

(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **147378 B**



**DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN**

(21) Patentansøgning nr.: **1970/78**

(51) Int.Cl.<sup>3</sup>: **D 06 M 13/46**

(22) Indleveringsdag: **05 maj 1978**

(41) Alm. tilgængelig: **10 nov 1978**

(44) Fremlagt: **09 jul 1984**

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: **09 maj 1977 US 795139**

(71) Ansøger: **\*MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY; Saint Paul, US.**

(72) Opfinder: **Dennis Paul \*Landucci; US.**

(74) Fuldmægtig: **Firmaet Chas. Hude**

(54) **Antistatisk og smudsskyende middel til behandling af tæppefibre**

**LN 147378 B**

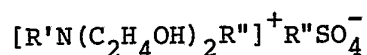
Den foreliggende opfindelse angår et antistatisk og smudsskyende middel til behandling af tæppefibre, hvilket middel består af eller indeholder en smudsskyende komponent indeholdende fluoralifatiske grupper og et antistatisk middel i form af et kvaternært ammoniumsalt. Brugen af dette middel giver syntetiske fiberluvtæpper en forbedret balance af smudsskyende egenskaber, statiske egenskaber og æstetiske egenskaber.

Brugen af syntetiske fibre til fremstilling af tæppematerialer har skabt et problem, derved at tæpper, som har syntetiske luvfibre, er tilbøjelige til at inducere opbygning af elektrostatisk ladning på en person, der går på tæppet, især ved lave relative fugtigheder. Udladningen af den statiske elektricitet til jorden, f.eks. når den ladede person rører et dørhåndtag, en lyskontakt eller en anden person, er generende og kan være smertefuld. Syntetiske luvtæpper udviser også forøget modtagelighed for tilsnævning og skal behandles for at forbedre deres smudsresistens og renselighed.

I den seneste tid har tæppefabrikanter anvendt syntetiske organiske fibre med lav denier, såsom nylonfibre, til at give tæpper, der har meget blødt greb. Behandling af disse tæpper med de kendte smudsresistente antistatiske tæppebehandlingsmidler kan være utilfredsstillende, fordi balancen mellem tæppets egenskaber, f.eks. greb (blødhed), glans, statisk tilbøjelighed og smudsskyende egenskaber ikke kan opretholdes. Specielt kan en forbedring af en egenskab, f.eks. statisk tilbøjelighed, opnås på bekostning af en anden meget vigtig egenskab, såsom greb. I den seneste tid er der udviklet flere behandlinger til at gøre tæpper smudsresistente og misfarvningsresistente, hvilke behandlinger er baseret på bestemte midler indeholdende fluoralifatiske grupper. Der kendes eksempler på behandlingsmidler og fremgangsmåder, som nedsætter tæppers statiske tilbøjelighed. Som beskrevet i det følgende har de ikke vist sig tilfredsstillende på grund af ledsagende skadelige virkninger på andre egenskaber, såsom greb eller glans.

Fra beskrivelsen til de amerikanske patenter nr. 3.850.818 og 3.468.697 kendes antistatiske kvaternære forbindelser, der kemisk set ligner de antistatiske midler, der indgår i midlet ifølge den foreliggende opfindelse, uden dog at være effektive til at give de egenskaber, som fås med midlet ifølge opfindelsen.

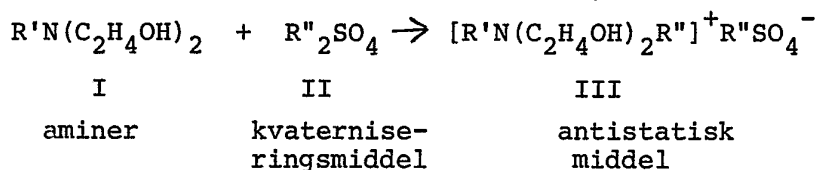
Den foreliggende opfindelse angiver et middel, hvormed den statiske tilbøjelighed af syntetiske fiberluvtæpper, især nylonluvtæpper med lav denier, f.eks. 6 denier, formindskes, medens de andre egenskaber såsom greb, glans og smudsresistens, i det væsentlige bevares. Midlet er ifølge opfindelsen egendommeligt ved, at det kvaternære ammoniumsalt har formlen



hvor R" er methyl eller ethyl, og hvori en større procentmængde efter vægt af saltmolekylerne har alkenylgrupper R' med mindst 18 carbonatomer i kæden, hvilke alkenylgrupper har gennemsnitlig mindst 1,5 olefiniske dobbeltbindinger pr. kæde, og at det findes i en mængde, der er effektiv til at give nedsat statistisk tilbøjelighed til syntetiske organiske tæppefibre.

