8 % ~ 13 %,  
 $r = 12$  が 3 % ~ 6 %,  
 $r = 14$  が 0 % ~ 2 %,  
 $r = 16$  が 0 % ~ 1 %、そして  
 $r = 18$  が 0 % ~ 1 % である。

10

## 【0021】

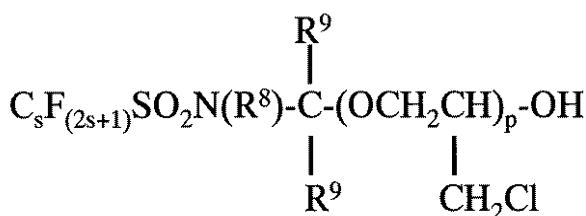
本発明の目的のために使用可能な、代表的なフルオロアリファティックアルコールを挙げれば：

$C_sF_{(2s+1)}(CH_2)_tOH$ 、  
 $C_sF_{(2s+1)}CON(R^8)(CH_2)_tOH$ 、  
 $C_sF_{(2s+1)}SO_2N(R^8)(CH_2)_tOH$ 、および

20

## 【0022】

## 【化2】



30

## 【0023】

ここで、 $s$  は 3 ~ 20；

$t$  は 1 ~ 12；

$R^8$  および  $R^9$  はそれぞれ独立して、H または 1 ~ 6 の炭素原子を含むアルキルである。

## 【0024】

本発明のまた別な実施態様においては、単一の官能基を含む非フッ素化有機化合物を、前記フルオロケミカル化合物の 1 種または複数種と組合せて使用することもできる。この実施態様においては通常、ポリイソシアネートの約 1 % ~ 約 60 % の間のイソシアネート基を少なくとも 1 種のそのような非フッ素化化合物と反応させる。たとえば、前記非フッ素化化合物は次式で代表させることができる：

40

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

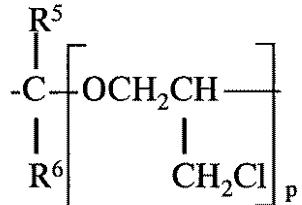
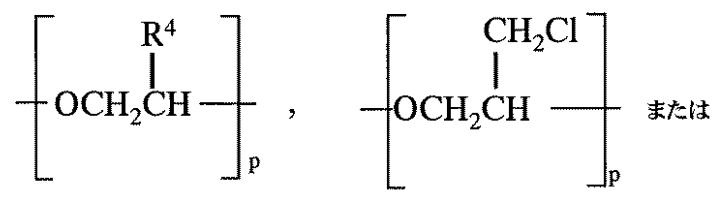
(ここで

$R^{10}$  は、 $C_1 \sim C_{18}$  アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$  オメガ - アルケニル基または  $C_1 \sim C_{18}$  オメガ - アルケノイルであり；

$R^{11}$  は、

## 【0025】

## 【化3】



10

## 【0026】

ここで、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、同一であっても異なっていてもよく、Hまたは1～6の炭素原子を含むアルキル基であり、pは1～50であり；

Yは-O-、-S-または-N(R<sup>3</sup>)-であり、ここでR<sup>3</sup>はHまたは1～6の炭素原子を含むアルキルであり；そして、

kとpは先に定義したものである。)

## 【0027】

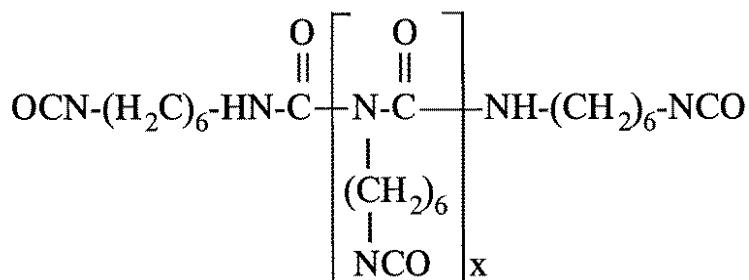
たとえば、この非フッ素化化合物は、アルカノールまたは、ポリオキシアルキレングリコールのモノアルキルもしくはモノアルケニルエーテルであってよい。そのような化合物の具体的な例を挙げれば、ステアリルアルコール、ポリオキシエチレングリコールのモノアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリコールのモノアリルまたはモノメタアリルエーテルなどがある。

## 【0028】

3つ以上のイソシアネート基を有するどのようなポリイソシアネートも、本発明の目的のために使用することができる。たとえば、次式を有するヘキサメチレンジイソシアネートホモポリマーを使用することができる：

## 【0029】

## 【化4】



40

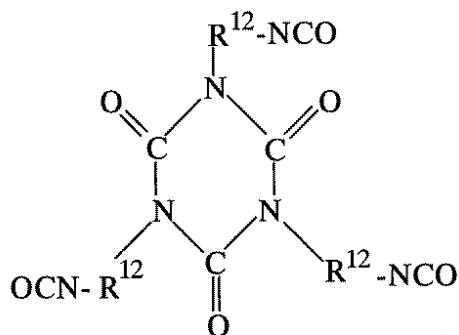
## 【0030】

ここで、xは1またはそれ以上の整数、好ましくは1～8の間である。商業的な入手可能性の面から、そのようなヘキサメチレンジイソシアネートのホモポリマーの混合物は、本発明の目的に適している。同様に関心が寄せられるのが、炭化水素系ジイソシアネートから誘導されたイソシアヌレートトリマーで、次式で表すことができるものである：

## 【0031】

50

## 【化5】

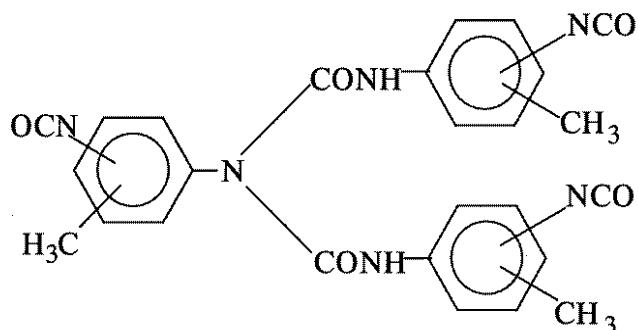


## 【0032】

(ここでR<sup>12</sup>は2価の炭化水素基、好ましくは脂肪族、環状脂肪族、芳香族または芳香脂肪族である。)たとえば、R<sup>12</sup>はヘキサメチレン、トルエンまたはシクロヘキシレンでよいが、好ましくは最初のものである。本発明の目的のために有用なその他のポリイソシアネートとしては、3モルのトルエンジイソシアネートを1, 1, 1-トリス-(ヒドロキシメチル)-エタンまたは1, 1, 1-トリス(ヒドロキシメチル)-プロパンと反応させて得られるものがある。トルエンジイソシアネートのイソシアヌレートトリマーおよび、3-イソシアナトメチル-3, 4, 4-トリメチルシクロヘキシリソシアネートのイソシアヌレートトリマーも、メチン-トリス-(フェニルイソシアネート)とともに、本発明の目的のために有用なポリイソシアネートの別な例である。さらに、本発明の目的のために有用なのは、次式を有するポリイソシアネートである:

## 【0033】

## 【化6】



## 【0034】

本発明の部分的にフッ素化されたウレタンポリマーは、次のものを反応させることによって調製される:(1)1分子あたり少なくとも3つのイソシアネート基を含む少なくとも1種のポリイソシアネートまたはポリイソシアネート混合物を、(2)1分子あたりに、(a)1つまたは複数のツェレウィチノフ水素原子を有する单一官能基、および(b)少なくとも2つの炭素原子であって、それぞれが少なくとも2つのフッ素原子に結合しているものを含む少なくとも1種のフルオロケミカル化合物、と反応させる。その後で、残存しているイソシアネート基を水と反応させて、1種または複数種の尿素結合を形成させる。通常は、イソシアネート基のうちの約40%~約95%の間のものを反応させておいてから、水をそのポリイソシアネートと反応させる。つまり、水の量は一般的には、ポリイソシアネート中のイソシアネート基の約5%~約60%と反応させる量で充分である。イソシアネート基のうちの約60%~約90%の間のものを反応させた後に、水をポリイソシアネートと反応させるのが好ましく、最も好ましくは、イソシアネート基のうちの約70%~約85%の間のものを反応させてしまってから、水とポリイソシアネートの反応をさせる。したがって実施態様においては、水の量は、イソシアネート基の、好ましくは

10

20

30

40

50

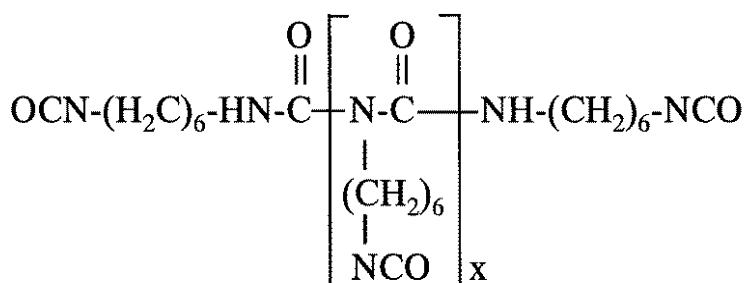
約10%～約40%、最も好ましくは、約15%～約30%の間、と反応させるのに充分な量である。

【0035】

1つの実施態様においては、一連の触媒反応で、デスマジュール(DESMODUR)N-100、デスマジュール(DESMODUR)N-3200もしくはデスマジュール(DESMODUR)N-3300、またはそれらの混合物を1つの官能基を含む化学量論量には足りない量のフルオロアルキル化合物と反応させ、その後に水と反応させることによって、水変性フルオロケミカルカルバメートを調製した。デスマジュール(DES MODUR)N-100およびデスマジュール(DES MODUR)N-3200は、ヘキサメチレンジイソシアネートホモポリマーで、バイエル・コーポレーション(Bayer Corporation)(ペンシルバニア州ピッツバーグ(Pittsburgh, PA))から商品として入手可能である。両方とも、米国特許公報(特許文献3)に記載の方法により調製することが可能であり、次式で表される、モノ-、ビス-、トリス-、テトラ-およびより高次の誘導体が得られると考えられる：

【0036】

【化7】



20

【0037】

ここで、xは1またはそれ以上の整数、好ましくは1～8の間である。

【0038】

【表1】

30

典型的性質	平均当量	NCO含量(%)
デスマジュールN-100	191	22.0
デスマジュールN-3200	181	23.2

【0039】

デスマジュール(DES MODUR)N-100の典型的な-NCO含量は、(非特許文献2)に記載されている、以下の組成を有するヘキサメチレンジイソシアネートホモポリマーと、ほぼ同じである：