Fortrinsvis kan alkenylgrupperne variere i længde fra ca. 18 til ca. 22 carbonatomer. Alkenylgrupperne kan være enten mono- eller polyolefinisk umættede, forudsat at alkenylgrupperne har gennemsnitlig mindst 1,5 olefiniske dobbeltbindinger pr. kæde.

Fremstillingen af de antistatiske midler, der indgår i midlet ifølge opfindelsen, kan illustreres under henvisning til følgende ligning:



Alkenyldiethanolaminerne (I) er industrielt tilgængelige og kan fremstilles på fremgangsmåder, der er alment beskrevet i patentlitteraturen f.eks. i amerikansk patent nr. 3.371.130. F.eks. kan aminerne fremstilles ved hydrogenering af det tilsvarende amid eller nitril efterfulgt af reaktion af det primære aminprodukt med 2 mol ethylenoxid.

Alkenyldiethanolaminerne kvaterniseres med et kvaterniseringsmiddel, såsom dimethyl- eller diethylsulfat. F.eks. kan alkenyldiethanolamin (I) opløses i et opløsningsmiddel, såsom ethylacetat, kvaterniseringsmidlet (II) tilsættes og bringes til at reagere efterfulgt af tilsætning af vand og fjernelse af ethylacetatet via azeotropisk destillation til dannelse af det kvaternære antistatiske middel (III).

De fordelagtige egenskaber af de kvaternære ammoniumsalte bestemmes først og fremmest af karakteren af saltets alkenylgruppe. Egenskaberne afhænger derfor stort set af den specielle fedtsyre, hvoraf alkenylgruppen er afledt. Det har vist sig, at alkenylgrupper afledt af naturligt forekommende fedtsyrer, har særligt ønskelige egenskaber. Naturligt forekommende dyriske og vegetabiliske olier omfatter blandinger af fedtsyrer, som varierer i kædelængde, molekylvægtfordeling

og grad af umætning afhængende af den dyriske eller vegetabiliske kilde, hvoraf de fås. Med hensyn til analyse af forskellige dyriske og vegetabiliske olier kan henvises f.eks. til C. R. Noller, "Chemistry of Organic Compounds", W. B. Saunders Company, New York (1957), side 181.

Fedtsyreblandinger afledt af vegetabiliske olier, f.eks. bomuld, soya-bønne og solsikkeolie, er karakteriseret ved en større procentmængde efter vægt af alkenylgrupper, f.eks. 60-90% eller mere, der har en kæde mellem 17 carbonatomer, og hvori næsten alle har en og 50% eller mere har 2 olefiniske dobbeltbindinger, dvs. alkenylgrupperne har i gennemsnit mindst 1,5 olefinisk dobbeltbinding pr. kæde. Fedtsyrer af olier af marin oprindelse har også en større mængde alkenylgrupper med 17-21 carbonatomer med en lignende høj umætningsgrad. Alkenylgrupper fra disse kilder er karakteristisk fri for andre substanser end hydrogen på kæden.

En særlig ønskelig kilde til alkenylgrupper til brug ved fremstilling af aminerne er ifølge opfindelsen soyabønneoliefedtsyre, der omfatter ca. 21-29% oliesyre og 50-59% linolsyre. Soyabønneolie er industrielt tilgængelig og har vist sig at give antistatiske midler med udmærkede egenskaber.

Som vist i følgende tabel I synes det ovenfor beskrevne interval for kædelængde og umætningsgrad at være nødvendig for at opnå den ønskede balance mellem tæppeegenskaber af det antistatiske middel. Den bedre virkning af aminsaltene indeholdende de nævnte alkenylgrupper er særlig overraskende i betragtning af de forholdsvis dårlige egenskaber af antistatiske midler afledt af nært beslægtede tertiære og kvaternære aminsalte.

De flydende fluorkemikalier, der tjener som behandlingsmidler til at gøre tæpperne smudsresistente, og som anvendes i kombination med de antistatiske midler, er velkendte. Disse materialer omfatter blandinger af fluorerede og ikke-fluorerede komponenter og kan anvendes til at give tæpper, især de, der har en syntetisk luv, med belægninger, der har udmærket smudsresistens. Et stort antal komponenter indeholdende fluoralkylfatiske grupper er egnede til brug i disse tæppebe-

handlingsmidler både polymere og ikke-polymere. Disse komponenter skal være ikke-klæbrige og ikke-gummiagtige faste stoffer ved stuetemperatur (f.eks. 20-25°C) og må være både vand- og olieskyende for at forhindre tilsmudsning især med partikelformet snavs.

Den fluoralifatisk komponent indeholder en fluoralifatisk gruppe med mindst tre carbonatomer og har i almindelighed mindst én større overgangstemperatur over ca. 40°C. Overgange er karakteristisk glas-temperatur ( $T_g$ ) eller krystallinske smeltepunkter ( $T_m$ ), således som de i reglen påvises med DTA (differential termisk analyse) eller termomekanisk analyse (TMA). Egnede materialer kan have f.eks. glasovergange ved forholdsvis lave temperaturer, såsom -25°C til 0°C, men den fluorkemiske komponent har i almindelighed mindst én overgangstemperatur over ca. 40°C, men materialer med en overgangstemperatur under 40°C, såsom materialer, der er voksagtige eller halvfaste, kan være nyttige.

Polymere fluorerede komponenter kan være additionspolymere eller kondensationspolymere herunder copolymere fremkommet ved polymerisation enten alene eller sammen med forenelige monomere, der er fri for fluoralifatiske grupper, af en eller flere monomere af formlen  $R_fP$ , hvor  $R_f$  er en fluoreret alifatisk gruppe, og P er en polymeriserbar gruppe. Fortrinsvis er P en ethylenisk umættet molekyl, som kan polymeriseres eller copolymeriseres ved fri radikal igangsætning, elektronbestråling, ionigangsætning eller lignende.  $R_fP$  kan også være en fluoralifatisk gruppeholdig dicarboxylsyre, glycol, diamin, hydroxyamin osv., der kan copolymeriseres med et diisocyanat, glycol, diacylhalogenid osv. Fluorerede copolymere kan være tilfældige, skiftende eller segmenterede.

I almindelighed skal de fluorerede forbindelser, der anvendes ifølge opfindelsen indeholde mindst 25 vægt% fluor i form af fluoralifatiske grupper. En molekylvægt på mindst ca. 20.000 dalton foretrækkes i almindelighed til de polymere og copolymere for at give varige ikke-klæbende overfladeegenskaber, selv om krystallinske polymere med molekylvægte så lave som 3.000 dalton også er nyttige.

Ikke-polymere fluoralifatisk gruppeholdige forbindelse med væsentligt lavere molekylvægt, såsom urethanforbindelser (f.eks. som beskrevet i amerikansk patent nr. 3.398.182 og nr. 3.484.281), esterforbin-

delser (som f.eks. beskrevet i amerikanske patent nr. 3.923.715), carbodiimidforbindelser (f.eks. som beskrevet i amerikansk patent nr. 3.896.251) og lignende, er også anvendelige i midlet ifølge opfindelsen.

Den fluorerede alifatiske gruppe  $R_f$  er en fluoreret fortrinsvis mættet monovalent ikke-aromatisk alifatisk gruppe med mindst 3 carbonatomer. Kæden kan være lige, forgrenet eller, hvis den er tilstrækkelig stor, cyklisk og kan være afbrudt af divalente oxygenatomer eller trivalente nitrogenatomer, der kun er bundet til carbonatomer. En fuldt fluoreret gruppe foretrækkes, men hydrogen- eller chloratomer kan være til stede som substituentter i den fluorerede alifatiske gruppe, forudsat at der ikke er mere end ét atom af hver i gruppen for hver 2 carbonatomer, og at gruppen skal mindst indeholde en endestillet perfluormethylgruppe. "Endestillet" som anvendt i den foreliggende beskrivelse refererer til den stilling i gruppens kæde, der er længst fjernet fra den binding, som forbinder  $R_f$ -gruppen med resten af molekylet. Fortrinsvis indeholder den fluorerede alifatiske gruppe ikke mere end 20 carbonatomer, fordi en så stor gruppe resulterer i ineffektiv brug af fluorindholdet.