40

【0040】

【表2】

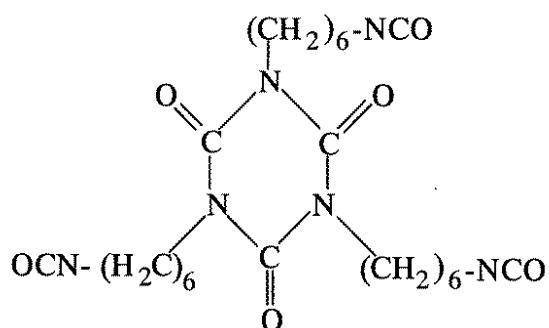
製品組成	重量%
ヘキサメチレンジイソシアネート	0.1
モノビウレット	44.5
ビスビウレット	17.4
トリスビウレット	9.5
テトラビウレット	5.4
より高分子量の誘導体	23.1
NCO 含量	21.8

## 【0041】

その平均当量とNCO含量とから判断して、デスマジュール(DESMODUR)N-3200における相対的なビス-、トリス-、テトラ-などの含量は、N-100製品よりは低いはずである。デスマジュール(DESMODUR)N-3300は、ヘキサメチレンジイソシアネートから誘導されたイソシアヌレートトリマーであって、次式で表すことができる：

## 【0042】

## 【化8】



## 【0043】

水で変性した部分的にフッ素化されたウレタンポリマーを調製するには典型的には、まず、ポリイソシアネート、フルオロアルキル化合物および無水のメチルイソブチルケトン(MIBK)のような有機溶媒を反応容器に仕込む。反応剤の添加順序は、あまり問題ではない。脂肪族ポリイソシアネートおよびフルオロアルキル化合物の仕込量は、それらの当量関係と反応容器の作業容量を基準にして決定し、すべてのツェレウイチノフ活性水素が、仕込み全NCO基の約40%～約95%の間の所望の値の量と反応するように調節する。無水の溶媒の重量は典型的には、全仕込み重量の約15%～約30%の間である。仕込み物は、窒素下で攪拌し、40～70に加温する。触媒は通常、ジブチルスズジラウレートそのもの、またはメチルイソブチルケトン(MIBK)中に溶液としたものを、仕込量に見合った量で添加するが、通常は、少量、たとえば2000～3000部のポリイソシアネートに対して1部、を添加する。その結果の発熱が終わってから、その混合物を約65～約105の間で、触媒添加後2～20時間攪拌する。次いで、その温度を約55～約90の間に調節してから、その混合物を、水そのものまたは水を加えたMIBKで、さらに1～20時間処理する。こうして得られた生成物を加工して、界面活性

40

50

剤で安定化させた分散体とする。

【0044】

加熱溶媒中に溶解または分散されている、この部分的にフッ素化されたウレタンポリマーを、界面活性剤を使用して水中で乳化させるが、それには、たとえば、超音波処理器、ホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、高剪断混合装置などの装置を使用する。このエマルションを冷却し、溶媒を蒸留で留去して水性分散体を形成させる。この分散体は、カチオンとノニオン界面活性剤の混合物を使用して調製する。

【0045】

本発明を実施するのに適したカチオン界面活性剤を、3つのカテゴリーに分けて、以下に列挙する。カチオン界面活性剤の特定の例および好ましい例を列挙するが、それらは単に例として挙げただけのもので、本発明の実施はそれら特定の引用した界面活性剤に限定されるものではない。

10

【0046】

カテゴリー1には、プロトン化アミンの塩を含む。これらのアミンをプロトン化してアンモニウム塩を形成させることができることが可能な酸としては、塩酸および酢酸（以後、HOAcと略す）を挙げることができるが、これらに限定されるわけではない。好適なカチオン界面活性剤としては、アルキルジメチルアミン（たとえば、アルメーン（ARMEEN）DM12D/HOAc、および好ましくはアルメーン（ARMEEN）DM18D/HOAc）、ジアルキルメチルアミン、アルキルエトキシル化アミン、アルキルジアミンおよびそれらのエトキシレートがある。

20

【0047】

カテゴリー2には、4級アンモニウム塩を含む。そのような4級アンモニウム塩は典型的には、上記のものも含めたアミンをアルキル化することによって調製される。アルキル化剤としてよく使用されるのは、塩化メチル、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、および塩化ベンジルなどがあるが、これらに限定されるわけではない。有用なカチオン界面活性剤としてはさらに、アルキルトリメチルアンモニウム塩（たとえば、アークアッド（ARQUAD）12-50、アークアッド（ARQUAD）16-50、アークアッド（ARQUAD）18-50、およびアークアッド（ARQUAD）C-50）；ジアルキルジメチルアンモニウム塩（たとえば、アークアッド（ARQUAD）HTL8(W)MS-85および好適なアークアッド（ARQUAD）2C-75およびアークアッド（ARQUAD）2HT-75）、具体的にはジアルキルジメチルアンモニウムクロリド；アルキルメチルエトキシル化アンモニウム（たとえば、エソクアッド（ETHOQUAD）C/25およびエソクアッド（ETHOQUAD）18/25）；アルキルジメチルベンジルアンモニウム；ジアルキルメチルベンジルアンモニウム；アルキル、アルキルアミドメチル、およびカルボアルコキシビリジニウム（環置換有りおよび無し）；アルキルキノリニウム；アルキルイソキノリニウム；N,N-アルキルメチルピロリジニウム；アミドイミダゾリニウム；アミドアンモニウム；およびアルキルジアミンおよびそれらのエトキシレートの4級アンモニウム塩などが挙げられる。

30

【0048】

カテゴリー3には、アルキルジメチルアミンオキシド、ジアルキルメチルアミンオキシド、およびアルキルジアミンオキシドを含む。

40

【0049】

このようにして、各種カテゴリーのカチオン界面活性剤は典型的には、プロトン化されたアルキルジメチルアミン塩、プロトン化されたジアルキルメチルアミン塩、プロトン化されたアルキルエトキシル化アミン塩、プロトン化されたジアミン塩、プロトン化されたアルキルエトキシル化ジアミン塩、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルメチルエトキシル化アンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ジアルキルメチルベンジルアンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、アルキルアミドメチルピリジニウム塩、カルボアルコキシビリジニウム塩、アルキルキノリニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、N,N-アルキルメチルピロリジニウ

50

ム塩、アミドイミダゾリウム塩、およびアミドアンモニウム塩の少なくとも1種からなる群より選択される。それとは別に、カチオン界面活性剤は、アルキルジアミンの4級アンモニウム塩、アルキルジアミンの4級アンモニウム塩のエトキシレート、アルキルジメチルアミンオキシド、ジアルキルメチルアミンオキシド、およびアルキルジアミンオキシドから選択される。

#### 【0050】

本発明を実施するのに好適なノニオン界面活性剤は、エチレンオキシド縮合物である。そのようなエチレンオキシド縮合物のタイプの例を挙げれば、脂肪酸と多価アルコールのエステルとの縮合物（たとえば、ソルビタンエステル、たとえば、トゥイーン（TWEEN）80）；脂肪酸アルカノールアミドとの縮合物（たとえば、脂肪酸とジエタノールアミンのアミド、たとえば、アミドックス（AMIDOX）C-5）；アルキルフェノールとの縮合物（たとえば、イソオクチルフェノール、たとえば、イゲパール（IGEPAL）CA-720）；脂肪酸との縮合物（たとえば、ステアレート、たとえば、マペグ（MPEG）600MS）；直鎖脂肪族アルコールとの縮合物（たとえば、メルポール（MERPOL）HCS、ブリッジ（BRIJ）35、ブリッジ（BRIJ）56、ブリッジ（BRIJ）58、ブリッジ（BRIJ）76、またはブリッジ（BRIJ）700）；分岐状脂肪族アルコールとの縮合物（たとえば、メルポール（MERPOL）SEまたはテルギトール（TERGITOL）15-S-15）；およびポリ（オキシプロピレン）ブロックコポリマーとの縮合物（たとえば、プルロニック（PLURONIC）L81）などがある。より好ましいのは、次の式Aの構造を有するノニオン界面活性剤である：



（ここでxは12～18であり、nは5～100である。）最も好ましいのは、ポリエトキシリ化直鎖アルコールである。

#### 【0051】

上に列挙した界面活性剤は、以下の供給源から商品として入手可能である。アミドックス（AMIDOX）C-5およびWAQEは、ステパン・カンパニー（Stepan Company）（イリノイ州ノースフィールド（Northfield、IL））の製品である。アルメーン（ARMEEN）、エソクアッド（ETHOQUAD）およびアークアッド（ARQUAD）製品は、アクゾ・ノーベル（Akzo Nobel）（イリノイ州シカゴ（Chicago、IL））から入手できる。デスマジュール（DESMODUR）N-100、N-3200およびN-3300は、先に述べたが、バイエル・コーポレーション（Bayer Corporation）（ペンシルバニア州ピッツバーグ（Pittsburgh、PA））から入手可能である。イゲパール（IGEPAL）CA-720は、アルドリッチ・ケミカル・カンパニー（Aldrich Chemical Company）（ウィスコンシン州ミルウォーキー（Milwaukee、WI））から入手できる。マペグ（MPEG）600MSは、マゼール・ケミカルズ・インコーポレーテッド（Mazer Chemicals Inc.）（イリノイ州ガーニー（Gurnee、IL））の製品である。メルポール（MERPOL）HCSおよびメルポール（MERPOL）SEは、本願特許出願人（デラウェア州ウィルミントン（Wilmington、DE））の製品である。プルロニック（PLURONIC）L81は、BASF・コーポレーション（BASF Corporation）（ニュージャージー州マウント・オリーブ（Mt. Olive、NJ））の製品である。テルギトール（TERGITOL）15-S-15は、ダウ・ケミカル・カンパニー（Dow Chemical Company）（ミシガン州ミッドランド（Midland、MI））の製品である。ブリッジ（BRIJ）およびトゥイーン（TWEEN）製品は、ICI・アメリカズ・インコーポレーテッド（ICI Americas Inc.）（ニュージャージー州ブリッジウォーター（Bridgewater、NJ））からのものである。

#### 【0052】

ほとんどの4級アンモニウム塩は抗菌剤的性質を示す。それらは、各種の細菌、真菌およびウイルスに対して有効な薬剤であるが、ヒトに対する毒性は低い。したがって、本発

10

20

30

40

50

明を実施するのに4級アンモニウム塩を使用すれば、分散体の安定化と貯蔵のための抗菌剤を添加する必要がなくなる。

#### 【0053】

1種または複数種の界面活性剤の量は、部分的にフッ素化されたウレタンポリマーの量を基準とした重量で、カチオン界面活性剤が約1%～約12%、好ましくは約1%～約5%であり、ノニオン界面活性剤が約0.5%～約12%、好ましくは約0.5%～約3%である。したがって、好適な界面活性剤の全量は、部分的にフッ素化されたウレタンポリマーの重量を基準にして、約1.5%～約8%である。