Repræsentative fluorerede forbindelser og reaktionsdeltagere til fremstilling af disse komponenter er beskrevet i patentlitteraturen, såsom i de amerikanske patenter nr. 3.916.053, 3.896.035 og 3.923.715.

Som ovenfor nævnt omfatter de fluorkemiske smudsresistente tæppebehandlingsmidler en anden polymer komponent foruden den fluoralifatiske komponent. Disse midler giver en normal fast smudsresistent belægning og omfatter (a) mindst én fase af en vandopløselig additionspolymer afledt af en polymeriserbar ethylenisk umættet monomer fri for ikke-vinylisk fluor og med mindst én overgangstemperatur over ca. 40°C og vandopløselighedsparameter på mindst ca. 8,5 og (b) mindst én fase af en vandopløselig fluoreret komponent som beskrevet ovenfor, hvori mindst én af faserne er en kontinuerlig fase. Forholdet mellem fluoreret komponent og additionspolymer er fortrinsvis et vægtforhold fra 1:10 til 10:1, og blandingen skal indeholde mindst 5 vægt% fluor i form af fluoralifatiske grupper.

De vandopløselige additionspolymere, der kan anvendes i disse tofasede tæppebehandlingsmidler, kan karakteriseres som værende ikke-gummiagtige eller hærdelige til en ikke-gummiagtig tilstand, ikke-klæbende, faste og fortrinsvis fri for ethylenisk eller acetylenisk umætning. Der kræves vandopløselighed for at give holdbarhed over for normale rensoperationer, såsom shampooing. For at være resistent mod smuds under høje trykbelastninger, især partikelformet snavs, skal additionspolymeren have mindst én overgangstemperatur over ca. 40°C, som er et smeltepunkt eller glasovergang, ved hvilken den polymere bliver væsentligt blødere, når temperaturen hæves.

De additionspolymere kan fremstilles af egnede monomere, såsom vinylfluorid, vinylidenfluorid, vinylchlorid, vinylidenchlorid, styrol, alfa-methylstyrol, lavere alkylmethacrylater og glycidylacrylat og -methacrylat. Disse monomere kan polymeriseres eller copolymeriseres med hinanden eller mindre mængder, f.eks. 0,5 til 45% yderligere monomer til dannelse af eller til forbedring af særlige ønskede fysiske eller kemiske egenskaber, f.eks. bøjelighed, substantivitet, overfladeledningsevne osv.. Repræsentative for disse yderligere monomere er vinylacetat, vinylpyridin, alkylacrylater eller -methacrylater, hydroxy lavere alkylacrylater og methacrylater, acrylamid og methacrylamid, N-methylolacrylamid, itaconsyre og maleinsyreanhydrid. Den anvendte mængde af disse yderligere monomere må naturligvis ikke være så stor, at den bibringer additionspolymeren vandopløselighed. Desuden skal mindst én overgangstemperatur af additionspolymeren forblive over ca. 40°C. Polymerisation kan ske ved massepolymerisation, opløsningspolymerisation, suspensionspolymerisation eller emulsionspolymerisation med ethvert af de sædvanlige polymerisationsmidler, såsom gammastråling, aktinisk stråling, organiske eller uorganiske peroxider, azobisalkylnitriler, anioniske eller kationiske midler.

Repræsentative to-fasede tæppebehandlingsmidler og fremgangsmåder, der er særligt nyttige til udførelse af opfindelsen, er beskrevet i patentlitteraturen, såsom i amerikansk patent nr. 3.916.053 og amerikansk patent nr. 3.923.715. Andre tofasede tæppebehandlingsmidler omfattende fluorerede og fluoralifatiske gruppe-frie urethanadditionsprodukter er nyttige ifølge opfindelsen. Midler af denne type er beskrevet i amerikansk patent nr. 3.896.035.