#### 【0054】

部分的にフッ素化されたウレタンポリマー分散体の濃度を、それを適用する乾燥繊維基材1グラムあたり、約100～約2000マイクログラム、好ましくは約200～約800マイクログラムのフッ素を与えるのに充分な含浸速度(wet pick up rate)に合わせて、適用する。目標のフッ素レベル(カーペット繊維のパイル1グラムあたりのフッ素のマイクログラム)は、(1)部分的にフッ素化されたポリウレタンエマルションのカーペットパイルの上への適用速度と、(2)部分的にフッ素化されたポリウレタンエマルションのフッ素の重量濃度との積である。部分的にフッ素化されたポリウレタンエマルションのカーペットパイル上への適用速度(1)は、(a)カーペットの表面重量を基準にした、部分的にフッ素化されたポリウレタンエマルションの水中適用浴の含浸量と、(b)水中の部分的にフッ素化されたポリウレタンエマルションの重量濃度との積である。

10

#### 【0055】

本発明にはさらに、上記のような分散体を基材に塗布する工程を含めた、基材に撥水性および撥油性を与えるための方法も含む。本発明の水性分散体配合は、各種の方法を用いて適当な基材に塗布することができる。そのような方法の例を挙げれば、これらに限定されるわけではないが、ベック染色(beck dyeing)法、連続染色法、スレッド・ライン(thread-line)塗布、ブラシ法、浸漬法、スプレー法、パジング法、ロールコート法、発泡法などがある。本発明の水性分散体配合は、そのまで基材に塗布することもできるし、あるいは、他の織物またはフッ素系仕上げ剤、染みプロッカー(stain blocker)、加工助剤、潤滑剤、染み防止剤(anti-stain)などと組合せて塗布することもできる。この配合にはさらに、撥油/撥水性および防汚性を有する他の薬剤とブレンドしたり、繊維や布地に塗布することもできる。それらは、染色済みまたは未染色のカーペット地および他の織物基材に塗布することもできる。

20

#### 【0056】

カーペット工場では、ほんの少しだけであるとしても、異なった化学薬品に対して共通の供給配管や混合装置を共用することも多い。各種の帯電防止剤、抗菌剤、染みプロッカー、フルオロケミカル、およびその他のカーペット保護のための化学薬品処理の間で相溶性があれば、カーペット製造工程や、化学薬品塗布設備が単純化できる。フルオロケミカル保護剤の総合的な相溶性は、いかに多くの帯電防止剤、抗菌剤、染みプロッカー、フルオロケミカル、その他のカーペット保護のための化学薬品処理がそのフルオロケミカル保護剤と相溶性があるか、の尺度である。ほとんどのアニオン性エマルションと分散体は、ほとんどのカチオン性エマルションおよび分散体とは相溶しない。2種類のエマルションまたは分散体の間の非相溶性は、化学処理の際の混合物の分離または凝集として観察することが可能である。本発明の組成物の利点の1つは、広い範囲の各種カーペット処理薬品と相溶性があることである。

30

#### 【0057】

広い範囲の染みプロッカーおよび汚れ防止剤が、本発明を実施する際に好適に使用できる。好適な染みプロッカーは、フェノール・ホルムアルデヒド、メタクリル酸、マレイン酸、スルホン化脂肪酸を含むポリマー、およびそれらのブレンド物である。好適な汚れ防止剤は、フルオロケミカル残分を含むポリマーで、最も好ましくはカチオン的に分散させたものである。カチオン性のフルオロケミカルをアニオン性の染みプロッカーと組合せて

40

50

使用すると通常は、フッ素の固着率が上がる。本発明を実施するのに適した染みプロッカーとしては、これらに限定されるわけではないが、フェノール・ホルムアルデヒドポリマーまたはコポリマー、たとえば、シースステイン(CEASE STAIN)およびステインアウエイ(STAIN AWAY)(ジョージア州ダルトン(Dalton, GA)のアメリカン・エマルションズ・カンパニー・インコーポレーテッド(American Emulsions Company Inc.)製)、メシトール(MESITOL)(ペンシルバニア州ピッツバーグ(Pittsburgh, PA)のバイエル・コーポレーション(Bayer Corporation)製)、エリオナール(ERIONAL)(ノースカロライナ州グリーンズボロ(Greensboro, NC)のチバ・コーポレーション(Ciba Corporation)製)、イントラテックス(INTRATEX)(ノースカロライナ州シャーロット(Charlotte, NC)のクロンプトン・&・ノウルズ・カラーズ・インコーポレーテッド(Crompton & Knowles Colors, Inc.)製)、ステインクリア(STAINKLEER)(ジョージア州ダルトン(Dalton, GA)のダイテック・インコーポレーテッド(Dyetech, Inc.)製)、ラノステイン(LANOSTAIN)(ジョージア州ダルトン(Dalton, GA)のレンマー・ケミカル・コーポレーション(Lenmar Chemical Corporation)製)、およびSR-300、SR-400およびSR-500(デラウェア州ウィルミントン(Wilmington, DE)の本願特許出願人製);メタクリル酸のポリマー、たとえば、スコッチガード(SCOTCH GARD)FXシリーズのカーペット保護剤(ミネソタ州セント・ポール(St. Paul, MN)のスリーエム・カンパニー(3M Company)製);およびジョージア州ロックマート(Rockmart, GA)のロックランド・リアクト・ライト・インコーポレーテッド(Rockland React-Rite, Inc.)製のスルホン化脂肪酸などがある。本発明の実施に好適な汚れ防止剤としては、これらに限定されるわけではないが、フルオロケミカルエマルションたとえば、アムガード(AMGUARD)(ジョージア州ダルトン(Dalton, GA)のアメリカン・エマルションズ・カンパニー・インコーポレーテッド(American Emulsions Company Inc.)製)、ソフテック(SOFTTECH)(ジョージア州ダルトン(Dalton, GA)のダイテック・インコーポレーテッド(Dyetech, Inc.)製)、ラナポール(LANAPOL)(ジョージア州ダルトン(Dalton, GA)のレンマー・ケミカル・コーポレーション(Lenmar Chemical Corporation)製)、スコッチガード(SCOTCHGARD)FCシリーズのカーペット保護剤(ミネソタ州セント・ポール(St. Paul, MN)のスリーエム・カンパニー(3M Company)製)、NK・ガード(NK GUARD)(ノースカロライナ州ファウンテン・ヘッド(Fountain Head, NC)のニッカ・USA・インコーポレーテッド(Nicca USA, Inc.)製)、ユニダイン(UNIDYNE)(アラバマ州ディケーター(Decatur, AL)のダイキン・アメリカ・インコーポレーテッド(Diakin America Inc.)製)、およびゾニル(ZONYL)555、N-130およびN-119(デラウェア州ウィルミントン(Wilmington, DE)の本願特許出願人製)などがある。

#### 【0058】

本発明にはさらに、上記のような分散体のコーティングをその基材表面上に有する基材も含まれる。本発明の製品を塗布するのに好適な基材は、纖維質の基材であって、たとえばカーペット、ラグ、およびそのようなカーペットやラグを製造するために使用されるヤーンや纖維である。具体的に代表的な例を挙げれば、ナイロン、羊毛、ポリエステル、ポリ(トリメチレンテレフタレート)、ポリオレフィン、綿、ジュート、サイザル麻などを含む纖維を含む染色済みおよび未染色のヤーンおよび纖維、およびそれらの混合物である。そのような基材は、高い撥油・撥水性を有する製品を製造するのに、本発明の組成物で処理するのに特に適している。処理した基材は、熱、空気および光の作用も比較的受けにくい。本発明の製品によって撥油・撥水性を付与された材料は、洗濯をした後でも、元の

10

20

30

40

50

撥水撥油性のかなりの部分を残している。本発明の部分的にフッ素化されたウレタンポリマーは、繊維質の基材に撥油性、撥水性および汚れ防止性を付与する。

#### 【0059】

本発明に関しては、2つのタイプの基材が特に興味深い。それらの1つはカーペット地、特にナイロン製カーペット地であって、それに本発明の化合物を塗布すると、撥油性、撥水性および汚れ防止性を付与することができる。もう1つのタイプの基材で、それに本発明の化合物を塗布することで特に有利に汚れ放出性(soil-release)を付与できるものとして、ポリアミド繊維(たとえばナイロン)、綿ならびに、ポリエステルと綿のブレンド物から製造したものが挙げられる。特に興味深いのはポリアミドのカーペット地、たとえばナイロンカーペット地である。

10

#### 【0060】

##### (試験方法)

実施例においては、以下の試験方法を採用した。

#### 【0061】

##### (試験方法1: 汚れの評価)

##### (材料)

以下の材料を用いる。U.S.ストーンウェア(U.S. Stoneware)のブランドム(BURUNDUM)円柱(小型円柱: 直径1.2cm、高さ1.2cm、中型円柱: 直径2cm、高さ2cm)は、ニュージャージー州サウス・プレーンフィールド(South Plainfield, NJ)のVWR・サイエンティフィック・プロダクツ(VWR Scientific Products)からのものである。円柱状に押し出したザイテル(ZYTEL)ナイロン-6,6のペレット(直径0.2cm、高さ0.3cm)は、デラウェア州ウィルミントン(Wilmington, DE)の本願特許出願人からのものである。AATCC標準汚染物質は、ノースカロライナ州リサーチ・トライアングル・パーク(Research Triangle Park, NC)のアメリカン・アソシエーション・オブ・テキスタイル・ケミスト・アンド・カラリスト(American Association of Textile Chemists and Colorists)から入手できる。汚染ナイロンペレットを調製するには、3gのAATCC標準汚染物質と1000gのザイテル(ZYTEL)ナイロン-6,6ペレットを共に1つの容器に入れて、20分間転動混合させ、ペレット上に均等に汚れをコーティングさせた。

20

#### 【0062】

##### (装置)

以下の装置を用いる。ベッターマン(Vetterman)ドラムは、独国アム・スポーツプラツ(Am Sportplatz, Germany)のA.シェーンベルグ・GmbH & Co.から入手可能で、このベッターマン(Vetterman)ドラムの操作法は、ISO試験法TR-10361に記載されている。汚れの視覚的な変化を測定するための測色計は、ニュージャージー州ラムゼー(Ramsey, NJ)のミノルタ・コーポレーション(Minolta Corp.)製のものである。真空掃除機には、フーバー(Hoover)の「プリファード(Prefereed)」アップライトモデル「A」型(110V、7.2アンペア)を使用したが、これはアイオワ州ニュートン(Newton, IA)のメイタグ・コーポレーション(Maytag Corporation)から入手した。