Tæpper kan behandles med midlerne ifølge opfindelsen med enhver af de sædvanlige fremgangsmåder, såsom ved padding, sprøjtning, valsebelægning og lignende. Påføring ved topsprøjtning af et farvet tæppe, der er forud befugtet til ca. 40 til 100% af forsidens luvvægt foretrakkes. Behandlingsmidlet kan påføres fra vandige eller ikke-vandige opløsninger eller suspensioner, og det antistatiske middel og det fluorkemiske smudsresistente tæppebehandlingsmiddel kan påføres sammen eller i rækkefølge. Den mest bekvemme og i almindelighed mest økonomiske fremgangsmåde er at fremstille en behandlingsopløsning ved at blande passende mængder af de antistatiske midler med det fluorkemiske smudsresistente tæppebehandlingsmiddel. Mest hensigtsmæssigt bliver en vandig opløsning omfattende f.eks. ca. 20% faste stoffer efter vægt af det antistatiske middel blandet med en vandig opløsning, suspension eller emulsion, i almindelighed en kationisk emulsion omfattende ca. 45 vægt% smudsresistente tæppebehandlingsstoffer fortyndet med vand. Andre sædvanlige tilsætninger, som er forenelige med de ovenfor beskrevne komponenter, såsom blødgøringsmidler, befugtningsmidler og lignende kan være til stede.

Forholdet mellem det antistatiske middel og det fluorkemikalieholdige behandlingsmiddel beregnet på vægten af fast stof kan variere fra ca. 1:10 til ca. 1:1 og er mest hensigtsmæssigt i intervallet fra ca. 1:3 til 2:3. Den faktiske koncentration af faste behandlingsstoffer i den flydende behandlingsopløsning eller emulsion afhænger af den mængde væske, som skal påføres under behandlingen. Denne vil igen afhænge af konstruktionen og sammensætningen af tæppet samt af det anvendte påføringsudstyr og tørreudstyr. I almindelighed kræves en total påføring af antistatisk middel på ca. 0,01 til ca. 1% af vægten af tæppets luv, og den skal være indeholdt i en væskemængde svarende til ca. 3 til 150, fortrinsvis 10 til 30% af luvens tørre vægt. Der foretrakkes således vandige behandlingsopløsninger indeholdende fra ca. 0,3 til ca. 15 vægt% faste behandlingsstoffer og mest hensigtsmæssigt skal de faste behandlingsstoffer udgøre ca. 0,5 til 3 vægt% af den vandige behandlingsopløsning.

Når tæppebehandlingen skal ske i farveriet, er den mest bekvemme metode at sprøjte opløsningerne på tæppets overflade efter farvningen og før tørringen i ovn. Når behandlingen skal ske som et led i påføring af en bagsidebelægning, kan tæppet sprøjtes som et led i påføringen af bagsidebelægningen, og sprøjtningen kan efterfølges af ovntørring.

Fordelene ved at behandle tæpper især luvtæpper af nylonfibre af lav denier med behandlingsmidlerne ifølge den foreliggende opfindelse er vist i det følgende eksempel, hvori tæpper er blevet behandlet med midlerne ifølge opfindelsen og de behandlede tæpper bedømt for at bestemme tæppernes egenskaber. Mere konkret blev der udført prøver af de behandlede tæpper for at bestemme den statistiske tilbøjelighed, afvisningsevnen over for olie og vandpletter, resistensen mod smuds, grebet og glansen.

Prøven for statistisk tilbøjelighed udføres ved at lade en person gå på tæppet under standardbetingelser og anvendelse af standardprøvesko. Opbygningen af statistisk ladning på personen måles på et elektrometer. Prøven udføres ved 21°C og 20% relativ fugtighed i henhold til AATCC Test Method 134 - 1975, med undtagelse af, at prøven blev udført to på hinanden følgende dage, den samlede trædetid for hver prøve var 30 sekunder, og der blev anvendt et gummiunderlag under tæppet. Ved prøverne blev anvendt sko, der havde både neopren "Neolite" (et varemærke tilhørende Goodyear Tire and Rubber Company) og chromgarvede lædersåler og hæle. Det har vist sig, at en udviklet statistisk ladning på ca. 6 kilovolt eller mere vil frembringe ubehag. Hvis spændingen er under ca. 3 kilovolt, iagttages der i almindelighed ingen kendelig virkning.

Pletafvisningen bedømmes efter standardmetoder. Olieafvisningen afprøves i henhold til AATCC Test Method 118 - 1966 T, hydrocarbonresistensprøve, ved hvilken tallet er højere, jo større resistensen mod misfarvning af olier er. En værdi på 3 eller mere viser tilfredsstillende egenskaber. Tæpper uden en effektiv fluorkemisk behandling vil i almindelighed vise en værdi på 0 ved denne prøve.