40

#### 【0063】

##### (手順)

汚れ試験を実施するために、カーペット試料をベッターマン(Vetterman)ドラムの中にとりつけた。1200gの小型および600gの中型のブランドム(BURUNDUM)円柱をドラムに加え、同時に200gのフレッシュなナイロンペレットと100gの汚染ナイロンペレットも入れて、ベッターマン(Vetterman)ドラムの表面の開口部をプレクシグラス(PLEXIGLASS)のカバーを用いて閉じた。このベ

50

ツターマン (V e t t e r m a n) ドラムを運転して 500 回転させてから、プランダム (B U R U N D U M) 円柱と汚れたナイロンペレットを取り出した。カーペット試料を取り出して、真空掃除機を用いた掃除を、それ以上の汚れがとれなくなるまで行った。典型的には、パイルの上を直角な 2 つの方向に 5 ~ 8 回真空をかけてやる必要があった。これで、第 1 回目のベッターマン (V e t t e r m a n) ドラムサイクルを終了した。

#### 【 0 0 6 4 】

第 2 回目のサイクルでは、カーペット試料をベッターマン (V e t t e r m a n) ドラムに戻し、同時に、プランダム (B U R U N D U M) 円柱と、前回の汚れの結合した 200 g の汚れたナイロンペレットとを加えた。追加の 100 g の汚染ナイロンペレットをドラムに加えてから、ベッターマン (V e t t e r m a n) ドラムの表面の開口部をブレクシグラス (P L E X I G L A S S) カバーを用いて覆った。次いでこのベッターマン (V e t t e r m a n) ドラムを運転して、さらに 500 回転させた。プランダム (B U R U N D U M) 円柱と汚れたナイロンペレットをドラムから取り出した。カーペット試料を取り出し、前回と同様にして真空掃除機を用いて、汚れがとれなくなるまで掃除をして、第 2 回目のサイクルを終了した。10

#### 【 0 0 6 5 】

上記の「第 2 回目」のサイクルの手順を繰り返して、合計 10 回の汚れサイクルになるまで続けたが、それぞれでは、ベッターマン (V e t t e r m a n) ドラムを 500 回転させて終了とした。最終的に色差を、ミノルタ (M i n o l t a) 測色計を使用して評価し、デルタ (D e l t a) E で表した。デルタ E は残っている汚れの尺度であって、汚染カーペットと未汚染カーペットの間の反射率の差をベースにしている。デルタ E の値が小さいほど、汚れ防止性および撥水撥油性が優れていることを示している。20

#### 【 0 0 6 6 】

##### ( 試験方法 2 : 撥油・撥水性試験 )

撥油性試験は、A A T C C 試験方法 118 をアレンジする。カーペットの断片を、温度  $23 \pm 2$  、相対湿度  $65 \pm 10\%$  で少なくとも 2 時間コンディショニングさせる。まず最も低い番号の試験液 ( 撥水撥油性等級 N o . 1 ) を使用し、1 滴 ( 直径約 5 mm、または体積 0 . 05 mL ) を少なくとも 5 mm 離した 3 力所に載せる。撥水性試験で 10 秒間、撥油性試験で 30 秒間、この液滴を観察する。それらの時間の終わる時に、3 つの液滴のうちの 2 つが球形または半球形を保ち、液滴のまわりにウィッキングが認められなかつた場合には、次の高さの番号の試験液を近傍の位置に載せて、所定の時間再び観察する。この手順を繰り返して、試験液のどれかで、3 つの液滴のうちの 2 つが、球形または半球形を保てなくなるか、濡れまたはウィッキングを起こすまで続ける。カーペットの撥油性等級 ( O R ) および撥水性等級 ( W R ) は、所定の時間の間 3 つの液滴のうちの 2 つが球形または半球形を保ち、液滴のまわりにウィッキングが認められない、試験液の最高の番号である。30

#### 【 0 0 6 7 】

【表3】

## 標準撥水性試験液

撥水性等級 (WR)	組成(体積%)	
	イソプロパノール	水
1	2	98
2	5	95
3	10	90
4	20	80
5	30	70
6	40	60

10

【0068】

【表4】

## 標準撥油性試験液

20

撥油性等級 (OR)	組成
1	ヌジョール(NUJOL)*
2	65/35 ヌジョール/n-ヘキサデカン (21°Cでの体積比)
3	n-ヘキサデカン
4	n-テトラデカン
5	n-ドデカン
6	n-デカン

30

\* ヌジョールはプラウ・インコーポレーテッド(Plough, Inc.)の商標であつて、セイボルト粘度が 100°F で 360~390 秒(38°C で 0.080~0.085E-03m<sup>2</sup>/S)、比重が 15°C で 0.880/0.900 の鉱油である。

【0069】

(試験方法3: 染み試験、24時間チェリー・クールエイド(KOOL-AID)染み)

チェリー・クールエイド(KOOL-AID)染みおよび撥水撥油性試験を 15 cm × 15 cm のカーペット試料の上で実施する。酸性染料の汚れ抵抗性を、アメリカン・アソシエーション・オブ・テキスタイル・ケミストツ・アンド・カラリストツ(American Association of Textile Chemists and Colorists)(AATCC)の方法 175-1991「ステイン・レジスタンス: パイル・フロア・カバリングズ(Stain Resistance: Pile Floor Covering)」に基づいた手順を使用した評価した。染み溶液は、水と砂糖で甘みをつけたチェリー・クールエイド(KOOL-AID)とを、パッケージに記載の指示に従って混合して調製した。クールエイド(KOOL-AID)は、クラフト・ゼネラル・フーズ・インコーポレーテッド(Kraft General Foods, Inc.)の商標である。試験に供するカーペット試料を、平坦な、吸収性のない表面の上に置き、直径 2 インチ(5 cm)のプラスチック製中空円筒をそのカーペット試料に密着させた置

40

50

いた。20mLの染み溶液をその円筒の中に注ぎ、その溶液がカーペット試料の中に完全に吸収されるまで放置した。次いで円筒を取り除き、染みをつけたカーペット試料を24時間静置してから、冷たい水道水で完全にすすぎ、絞って水を切った。次いでそのカーペット試料を目視で観察して、AATCC赤色40号染みスケールに従って染みの等級をつけた。クールエイド(KOOL-AID)染み評価点(KA)で10というのは、極めて優れていて目に見えるような染みがないものであり、それに対して1は、未処理の対照試料と比較して、最も悪い評価である。

## 【0070】

## (試験方法4：混合相溶性)

本発明の部分的にフッ素化されたウレタンポリマー分散体の相溶性について、通常のカーペット化学処理剤(染みブロッカーまたはフルオロケミカル汚れ防止剤)と体積比1:1で混合し、混合物の分離または凝集がないかどうかを観察することにより、試験した。それぞれの相溶性試験では、5mLの本発明のフルオロケミカル保護剤を、5mLのアニオン性染みブロッカーまたはフルオロケミカル汚れ防止剤と組み合わせた。それらの化学物質を組合せたものを、1分間振盪した。1時間に分離またはゲル化が生じているかどうかを記録した。1時間後に混合物に粘度に目に見えるような変化(ゲル化)や分離がなかったら、それらの2つの化学物質の相溶性は「OK」と判断した。そうではなくて、非相溶性であるときは、「ゲル化」または「分離」と記録した。本発明の部分的にフッ素化されたウレタンポリマー分散体は、第12表に見られるように、それらとアニオン性化学物質とは、実質的に一段と相溶性が高い。

10

20

## 【実施例】

## 【0071】

以下の実施例および比較例においては、部分的にフッ素化されたウレタンを適用するためのカーペット処理の变量は、カーペット繊維パイル1グラムあたり、約500～約700マイクログラムのフッ素となるように、計画された。化学物質の供給源は先に列記した通りである。

## 【0072】

## (実施例1)

本実施例で使用したペルフルオロアルキルエチルアルコール(FA)は式 $F(CF_2)_yCH_2CH_2OH$ で表され、ここでyは主として6、8であり、および10である。ヘキサメチレンジイソシアネートホモポリマー(デスマジュール(DESMODUR)N-100)、仕込みのNCO基の80%と反応するのに充分な量のペルフルオロアルキルエチルアルコール混合物(FA)および全仕込み重量の22%に等しい量の無水MIBKを、反応容器に入れ、窒素下で攪拌しながら60～65℃に加温し、それに触媒量のジブチルスズジラウレートを添加した。その結果発生する熱が収まってから、その反応混合物を約80～85℃で、触媒添加時から2時間攪拌し、次いで、水に対する比が1.03に等しくなるような加水MIBKで処理した。希釈した混合物を約65℃でさらに2時間攪拌した。

30

## 【0073】

上記に従って調製した48gのMIBKと52gの部分的にフッ素化されたウレタンポリマーの溶液/混合物を、約60℃で溶融させた。2.08gのアークアッド(ARKUAD)2HT-75および0.55gのメルポール(MERPOL)SEを87.85gの脱イオン水と混合して、温かい界面活性剤溶液を調製した。この界面活性剤水溶液を、溶融MIBK/部分的にフッ素化されたウレタンポリマー混合物と組合せて、その組成物を超音波を使用して乳化させた。MIBKを真空蒸留で除去すると、ミルク状の分散体が得られたので、それを希釈して固形分約24%とした。

40

## 【0074】

## (実施例2～24)

上記の実施例1で記述した手順に従って、実施例1の部分的にフッ素化されたウレタンポリマーと、別な界面活性剤の組合せとを用いて、実施例2～24を製造した。使用した

50

界面活性剤は第1表に列挙した。

【0075】

(比較例C～G)

比較例C～Gは、実施例1の手順に従って、実施例1の部分的にフッ素化されたウレタンポリマーを使用して調製したが、ただし、ノニオン界面活性剤は使用しなかった。

【0076】

【表5】

表1. 実施例2～23の調製に使用した界面活性剤

実施例	カチオン界面活性剤	量(g)	ノニオン界面活性剤	量(g)
2	アークアッド2HT-75	2.08	ブリッジ58	0.52
3	アークアッド2HT-75	2.08	ブリッジ76	0.52
4	アークアッド2C-75	2.08	ブリッジ35	0.52
5	アークアッド2C-75	2.08	マペグ	0.52
6	アルメーンDM18D	1.56/0.3	メルポールHCS	0.87
7	アルメーンDM18D	1.56/0.3	ブリッジ35	0.52
8	アルメーンDM18D	1.56/0.3	ブリッジ58	0.52
9	アルメーンDM18D	1.56/0.3	ブリッジ76	0.52
10	アークアッド2C-75	2.08	マペグ	0.52
11	アークアッド2C-75	2.08	ブリッジ58	0.52
12	アークアッド2C-75	2.08	ブリッジ35	0.52
13	アークアッド2HT-75	2.08	ブリッジ58	0.52
14	アルメーンDM18D	1.56/0.3	ブリッジ58	0.52
15	アークアッド2HT-75	2.08	メルポールSE	0.55
16	アルメーンDM12D	1.56/0.4	ブリッジ58	0.52
17	アークアッド18-50	3.12	ブリッジ58	0.52
18	エソクアッドC/25	1.64	ブリッジ58	0.52
19	アークアッド2C-75	0.69	マペグ	1.56
20	アークアッド2C-75	1.39	マペグ	1.04
21	アークアッド2C-75	2.08	マペグ	0.52
22	アークアッド2C-75	0.69	マペグ	0.52
23	アークアッド2C-75	2.08	マペグ	1.56
24	アークアッド2C-75	5.55	マペグ	4.16