Resistensen mod vandbårne pletter bedømmes ved at anbringe isolerede dråber af 70:30 eller 80:20 isopropanol:vand på tæppets luvoverflade ved 25°C. Hvis dråben ikke kan gennemtrænge overfladen og befugte fiberen i løbet af 10 sekunder, anses behandlingen for effektiv.

Smudsresistensen bedømmes i henhold til AATCC Test Method 122 - 1967T, som er en prøve, ved hvilken der gås på tæppet. Dette er en sammenligningsprøve, hvor hvert prøvestykke består af et stykke på 30 x 15 cm og et kontrolstykke på 30 x 15 cm. Kombinationen anbringes side om side inden for et stærkt trafikeret industrielt område, hvor det ud-

sættes for ca. 12.000 trin ved ca. 25°C og 50-70% relativ fugtighed. Prøverne drejes periodisk rundt for at sikre ensartet belastning og støvsuges for hver 24 timer under prøven og før visuel bedømmelse.

Ved denne prøve var kontrollen et tæppe, som kun var blevet behandlet med det fluorkemiske smudsresistente middel fremstillet som beskrevet i del A i følgende eksempel. Forsøgstæpperne blev så behandlet med samme smudsresistente middel plus antistatisk middel.

Kontrollen blev afprøvet og tillagt en smudsresistensværdi på 0. Forsøgstæpperne blev udsat på lignende måde for tilsmudsede betingelser og tilskrevet en værdi på en skala fra 0 til -9 sammenlignet med kontrollen, hvor de negative tal repræsenterer tiltagende større tilsmudsning.

Prøverne for "greb" og "glans" er subjektive berørings- og visuelle prøver udført af en erfaren person. Greb vedrører blødhed af tæppets luv, således som den erfares, når håndfladen af en menneskehånd gnides over luven. Tæppet, der undersøges, tillægges en værdi, der ligger fra 1 til 5. (Værdierne, der anvendes til at opnå resultaterne, der er vist i tabel 1, er et gennemsnit af aflæsninger af tre forskellige dommere). Værdien, der fås, sammenlignes med værdien for en nærmere angivet kontrolprøve, som blev behandlet med samme smudsresistente middel som forsøgstæppet, men uden det antistatiske middel. Resultaterne er anført i tabel I som "bedre end" (+%) eller "værre end" (-%) kontrolværdien. Disse procenter fås ved at trække værdien for kontrollen fra værdien for forsøgstæppet og dividere denne forskel med kontrolværdien.

Fordi et tæppes greb er følsomt over for ændringer i den relative fugtighed, undersøges tæppet straks, når det fjernes fra tørreovnen (ca. 15% relativ fugtighed) og også efter konditionering til 50% relativ fugtighed i 24 timer ved stuetemperatur.

Glansen er også en subjektiv prøve, ved hvilken en bedømmelse gives tæppet efter en skala fra 1 til 5 (igen anvendes et gennemsnit af bedømmelser fra tre dommere). Bedømmelsen sammenlignes med bedømmelsen, der fremkommer for et kontroltæppe, og resultaterne er anført som "bedre end" (+%) eller "værre end" (-%) kontroltæppet, hvor procentværdierne beregnes som for prøven for "greb" og anføres i tabel I.

Således som de blev udført, giver prøverne for greb og glans et mål for virkningen af at sætte antistatisk middel til tæppebehandlingen. Ideelt skal midlet ikke skadeligt påvirke tæppets egenskaber samtidigt med, at det forbedrer tæppets statiske spændingsegenskab.

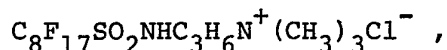
Til at eksemplificere den foreliggende opfindelse blev fremstillet et behandlingsmiddel for smudsresistens og et antistatisk middel.

A: Smudsresistent middel.

Der blev fremstillet et smudsresistens tæppebehandlingsmiddel omfattende en fluoralifatisk gruppeholdig komponent og en fluorfri acrylatcopolymer.

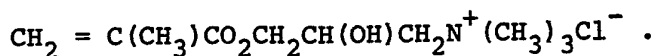
En bis-urethan fluoralifatisk-gruppeholdig komponent til tæppebehandling blev fremstillet efter eksempel 9 i amerikansk patent nr. 3.916.053 ud fra 554 dele N-ethylperfluorooctansulfonamidoethanol. En opløsning af denne alkohol i 337 dele ethylisobutylketon blev tørret for vand ved at destillere til fjernelse af 100 dele opløsningsmiddel og blev så afkølet til 80°C. Til denne opløsning blev sat 87 dele tolylendiisocyanat og derpå meget langsomt 0,32 dele dibutyltindilaurat, efterhånden som den eksoterme reaktion gjorde det muligt.

Den omvendte metode er at tilsætte katalysatoren først og diisocyanatet gradvis er også tilfredsstillende. Efter reaktion blev fremstillet en emulsion i en dispersion af 489 dele vand indeholdende en opløsning af 16 dele fluoralifatisk overfladeaktivt middel,



i 16 dele acetone og 48 dele vand og 16 dele polyoxyethylensorbitanmonooleat ved at sende hele dispersionen gennem en homogenisator ved 170 atmosfærer og 75°C. Emulsionen havde et indhold af fast stof på 45%. Det faste materiale havde et smeltepunkt 110-125°C.

En acrylatcopolymer blev fremstillet ved til en glasforet reaktor at sætte 3780 vægtdele vand, 108 dele af et polyethoxyleret stearylammoniumchlorid som kationisk overfladeaktivt middel og 4 dele reaktionsdygtig kationisk monomer med formlen



Opløsningen blev befriet for oxygen ved skiftevis at evakuere og sætte under nitrogentryk. 720 dele methylnmethacrylat og 720 dele ethylmethacrylat blev derefter tilsat, blandingen opvarmet til 60°C, og 14 dele af en fri radikal polymerisationsigangsætter (2,2'-diguanyl-2,2'-azapropanhydrochlorid), opløst i vand blev tilsat. Når reaktionen gik igang og temperaturen begyndte at stige, blev temperaturen holdt på 85°C, medens der langsomt blev tilsat en blanding af 2880 dele methylnmethacrylat, 2380 dele ethylmethacrylat og 4200 dele vand. Omrøring ved 85°C blev fortsat, indtil endt reaktion, ca. 6 timer. Emulsionen af acrylatcopolymer indeholdende ca. 45% faste stoffer.

Et plet- og smudsresistent tæppebehandlingsmiddel blev fremstillet ved at blande en del af den fluoralifatisk radikalholdige bis-urethanemulsion med 2 dele af emulsionen af acrylatcopolymer.

B: Antistatisk middel.

Et antistatisk middel blev fremstillet ved at opløse 350 dele N,N-bis(hydroxyethyl)soyaamin ("Ethomeen" S/12, Armour Chemical Co.) i ethylacetat. Opløsningen blev opvarmet til 60°C, og der blev tilsat 144,8 dele diethylsulfat. Blandingen blev opvarmet til 60°C i en time efterfulgt af tilsætning af vand og fjernelse af ethylacetat ved azeotropisk destillation. Der fremkom en vandig opløsning med 20% fast stof.

Tæppeprøver blev behandlet med det smudsresistente middel beskrevet under A ovenfor for at danne kontrolprøver. Et antistatisk tæppebehandlingsmiddel omfattende 45 vægtdele af middel A og 33 dele antistatisk middel B blev fremstillet ved at blande med 922 dele vand. Tæppeprøver, der forud var befugt til 75% fugtighedsoptagelse, blev behandlet med dette antistatiske middel i en mængde af 0,32% fast stof ialt beregnet på vægten af den tørre luv og derefter afprøvet og sammenlignet med kontrollen. Resultaterne er vist i følgende tabel 1.

For yderligere at demonstrere de særlige egenskaber af de antistatiske midler ifølge den foreliggende opfindelse viser tabel I antistatiske midler omfattende kvaternære og tertiære aminsalte af lignende aminforbindelser sammenlignet med de ifølge den foreliggende opfindelse.

I tabel I er det antistatiske middel ifølge opfindelsen fremstillet under B overfor (N-ethyl-N,N-bis(hydroxyethyl)soyaammoniummethylsulfat) identificeret som antistatisk middel "1". De antistatiske midler sammenlignet med middel 1 ifølge opfindelsen er identificeret i tabel I efter følgende skema:

2. N,N-bis(hydroxyethyl)soyaammoniumhydrogensulfat
3. N,N-bis(hydroxyethyl)soyaammoniumacetat
4. N,N-bis(hydroxyethyl)soyaamin (fri base)
5. N-ethyl-N-8-hydroxy-3,6-dioxooctyl-N-5-hydroxy-3-oxopentyl=soyaammoniummethylsulfat
6. N-ethyl-N,N-bis(hydroxyethyl)oleylammoniummethylsulfat
7. N-methyl-N,N-bis(hydroxyethyl)kokosammoniumchlorid
8. N-methyl-N,N-bis(hydroxyethyl)stearylammmoniumchlorid
9. Methyl-tris(hydroxyethyl)ammoniumsulfat
10. Hydroxyethyltrimethylammoniumsulfat.