【0077】

【表6】

比較例			
C	アークアッド 18-50	5.20	なし
D	アークアッド 2C-75	3.47	なし
E	アークアッド 2HT-75	3.47	なし
F	エソクアッド 18/25	2.74	なし
G	アルメーン DM18D/HOAc	2.60/0.50	なし

HOAc は酢酸の略

10

## 【0078】

(比較例A)

この例では、アニオン界面活性剤を含む組成物について示す。部分的にフッ素化されたウレタンポリマーの溶液は、実施例1の記載に従って、調製した。この溶液を、ウィトコ(Witco) 6094(テキサス州ヒューストン(Houston, TX)のウィトコ・ケミカル・コーポレーション(Witco Chemical Corp.)から入手可能)の水溶液と混合したが、界面活性剤の重量による含量が部分的にフッ素化されたウレタンポリマーの重量の6%になるように加えた。この混合物のエマルションはホモジナイザーを使用して作り、有機溶媒を真空蒸留で除くと、部分的にフッ素化されたウレタンポリマーのミルク状の水性分散体が得られた。この分散体を希釈して、固形分約24%とした。

20

## 【0079】

(比較例B)

この例では、異なった部分的にフッ素化されたウレタンポリマー組成物を、カチオンおよびノニオン界面活性剤と組合せた。

## 【0080】

式F( $\text{CF}_2\right)_y\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ここでyは、主として6、8および10である。)のフルオロアルコール混合物の2.5モルを、反応容器に仕込み、窒素下で加熱して60~70とした。1モルのデスマジュール(DESMODUR)N-3200をMIBK中で60重量%溶液としたものを、前記フルオロアルコールに添加し、得られた反応混合物を攪拌しながら放冷して約60~65としてから、触媒量のジブチルスズジラウレートを添加した。その結果発生する熱が収まってから、その反応混合物をさらに2時間、80~85で攪拌してから、0.5モルの3-クロロ-1,2-プロパンジオール(MIBK中47.4%溶液として)を添加した。この反応混合物を65に加温しながら、さらに12時間攪拌し、そこでMIBKを用いて固形分54重量%になるように希釈した。生成物は混合物であった。

30

## 【0081】

上記のようにして調製した、部分的にフッ素化されたウレタンポリマーの溶融させた溶液/混合物を、1.92%の塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、その後に、アークアッド(ARQUAD)12-50およびメルポール(MERPOL)HCSの水溶液と混合した(界面活性剤の重量含量がそれぞれ、部分的にフッ素化されたウレタンポリマーの重量の3%および1%に等しくなるようにした)。この混合物のエマルションはホモジナイザーを使用して作り、有機溶媒を真空蒸留で除くと、部分的にフッ素化されたウレタンポリマーのミルク状の水性分散体が得られた。この分散体を希釈して、固形分約20%とした。

40

## 【0082】

(実施例25~33)

ライトブルーに染色した30オンス/平方ヤード(1kg/m<sup>2</sup>)のタフティド、カッ

50

トパイルカーペット(デラウェア州ウィルミントン(Wilmington、DE)の本願特許出願人製の、縫りをかけ、スパーバ(SUPERBA)ヒートセットした1150デュポン(DuPont)繊維)を、16g/LのSR-500染みブロッカー(デラウェア州ウィルミントン(Wilmington、DE)の本願特許出願人から入手可能)を含む浴に、250重量%のフレックスニップ塗布を通過させた。このカーペットを210~212°F(99~100)で2.5分間蒸熱処理したあと、水で洗浄した。次いでそれを、真空で引いて50%含浸量(wet pickup)としてから、カーペットの表面温度を300°F(149)にして乾燥させた。

## 【0083】

762cm<sup>2</sup>のカーペット試料を、ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee、WI)のWB・ボトル・サプライ・カンパニー・インコーポレーテッド(WB Bottles Supply Co.、Inc.)製のトリガースプレー器を用いて、10gの水で湿らせた。次いでこのカーペット試料に、トリガースプレー器を用いて、2.0gの部分的にフッ素化されたウレタンポリマー分散体(第2表および第3表に示したもの)と100gの水の混合物の22g、またはカーペットの表面重量を基準にして約25%の含浸量となるように、スプレーした。このカーペットの表面パイルを、小型(幅7cm)のローラーでロール掛けして、部分的にフッ素化されたウレタンポリマー分散体のコーティングをカーペットパイル全体に、機械的に拡げた。このカーペット試料を炉で65で20分間乾燥させてからすぐに、第2の炉に入れて150で3分間硬化させた。このカーペットを冷却し、約22、75%相対湿度湿度で少なくとも4時間コンディショニングしてから、各種の評価を行った。目標のフッ素レベルは、カーペット繊維パイル1グラムあたりフッ素550マイクログラムであって、これは、フッ素レベルが11重量%のエマルジョンの、部分的にフッ素化されたウレタンポリマー分散体のカーペットパイル上への0.5%塗布比率を基準にしている。カーペットパイルの上への0.5%の塗布率は、部分的にフッ素化されたウレタンポリマー分散体の水中2%浴と、25%含浸重量との積である。

## 【0084】

実施例1~9の水性分散体を、上記のようにして調製したカーペット試料に塗布した。これらの試料について、試験方法2を用いた撥水撥油性について試験し、未処理の対照カーペット試料および比較例AおよびBで処理したカーペット試料と対比させた。それらの試験結果を第2表および第3表に示す。

## 【0085】

## 【表1】

表2. 撥水撥油性の比較

実施例	使用分散体	界面活性剤	OR	WR
25	実施例1	アークアッド2HT-75/メルポールSE	3	5
26	実施例2	アークアッド2HT-75/ブリッジ58	3	4
27	実施例3	アークアッド2HT-75/ブリッジ76	3	4
比較例A			0	4
比較例B			1	4
未処理対照品			0	0

OR=撥油性、WR=撥水性(上記試験方法2による)

## 【0086】

【表2】

表3. 摥水撥油性の比較

実施例	使用分散体	界面活性剤	OR	WR
28	実施例4	アークアッド2C-75/ブリッジ35	3	4
29	実施例5	アークアッド2C-75/マペグ600MS	3	5
30	実施例6	アルメーンDM18D-HOAc/メルポールHCS	4	5
31	実施例7	アルメーンDM18D-HOAc/ブリッジ35	5	5
32	実施例8	アルメーンDM18D-HOAc/ブリッジ58	5	5
33	実施例9	アルメーンDM18D-HOAc/ブリッジ76	4	5
比較例A			0	3
比較例B			1	5
未処理対照品			0	0

OR=撥油性、WR=撥水性(上記試験方法2による)。HOAcは酢酸の略。

10

20

## 【0087】

第2表および第3表は、本発明の実施例の撥水撥油性が全体に、比較例AおよびBのそれよりも優れていることを示している。

## 【0088】

(実施例34～43)

実施例34におけるカーペットの調製の詳細は以下の通りである。デュポン(DuPont)2615ナイロン-6,6BCF繊維をタフト化して、1020g/m<sup>2</sup>(30オンス/平方ヤード)のレベルループ構成(level loop construction)となるようにした。このカーペットを、慣用の染料および方法を用いてベージュ色に染色した。染色したカーペットを、14g/LのSR-500を含みpH2.0の浴で、カーペット繊維の4重量%のSR-500染みプロッカー(デラウェア州ウィルミントン(Wilmington、DE)の本願特許出願人製)で処理して、次いで、飽和垂直スチーマーで90秒間蒸熱処理し、水ですすぎ、真空で乾燥させて、含浸量が約50%になるようにした。この染色および染みプロッカー処理したカーペットをガス加熱炉で約140(280°F)で乾燥させた。このカーペットを28.6cm×26.7cmの大きさの試料(762cm<sup>2</sup>)に切断してから、保護剤を塗布した。実施例35～43では、上記の手順を使用して実施した。

30

## 【0089】

部分的にフッ素化されたウレタン分散体の塗布は、実施例25～33の手順に従って行った。762cm<sup>2</sup>のカーペット試料を、ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee、WI)のWB・ボトル・サプライ・カンパニー・インコーポレーテッド(WB Bottle Supply Co.、Inc.)製のトリガースプレー器を用いて、10gの水で湿らせた。次いでこのカーペット試料に、トリガースプレー器を用いて、2.5gの部分的にフッ素化されたウレタンポリマー分散体(第2表および第3表に示したもの)と100gの水の混合物の22g、またはカーペットの表面重量を基準にして約25%の含浸量となるように、スプレーした。このカーペットの表面パイルを、小型(幅7cm)のローラーでロール掛けして、部分的にフッ素化されたウレタンポリマー分散体のコーティングをカーペットパイル全体に、機械的に拡げた。このカーペット試料を炉で65で20分間乾燥させてからすぐに、第2の炉に入れて150で3分間硬化させた。このカーペットを冷却し、約22、75%相対湿度湿度で少なくとも4時間コンディ

40

50

ショーニングしてから、各種の評価を行った。

**【0090】**

計算上のフッ素レベルは、カーペット繊維パイル1グラムあたりフッ素680マイクログラムであって、これは、フッ素レベルが11重量%のエマルションの、部分的にフッ素化されたウレタンポリマー分散体のカーペットパイル上への0.62%塗布比率を基準にしている。カーペットパイルの上への0.62%の塗布率は、部分的にフッ素化されたウレタンポリマー分散体の水中2.5%浴と、25%含浸重量との積である。

**【0091】**

実施例10～18の水性分散体を、汚れ抵抗性（デラウェア州ウィルミントン（Wilmington、DE）の本願特許出願人から入手可能な4%SR-500で前もって処理した）2615のレベルループでファーストライト(first light)に染色したカーペット試料に、前述の手順に従って塗布した。これらの試料について、試験方法1を用いてそれらの汚れ防止性を試験し、比較例Bで処理したカーペット試料と対比させた。実施例43は、比較例Aに対する同様な試験を示している。それらの試験結果を、第4表に示す。