Det smudsresistente middel omtalt i tabel I er midlet "A", der er beskrevet ovenfor, medmindre andet er anført.

Antistatisk middel	Smudsresistent middel	Greb <sup>a</sup>		Glans <sup>a</sup>	Statisk spænding <sup>b</sup>		Tilsmuds- ning
		Straks 15% R.H.	Konditioneret til 50% R.H.		Læder/ neolit	Læder/ neolit	
1	A	+35%	+19%	-17%	3,3 KV / 1,8 KV	0	
1	flourcitrat/ polymethyl- methacrylat*	-11	+27	+25	1,0 / 1,0	0	
2	A	-11	- 6	-37	3,9 / 2,4	0	
3	A	-27	- 9	0	2,5 / 2,3	-1	
4	A	-21	- 9	+15	3,9 / 2,0	-1,5	
5	A	-35	-26	-43	1,4 / 1,4	-1,5	
6	A	-50	-15	-43	2,9 / 3,3	0	
7	A	0	-15	0	2,4 / 2,0	-1,5	
8	A	-17	-19	-26	2,5 / 2,8	-3	
9	A	-57	-48	-50	1,9 / 1,4	-1,5	
10	A	-48	-45	-50	0,5 / 0,5	0	

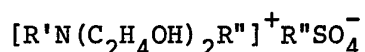
Olie og vandresistensen af alle prøver var ækvivalent med kontrollen behandlet med det smudsresistente middel.

- a. Tæppet er 50 oz/yd<sup>2</sup> - Cabin Craft, nylon splush "Silken Charm."  
 b. Tæppet er 50 oz/yd<sup>2</sup> - Cabin Craft, nylon splush "Great Expectations."  
 Ubehandlet statisk spænding 7,7 KV / 6,3 KV.

\* Forholdet fluor/ikke-fluor er 36/64, 19,6% fast stof i vand.

P a t e n t k r a v  
-----

1. Antistatisk og smudsskyende middel til behandling af tæppefibre, hvilket middel består af eller indeholder en smudsskyende komponent indeholdende fluoralifatiske grupper og et antistatisk middel i form af et kvarternært ammoniumsalt, k e n d e t e g n e t ved, at det kvaternære ammoniumsalt har formlen



hvor R'' er methyl eller ethyl, og hvori en større procentmængde efter vægt af saltmolekylerne har alkenylgrupper R' med mindst 18 carbonatomer i kæden, hvilke alkenylgrupper har gennemsnitlig mindst 1,5 olefiniske dobbeltbindinger pr. kæde, og at det findes i en mængde, der er effektiv til at give nedsat statisk tilbøjelighed til syntetiske organiske tæppefibre.

2. Behandlingsmiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den smudsskyende komponent er en vandopløselig fluoreret komponent indeholdende en fluoralifatisk gruppe med mindst 3 carbonatomer, hvilken fluorerede komponent indeholder mindst 25 vægt% fluor i form af fluoralifatiske grupper, hvorhos tæppebehandlingsmidlet yderligere indeholder mindst en vandopløselig additionspolymer afledt af polymeriserbare ethylenisk umættede monomere fri for ikke-vinylisk fluor, hvilken polymer har mindst én overgangstemperatur højere end ca. 40°C og en opløselighedsparameter på mindst 8,5, idet vægtforholdet mellem den fluorerede komponent og additionspolymeren er fra 1:10 til 10:1.

3. Behandlingsmiddel ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at alkenylgrupperne i det antistatiske middel er afledt af en fedtsyreblending fra vegetabilsk olie.

4. Behandlingsmiddel ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at den vegetabiliske olie er soyabønneolie.

Fremdragne publikationer:

US patenter nr. 3468697, 3850818  
Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, bind 11, New York, 1953, side 382, 383, 386, 387.