**【0092】**

【表9】

表4. 汚れ防止性の比較

実施例	使用分散体	界面活性剤	デルタE
34	実施例10	アークアッド2C-75/マペグ600MS	15.7
35	実施例11	アークアッド2C-75/ブリッジ58	15.5
36	実施例12	アークアッド2C-75/ブリッジ35	15.3
37	実施例13	アークアッド2HT-75/ブリッジ58	14.7
38	実施例14	アルメーンDM18D-HOAc/ブリッジ58	16.4
39	実施例15	アークアッド2HT-75/メルポールSE	16.1
40	実施例16	アルメーンDM12D-HOAc/ブリッジ58	15.3
41	実施例17	アークアッド18-50/ブリッジ58	16.8
42	実施例18	エソクアッドC/25/ブリッジ58	16.0
比較例B			22.7
43	実施例13	アークアッド2HT-75/ブリッジ58	16.1
比較例A			16.4

デルタEは、先の試験方法1で記述したような、残っている汚れの尺度であって、この値が小さいほど汚れ防止性および撥水撥油性が優れている。HOAcは酢酸の略。

**【0093】**

本発明の組成物によって与えられた汚れ防止性は、比較例AおよびBによって与えられる汚れ防止性に比較して優れている。

**【0094】**

（実施例44～47）

実施例10、13および15の水性分散体を、汚れ抵抗性（前もって4%のSR-500で処理）2615のレベルループでファーストライトに染色したカーペット試料に、先の実施例39～48で記載した手順に従って塗布した。これらの試料に対して、それらの撥水撥油性（試験方法2を使用）および汚れ抵抗性（試験方法3を使用）について試験し

10

20

30

40

50

、比較例 B で処理したカーペット試料と対比させた。実施例 4 7 は比較例 A と対比させた撥水撥油性試験を示す。それらの試験結果を第 5 表に示す。

#### 【 0 0 9 5 】

##### 【表 3】

表 5. 撥水撥油性および染み防止性の比較

実施例	使用分散体	界面活性剤	OR	WR	KA	チップ染み
44	実施例 10	アークアッド 2C-75/マペグ 600MS	6	6	10	なし
45	実施例 13	アークアッド 2HT-75/ブリッジ 58	6	6	10	なし
46	実施例 15	アークアッド 2HT-75/メルポール SE	6	6	9.5	なし
比較例 B			5	6	8	あり
47	実施例 13	アークアッド 2HT-75/ブリッジ 58	6	6	NT	NT
比較例 A			3	4	NT	NT

OR=撥油性、WR=撥水性(上記試験方法 2 による)。KA は、先に述べた試験方法 3 に記載した、クールエイド(KOOL-AID)染み評価点を示す。チップ染みは、背景技術のところで説明したような、カーペット工場での問題で、目視検査で有無を評価する。NT: 試験せず。

10

20

#### 【 0 0 9 6 】

第 5 表から、本発明の実施例は、比較例 B と比較して、極めて優れた撥水撥油性と優れた汚れ抵抗性(チップ染みが無いことも含む)を示し、また比較例 A と比較して、優れた撥水撥油性を有していることが判る。

#### 【 0 0 9 7 】

##### ( 実施例 4 8 ~ 5 3 )

実施例 1 9 ~ 2 4 の水性分散体を、汚れ抵抗性(デラウェア州ウィルミントン(Wilmington、DE)の本願特許出願人から入手可能な 4 % S R - 5 0 0 で前もって処理した) 2 6 1 5 のレベルループでファーストライイトに染色したカーペット試料に、上記の実施例 3 4 ~ 4 3 の手順に従って塗布した。これらの試料に対して、それらの撥水撥油性(試験方法 2 を使用)、汚れ抵抗性(試験方法 3 を使用)、および汚れ防止性(試験方法 1 を使用)について試験し、比較例 A で処理したカーペット試料と対比させた。それらの試験結果を第 6 表に示す。

30

#### 【 0 0 9 8 】

## 【表4】

表6. 摥水撥油性、染み防止性、および汚れ防止性の比較

実施例	使用分散体	界面活性剤	OR	WR	KA	デルタE
48	実施例 19	アークアッド 2C-75/マペグ 600MS	6	6	5	16.7
49	実施例 20	アークアッド 2C-75/マペグ 600MS	6	6	6	16.4
50	実施例 21	アークアッド 2C-75/マペグ 600MS	5	6	6	15.4
51	実施例 22	アークアッド 2C-75/マペグ 600MS	6	5	6	15.0
52	実施例 23	アークアッド 2C-75/マペグ 600MS	6	5	5	15.1
53	実施例 24	アークアッド 2C-75/マペグ 600MS	6	6	2	16.0
比較例 A			2	4	4	17.2

OR=撥油性、WR=撥水性(上記試験方法2による)。KAは、先に述べた試験方法3に記載した、クールエイド(KOOL-AID)染み評価点を示す。デルタEは、先の試験方法1で記述したような、残っている汚れの尺度であって、この値が小さいほど汚れ防止性および撥水撥油性が優れている。

10

20

## 【0099】

第6表から、本発明の実施例が、各種のカチオンおよびノニオン界面活性剤レベルにおいて、比較例Aによって得られるよりは、優れた撥水撥油性、汚れ抵抗性、および汚れ防止性を有していることが判る。

## 【0100】

## (比較例H～L)

比較例H～Lの水性分散体を、1150ライトブルー、カットパイル、汚れ抵抗性(前もって、デラウェア州ウィルミントン(Wilmington, DE)の本願特許出願人から入手可能な4%SR-500で処理)カーペット試料に、先の実施例25～33に記載された手順によって、塗布した。これらの試料に対して、それらの撥水撥油性(試験方法2を使用)および汚れ抵抗性(試験方法3を使用)について試験し、比較例AおよびBで処理したカーペット試料と対比させた。それらの試験結果を第7表に示す。

30

## 【0101】

## 【表5】

表7. 摺水撥油性、染み防止性、および汚れ防止性の比較

比較例	使用分散体	界面活性剤	OR	WR	KA	チップ染み
H	比較例 C	アークアッド 18-50	1	5	6	あり
I	比較例 D	アークアッド 2C-75	3	6	5	あり
J	比較例 E	アークアッド 2HT-75	3	6	7	あり
K	比較例 F	エソクアッド 18/25	2	4	5	あり
L	比較例 G	アルメーン DM18D/HOAc	3	5	6	あり
比較例 A			0	3	9	なし
比較例 B			3	6	6	あり

OR=撥油性、WR=撥水性(上記試験方法2による)。KAは、先に述べた試験方法3に記載した、クールエイド(KOOL-AID)染み評価点を示す。チップ染みは、背景技術のところで説明したような、カーペット工場での問題で、目視検査で有無を評価する。HOAcは酢酸の略。

10

20

## 【0102】

第7表から、1種類だけのカチオン界面活性剤で分散させた比較例H～Lの撥水撥油性および汚れ抵抗性は、本発明の範囲外の部分的にフッ素化されたウレタンポリマーを含む比較例Bの場合と同程度であることが判る。アニオン界面活性剤を含む比較例Aと比較すると、優れた撥水撥油性が汚れ抵抗性が劣ることによって打ち消されてしまっている。このように、優れた撥水撥油性を得るためにには、本発明の、部分的にフッ素化されたウレタンポリマーとカチオン／ノニオン界面活性剤システムの両方が大きな意味を有している。

## 【0103】

## (実施例54)

192グラムのMIBKと208グラムの実施例1に記載した部分的にフッ素化されたウレタンポリマーの溶液／混合物を約60で溶融させた。8.32グラムのアークアッド(ARQUAD)2C-75と2.08グラムのマペグ(MAPEG)600MSに351.52グラムの脱イオン水を混合して、温かい界面活性剤溶液を調製した。この界面活性剤水溶液を、溶融させたMIBK／部分的にフッ素化されたウレタンポリマー混合物と組合せた。次いでこの組成物をブレンダー中で混合して、ホモジナイザーで乳化させた。MIBKを真空蒸留で除去すると、ミルク状の分散体が得られたので、それを希釈して固形分24%とした。

30

## 【0104】

## (実施例55～64)

上に述べた実施例54のための手順に従って、別の界面活性剤の組合せを使用した実施例55～64を製造した。使用した界面活性剤は第8表に列挙した。

40

## 【0105】

## 【表13】

表8. 実施例55~64の調製に使用した界面活性剤

実施例番号	カチオン界面活性剤	量(g)	ノニオン界面活性剤	量(g)
55	アークアッド2HT-75	8.32	メルポールSE	2.19
56	アークアッド2HT-75	8.32	ブリッジ58	2.08
57	アークアッド2C-75	13.87	マペグ	4.16
58	アークアッド2C-75	13.87	マペグ	1.04
59	アークアッド2C-75	5.55	マペグ	4.16
60	アークアッド2C-75	5.55	マペグ	1.04
61	アークアッド2HT-75	13.87	ブリッジ58	4.16
62	アークアッド2HT-75	13.87	ブリッジ58	1.04
63	アークアッド2HT-75	5.55	ブリッジ58	4.16
64	アークアッド2HT-75	5.55	ブリッジ58	1.04

10

20

## 【0106】

(実施例65~67)

実施例54~56の水性分散体を、汚れ抵抗性（デラウェア州ウィルミントン（Wilmington、DE）の本願特許出願人から入手可能な4%SR-500で前もって処理した）2615のレベルループでファーストライトに染色したカーペット試料に、上記の実施例34~43の手順に従って塗布した。これらの試料について、それらの汚れ抵抗性（試験方法3を使用）を試験し、比較例Bで処理したカーペット試料と対比させた。それらの試験結果を第9表に示す。

## 【0107】

## 【表14】

30

表9. 染み防止性の比較

実施例	使用分散体	界面活性剤	KA
65	実施例54	アークアッド2C-75/マペグ600MS	8
66	実施例55	アークアッド2HT-75/メルポールSE	8
67	実施例56	アークアッド2HT-75/ブリッジ58	8
比較例B			7

40

KAは、先に述べた試験方法3に記載した、クールエイド(KOOL-AID)染み評価点を示す。

## 【0108】

第9表から、本発明の組成物が、比較例Bに比較して優れた汚れ抵抗性を示すことが判る。

## 【0109】

(実施例68~72)

実施例54および57~60の水性分散体を、汚れ抵抗性（デラウェア州ウィルミントン（Wilmington、DE）の本願特許出願人から入手可能な4%SR-500で前もって処理した）2615のレベルループでファーストライトに染色したカーペット試

50

料に、上記の実施例 34～43 の手順に従って塗布した。これらの試料について、汚れ防止性（試験方法 1 を使用）を試験し、比較例 A で処理したカーペット試料と対比させた。それらの試験結果を第 10 表に示す。

## 【0110】

## 【表 15】

表 10. 摥水撥油性の比較

実施例	使用分散体	界面活性剤	デルタ E
68	実施例 54	アークアッド 2HT-75/ブリッジ 58	16.75
69	実施例 57	アークアッド 2HT-75/ブリッジ 58	16.95
70	実施例 58	アークアッド 2HT-75/ブリッジ 58	16.9
71	実施例 59	アークアッド 2HT-75/ブリッジ 58	16.01
72	実施例 60	アークアッド 2HT-75/ブリッジ 58	15.87
比較例 A			18.77

デルタ E は、先の試験方法 1 で記述したような、残っている汚れの尺度であって、この値が小さいほど汚れ防止性および撥水撥油性が優れている

10

20

## 【0111】

第 10 表から、本発明の組成物が、比較例 A に比較して優れた汚れ防止性を示すことが判る。

## 【0112】

（実施例 73～77）

実施例 56 および 61～64 の水性分散体を、汚れ抵抗性（デラウェア州ウィルミントン（Wilmington、DE）の本願特許出願人から入手可能な 4% SR-500 で前もって処理した）2615 のレベルループでファーストライトに染色したカーペット試料に、上記の実施例 34～43 の手順に従って塗布した。これらの試料について、撥水撥油性（試験方法 2 を使用）を試験し、比較例 A で処理したカーペット試料と対比させた。それらの試験結果を第 11 表に示す。

30

## 【0113】

## 【表 6】

表 11. 撥水撥油性の比較

実施例	使用分散体	界面活性剤	OR	WR
73	実施例 56	アークアッド 2HT-75/ブリッジ 58	6	6
74	実施例 61	アークアッド 2HT-75/ブリッジ 58	6	5
75	実施例 62	アークアッド 2HT-75/ブリッジ 58	6	5
76	実施例 63	アークアッド 2HT-75/ブリッジ 58	6	5
77	実施例 64	アークアッド 2HT-75/ブリッジ 58	5	4
比較例 A			0	3

OR=撥油性、WR=撥水性（上記試験方法 2 による）

40

## 【0114】

第 11 表から、本発明の組成物が、比較例 A に比較して顕著に優れた撥水撥油性を示すことが判る。

## 【0115】

50

## (実施例 7 8 )

本発明の部分的にフッ素化されたウレタンポリマー分散体の相溶性を、先に述べた試験方法 4 に従って試験した。その結果を第 12 表に示す。

## 【 0 1 1 6 】

## 【表 17】

表 12. 相溶性試験

実施例番号	市販アニオン性保護剤		
	デュポン N-119	デュポン N140	デュポン SR-500
従来技術の分散体			
比較例 B	分離	ゲル化	分離
本発明の分散体			
実施例 21	OK	OK	OK
実施例 22	OK	OK	OK

## 【 0 1 1 7 】

第 12 表から、市販のアニオン性保護剤と比較例 B (従来技術のカチオン性分散体)との間では相溶性がないことがわかる。同一の市販のアニオン性保護剤でも、本発明の実施例 21 および 22 とは相溶性があった。

## 【 0 1 1 8 】

## (実施例 7 9 ~ 8 0 )

ライトタンに染色した 30 オンス / 平方ヤード ( $1 \text{ kg} / \text{m}^2$ ) のタフテッド、レベルループパイルカーペット (デラウェア州ウィルミントン (Wilmington, DE) の本願特許出願人製の、縫りをかけ、スパーバ (S U P E R B A) ヒートセットした 2615 デュポン (DuPont) 繊維) を、16 g / L の SR - 500 染みプロッカー (デラウェア州ウィルミントン (Wilmington, DE) の本願特許出願人から入手可能) を含む浴に、250 重量 % のフレックスニップ塗布を通過させた。このカーペットを 210 ~ 212 °F (99 ~ 100) で 2.5 分間蒸熱処理したあと、水で洗浄した。次いでそれを、真空で引いて 50 % 含浸量としてから、カーペットの表面温度を 300 °F (149) にして乾燥させた。

## 【 0 1 1 9 】

次いでこのカーペット試料に、トリガースプレー器を使用して、実施例 56 の手順に従って調製した部分的にフッ素化されたウレタンポリマー分散体 0.45 g と水 100 g との混合物の 22 g、またはカーペットの表面重量を基準にして約 22 % の含浸量となるように、スプレーした。このカーペットの表面パイルを、小型 (幅 7 cm) のローラーでホールがけして、部分的にフッ素化されたウレタンポリマー分散体のコーティングをカーペットパイル全体に、機械的に拡げた。このカーペット試料を炉で 65 °C で 20 分間乾燥させてからすぐに、第 2 の炉に入れて 150 °C で 3 分間硬化させた。このカーペットを冷却し、約 22 %、75 % 相対湿度で少なくとも 4 時間コンディショニングしてから、各種の評価をした。

## 【 0 1 2 0 】

目標のフッ素レベルは、1 グラムあたり 105 マイクログラムであって、これは、フッ素レベルが 10.5 重量 % のエマルションの、部分的にフッ素化されたウレタンポリマー分散体のカーペットパイル上への 0.1 % 塗布比率を基準にしている。カーペットパイルの上への部分的にフッ素化されたウレタンポリマー分散体の塗布率が 0.1 % であるというのは、22 % の含浸量と、水中分散体の 0.45 % 塗布浴との積である。この処理を行った試料からのカーペット繊維を AATCC 試験方法 189 に従って分析すると、カーペ

10

20

30

40

50

ット繊維上に130マイクログラム／グラムのフッ素があることが判ったが、その精度は±80マイクログラム／グラムのフッ素である。これらの試料について、試験方法1および2を用いて、撥油・撥水性および汚れ防止性の試験を行った。その結果を第13表に示す。

## 【0121】

【表7】

表13. より低い処理レベルにおける、従来技術に対する性能比較

実施例番号	使用分散体	界面活性剤	OR	WR	デルタE	目標F*	実測F*
79	実施例56	アークアッド2HT-75/ブリッジ58	4	4	16.8	100	132
80	実施例13	アークアッド2HT-75/ブリッジ58	4	4	16.4	100	152
比較例A			3	4	16.4	600	654
未処理対照品			0	0	20.7	0	29

\* 乾燥繊維1グラムあたりのマイクログラムとして表示。

OR=撥油性、WR=撥水性(上記試験方法2による)。デルタEは、先の試験方法1で記述したような、残っている汚れの尺度であって、この値が小さいほど汚れ防止性および撥水撥油性が優れている。

## 【0122】

第13表から、本発明の分散体の顕著に低い量で処理したカーペット試料が、はるかに大量の従来技術(比較例A)によって与えられるのよりは、より良好とは言えないまでも、同等の撥水撥油性および汚れ防止性を示すことが判る。このような低いレベルの塗布であっても、未処理の対照に比べれば、劇的な性能改良が得られた。

本発明は、特許請求の範囲に記載された発明を含め、以下の発明を包含する。

(I) A. 少なくとも1つの尿素結合を有する部分的にフッ素化されたウレタンポリマーであって、その化合物が、

(1) 少なくとも3つのイソシアネート基を含む少なくとも1種の有機ポリイソシアネート、

(2) 1分子あたりに、

(a) 1つまたは複数のツェレウイチノフ水素原子を有する单一の官能基、および

(b) 少なくとも2つの炭素原子であって、それぞれが少なくとも2つのフッ素原子に結合しているもの

を含む、少なくとも1種のフルオロケミカル化合物、および

(3) 前記ポリイソシアネート中のイソシアネート基の約5%～約60%と反応するのに充分な量の水

の反応の生成物であるものと、

B. 非フッ素化カチオン界面活性剤と、

C. 非フッ素化ノニオン界面活性剤と

を含むことを特徴とする水性分散体。

ここで、前記分散体は、酸性染料に対して染色部位を提供しないことが好ましい。

(II) 前記カチオン界面活性剤が、プロトン化アミンの塩、4級アンモニウム塩およびアミンオキシドからなる群より選択されることを特徴とする、(I)に記載の分散体。

(III) 前記カチオン界面活性剤が、プロトン化されたアルキルジメチルアミン塩、プロトン化されたジアルキルメチルアミン塩、プロトン化されたアルキルエトキシル化アミン塩、プロトン化されたアルキルジアミン塩、プロトン化されたアルキルエトキシル化ジアミン塩、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルメチルエトキシル化アンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ジアルキルメチルベンジルアンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、アルキルアミドメチルピリジニウム塩、カルボアルコキスピリジニウム塩、アルキルキノリニウム塩、ア

10

20

30

40

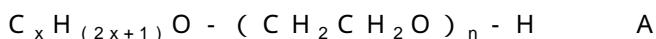
50

ルキルイソキノリニウム塩、N,N-アルキルメチルピロリジニウム塩、アミドイミダゾリウム塩、アミドアンモニウム塩、アルキルジアミンの4級アンモニウム塩、アルキルジアミンの4級アンモニウム塩のエトキシレート、アルキルジメチルアミンオキシド、ジアルキルメチルアミンオキシド、およびアルキルジアミンオキシド、の少なくとも1つからなる群より選択されることを特徴とする、(II)に記載の分散体。

(IV) 前記カチオン界面活性剤がジアルキルジメチルアンモニウムクロリドであることを特徴とする、(III)に記載の分散体。

(V) 前記ノニオン界面活性剤が、脂肪酸アルカノールアミド、アルキルフェノール、脂肪酸、脂肪アルコール、脂肪酸と多価アルコールのエステル、およびポリオキシプロピレンブロックコポリマーの少なくとも1つのエチレンオキシドとの縮合物であることを特徴とする、(I)に記載の分散体。 10

(VI) 前記ノニオン界面活性剤が次の式A:



(ここでxは12~18であり、nは5~100である)

であることを特徴とする、(V)に記載の分散体。

(VII) 前記ノニオン界面活性剤がポリエトキシル化直鎖アルコールであることを特徴とする、(VI)に記載の分散体。

(VIII) 前記カチオン界面活性剤が、プロトン化アミンの塩、4級アンモニウム塩、およびアミンオキシドからなる群より選択され、そして、前記ノニオン界面活性剤が、脂肪酸アルカノールアミド、アルキルフェノール、脂肪酸、脂肪アルコール、脂肪酸と多価アルコールのエステル、およびポリオキシプロピレンブロックコポリマー、の少なくとも1つのエチレンオキシドとの縮合物であることを特徴とする、(I)に記載の分散体。 20

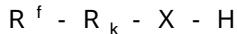
(IX) 前記カチオン界面活性剤が、ジアルキルジメチルアンモニウムクロリドであり、そして、前記ノニオン界面活性剤がポリエトキシル化直鎖アルコールであることを特徴とする、(VII)に記載の分散体。

(X) 前記界面活性剤の量が、部分的にフッ素化されたウレタンポリマーの量を基準にして約1.5%~約8重量%であることを特徴とする、(I)に記載の分散体。

(XI) 前記水の量が、前記イソシアネート基の約15%~約30%と反応するのに充分な量であることを特徴とする、(I)に記載の分散体。

(XII) 前記ポリイソシアネートが、ヘキサメチレンジイソシアネートホモポリマー、炭化水素ジイソシアネートから誘導されたトリマー、トルエンジイソシアネートのイソシアネートトリマー、および3-イソシアナト-メチル-3,4,4-トリメチルシクロヘキシリソシアネートのイソシアネートトリマー、からなる群より選択されることを特徴とする、(I)に記載の分散体。 30

(XIII) 単一の官能基を含む前記フルオロケミカル化合物が、次式:



(ここで、

R<sup>f</sup>は、少なくとも2つの炭素原子を含み、そのそれが少なくとも2つのフッ素原子に結合している1価の脂肪族基であり;

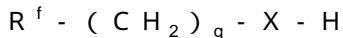
Rは2価の有機基であり;

kは0または1であり; そして、

Xは-O-、-S-、または-N(R<sup>3</sup>)-であり、ここでR<sup>3</sup>はH、1~6の炭素原子を含むアルキル、またはR<sup>f</sup>-R<sub>k</sub>-基である)

で表されることを特徴とする、(I)に記載の分散体。

(XIV) 単一の官能基を含む前記フルオロケミカル化合物が、次式:



(ここで、

R<sup>f</sup>はペルフルオロアルキル基、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>r</sub>の混合物であり、ここでrは2~18であり; そして、

qは1、2または3である)

で表されることを特徴とする、(I)に記載の分散体。

(XV)  $R^f$ が前記ペルフルオロアルキル基、 $C_3F_3C_2F_2$  ( $C_2F_2$ )<sub>r</sub>の混合物であり、ここでrが2、4、6、8、10、12、14、16および18であることを特徴とする、(XIV)に記載の分散体。

(XVI) Xが酸素で、qが2であることを特徴とする、(XIV)に記載の分散体。

(XVII) 単一の官能基を含む前記フルオロケミカル化合物が、次式：



(ここで

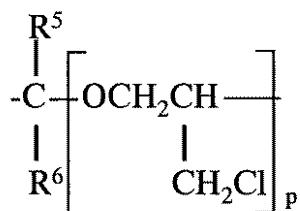
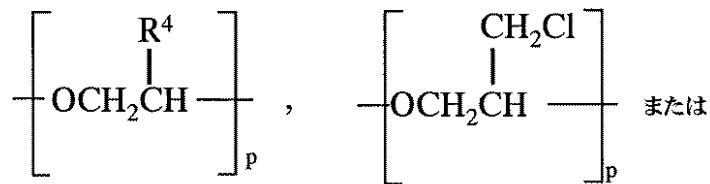
$R^f$ は、少なくとも2つの炭素原子を含み、そのそれが少なくとも2つのフッ素原子に結合している1価の脂肪族基であり；

$R$ は2価の基： $-C_mH_{2m}SO-$ 、 $-C_mH_{2m}SO_2-$ 、 $-SO_2N(R^3)-$ 、または $-CON(R^3)-$ であって、ここで、mは1～22、 $R^3$ はHまたは1～6の炭素原子のアルキルであり；

$k$ は0または1であり；

$R^2$ は2価の直鎖の炭化水素基： $-C_nH_{2n}-$ で、このものは任意に次式のものでエンドキャップされていてもよく、

【化1】

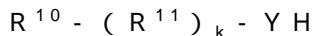


nは0～12、pは1～50、そして $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は同一であっても異なっていてもよく、Hまたは1～6の炭素原子を含むアルキルであり；そして、

$X'$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、または $-N(R^7)-$ であり、ここで $R^7$ はH、1～6の炭素原子を含むアルキルまたは $R^f - R_k - R^2 -$ 基である)

で表されることを特徴とする、(I)に記載の分散体。

(XVIII) 次式で表される非フッ素化有機化合物：



(ここで

$R^{10}$ は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ オメガ-アルケニル基または $C_1 \sim C_{18}$ オメガ-アルケノイルであり；

$R^{11}$ は、

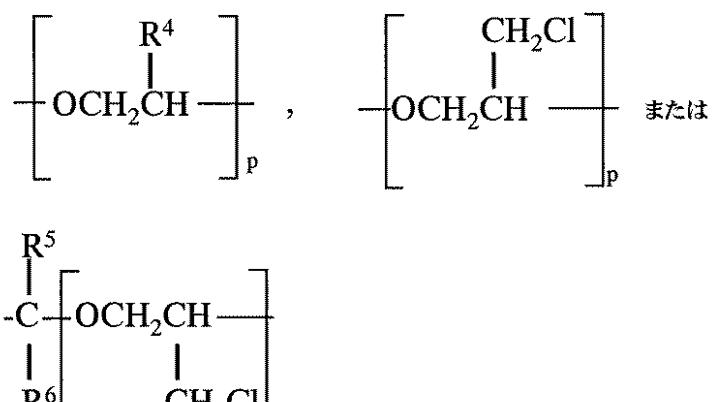
10

20

30

40

【化2】



10

(R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、同一であっても異なっていてもよく、Hまたは1~6の炭素原子を含むアルキル基で、pは1~50)であり;

kは0または1であり;そして、

Yは-O-、-S-または-N(R<sup>3</sup>)-であり、ここでR<sup>3</sup>はHまたは1~6の炭素原子を含むアルキルである)

をさらに含むことを特徴とする、(I)に記載の分散体。

(XIX) A. 少なくとも1つの尿素結合を有する部分的にフッ素化されたウレタンポリマーであって、その化合物が、

(1) 少なくとも3つのイソシアネート基を含む少なくとも1種の有機ポリイソシアネート、

(2) 1分子あたりに、

(a) 1つまたは複数のツェレウィチノフ水素原子を有する单一の官能基、および

(b) 少なくとも2つの炭素原子であって、それぞれが少なくとも2つのフッ素原子に結合しているもの

30

を含む、少なくとも1種のフルオロケミカル化合物、および

(3) 前記ポリイソシアネート中のイソシアネート基の約5%~約60%と反応するのに充分な量の水

の反応の生成物であるものと、

B. 非フッ素化カチオン界面活性剤と、

C. 非フッ素化ノニオン界面活性剤と

を含む水性分散体を前記基材へ塗布する工程を含むことを特徴とする、基材に撥水・撥油性を提供するための方法。

(XX) 前記分散体が、プロトン化アミンの塩、4級アンモニウム塩、およびアミンオキシドからなる群より選択されるカチオン界面活性剤を含み、そして、前記ノニオン界面活性剤が、脂肪酸アルカノールアミド、アルキルフェノール、脂肪酸、脂肪アルコール、脂肪酸と多価アルコールのエステル、およびポリオキシプロピレンブロックコポリマーの、少なくとも1つのポリエチレンオキシドとの縮合物であることを特徴とする、(XIX)に記載の方法。

40

(XXI) 前記分散体が、ジアルキルジメチルアンモニウムクロリドであるカチオン界面活性剤を含み、そして、前記ノニオン界面活性剤がポリエトキシリ化直鎖アルコールであることを特徴とする、(XX)に記載の方法。

(XXII) 前記分散体が、乾燥基材纖維1グラムあたり約100マイクログラム~約2000マイクログラムのフッ素を提供するのに充分な速度で適用されることを特徴とする、(XIX)に記載の方法。

50

( X X I I I ) 前記分散体が、スプレー法または発泡法によって適用されることを特徴とする、( X I X ) に記載の方法。

( X X I V ) 前記分散体が、汚れ抵抗性を提供する組成物と共に適用されることを特徴とする、( X I X ) に記載の方法。

( X X V ) 基材であって、

A . 少なくとも 1 つの尿素結合を有する部分的にフッ素化されたウレタンポリマーであつて、その化合物が、

( 1 ) 少なくとも 3 つのイソシアネート基を含む少なくとも 1 種の有機ポリイソシアネート、10

( 2 ) 1 分子あたりに、

( a ) 1 つまたは複数のツェレウイチノフ水素原子を有する单一の官能基、および

( b ) 少なくとも 2 つの炭素原子であって、それぞれが少なくとも 2 つのフッ素原子に結合しているもの

を含む、少なくとも 1 種のフルオロケミカル化合物、および

( 3 ) 前記ポリイソシアネート中のイソシアネート基の約 5 % ~ 約 6 0 % と反応するのに充分な量の水

の反応の生成物であるものと、

B . 非フッ素化カチオン界面活性剤と、

C . 非フッ素化ノニオン界面活性剤と

を含む水性分散体で処理されていることを特徴とする、基材。20

但し、前記分散体は、酸性染料に対して染色部位を提供しないことが好ましい。

( X X V I ) カーペットであることを特徴とする、( X X V ) に記載の基材。

( X X V I I ) 基材表面に、請求項 1 に記載の分散体および少なくとも 1 種の染みプロッカーを含むコーティングを有することを特徴とする、( X X V ) に記載の基材。

( X X V I I I ) 基材表面に、乾燥基材纖維 1 グラムあたり約 1 0 0 マイクログラム ~ 約 2 0 0 0 マイクログラムのフッ素を含むコーティングを有することを特徴とする、( X X V ) に記載の基材。

( X X I X ) ナイロン、ポリエステル、ポリオレフィン、羊毛、ポリトリメチレンテレフタレート、綿、ジュートまたはサイザル麻であることを特徴とする、( X X V I ) に記載の基材。30

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
D 0 6 M 13/144 (2006.01)	D 0 6 M 13/144
D 0 6 M 13/325 (2006.01)	D 0 6 M 13/325
D 0 6 M 13/463 (2006.01)	D 0 6 M 13/463
D 0 6 M 101/04 (2006.01)	D 0 6 M 101:04
D 0 6 M 101/12 (2006.01)	D 0 6 M 101:12
D 0 6 M 101/18 (2006.01)	D 0 6 M 101:18
D 0 6 M 101/32 (2006.01)	D 0 6 M 101:32
D 0 6 M 101/34 (2006.01)	D 0 6 M 101:34

- (72)発明者 パトリック ヘンリー フィットツジェラルド  
アメリカ合衆国 0 8 0 7 1 ニュージャージー州 ピットマン ハワード アベニュー 6 4 0
- (72)発明者 アンドルー ヘン リュウ  
アメリカ合衆国 1 9 7 1 1 デラウェア州 ニューアーク チャペル ヒル ドライブ 1 1 9
- (72)発明者 ピーター マイケル マーフィー  
アメリカ合衆国 3 7 3 6 3 テネシー州 オルテワー ブランストン ロード 5 0 2 4
- (72)発明者 チャールズ エル.ストリックリー  
アメリカ合衆国 2 1 9 2 1 メリーランド州 エリクトン ブレイク ロード 1 9 2

審査官 佐藤 健史

- (56)参考文献 国際公開第01/10922(WO, A1)  
特開2000-511574(JP, A)  
特開平04-228679(JP, A)  
特開昭59-033315(JP, A)  
特開平04-211489(JP, A)  
特開平07-505190(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D06M13/00 ~ 15/715