

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5580588号
(P5580588)

(45) 発行日 平成26年8月27日(2014.8.27)

(24) 登録日 平成26年7月18日(2014.7.18)

(51) Int.Cl.

F I

D O 6 M 15/564 (2006.01)

D O 6 M 15/564

C 1 1 D 3/37 (2006.01)

C 1 1 D 3/37

C 1 1 D 3/43 (2006.01)

C 1 1 D 3/43

C 1 1 D 3/40 (2006.01)

C 1 1 D 3/40

D O 6 M 13/463 (2006.01)

D O 6 M 13/463

請求項の数 13 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2009-524753 (P2009-524753)
 (86) (22) 出願日 平成19年8月13日(2007.8.13)
 (65) 公表番号 特表2010-500484 (P2010-500484A)
 (43) 公表日 平成22年1月7日(2010.1.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/075785
 (87) 国際公開番号 W02008/022066
 (87) 国際公開日 平成20年2月21日(2008.2.21)
 審査請求日 平成22年7月8日(2010.7.8)
 (31) 優先権主張番号 60/837,011
 (32) 優先日 平成18年8月11日(2006.8.11)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 60/865,091
 (32) 優先日 平成18年11月9日(2006.11.9)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 512299325
 インヴィスタ テクノロジーズ エスアエ
 ルエル
 スイス 9000 ザンクトガレン クロ
 イツアッカーシュトラーセ 9
 (74) 代理人 230104019
 弁護士 大野 聖二
 (74) 代理人 100114465
 弁理士 北野 健
 (74) 代理人 100174078
 弁理士 大谷 寛
 (74) 代理人 100156915
 弁理士 伊藤 奈月

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ファブリック手入れ用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ファブリック手入れ用組成物であって、

(a) 洗剤またはファブリック柔軟剤組成物、および

(b) 粉末もしくは水性分散液の形態のポリウレタン尿素、

を含有して成っていて、

前記ポリウレタン尿素がイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーと鎖延長剤の反応生成物を含んで成り、

前記プレポリマーがポリエーテルグリコールポリマーもしくはコポリエーテルグリコールポリマーとジイソシアネートとの反応生成物であり、前記プレポリマーが1.5から3.0の範囲内のキャッピング比を有しており、かつ

前記ジイソシアネートがフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート(TDI)、キシリレンジイソシアネート、ピフェニレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)およびこれらの組み合わせから成る群より選択される芳香族ジイソシアネートである、組成物。

【請求項 2】

前記洗剤またはファブリック柔軟剤が洗濯機における使用に適合し得る請求項1記載の組成物。

【請求項 3】

前記洗剤またはファブリック柔軟剤が手洗いに適合し得る請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4】

前記洗剤またはファブリック柔軟剤が粉末、液体、固体錠剤、カプセル封じされた液体および不織シートから成る群より選択される形態である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 5】

前記鎖延長剤がジアミン系鎖延長剤、水およびこれらの組み合わせから成る群より選択される請求項 1 記載の組成物。

【請求項 6】

前記ポリウレタン尿素が粉末の形態である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 7】

前記ポリウレタン尿素が水性分散液の形態である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 8】

前記水性分散液がアニオン性分散液および非イオン性分散液から成る群より選択される請求項 7 記載の組成物。

【請求項 9】

前記プレポリマーの前記反応生成物が更に酸性ジオールを含んでいる請求項 1 記載の組成物。

【請求項 10】

前記ポリマーがポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールであり、前記ジイソシアネートが 4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)または 4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)と 2,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)の混合物である請求項 7 記載の組成物。

【請求項 11】

前記ポリマーがポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールであり、前記ジイソシアネートが 4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)または 4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)と 2,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)の混合物であり、前記酸性ジオールが 2,2-ジメチロールプロピオン酸である請求項 9 記載の組成物。

【請求項 12】

前記ポリウレタン尿素水性分散液がファブリック手入れ用組成物の約 0.1 から約 20 重量%含まれている請求項 1 記載の組成物。

【請求項 13】

前記酸性ジオールが 2,2-ジメチロール酢酸、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロールブタン酸、2,2-ジメチロールペンタン酸およびこれらの組み合わせから成る群より選択される請求項 9 記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願に対する相互参照

本出願は、2006年8月11日付けで出願した米国仮出願番号60/837,011の利点を請求しかつ2006年11月9日付けで出願した米国仮出願番号60/865,091の利点を請求し、2005年2月11日付けで出願した米国出願番号11/056,067(現在は米国特許第7,240,371号)の一部継続出願である2005年10月19日付けで出願した米国出願番号11/253,927の一部継続出願である2005年12月13日付けで出願した米国出願番号11/300,229の一部継続出願である2006年2月10日付けで出願した米国出願番号11/351,967の一部継続出願でありかつまた2006年1月18日付けで出願した米国出願番号60/759,853の利点を請求する2007年1月18日付けで出願した米国出願番号11/654,753(これらは全部引用することによって本明細書に組み入れられる)の一部継続出願でもある。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

本発明は、ファブリック手入れ (fabric care) 特性を有するポリウレタン尿素組成物を包含する。また、このポリウレタン尿素組成物を含有させたファブリック手入れ用組成物も提供し、そのような組成物には洗剤およびファブリック柔軟剤が含まれる。

【 背景技術 】

【 0 0 0 3 】

洗濯可能ファブリックに柔軟さおよび/またはフワフワ感を与える目的で洗剤に加えてしばしばファブリック柔軟剤が用いられる。ファブリック柔軟剤はまたファブリックの触感を滑らかにし、静電気で衣服がまとわりつく度合を低くし、心地よい香りを与え、乾燥時間を短くし、しわを少なくしかつアイロンがけもより容易にする。しかしながら、そのような特性の利点は一般に洗濯後に経時的に低下する。

【 0 0 0 4 】

最も一般的な有効成分は第四級アンモニウム化合物と呼ばれる長鎖脂肪型分子が基になっており、それは事実上カチオン性である。従って、事実上アニオン性であり得る洗剤との望ましくない反応を防止する目的で、一般に、ファブリック柔軟剤がファブリック濯ぎもしくは乾燥中に導入される。

【 0 0 0 5 】

ファブリック洗濯時間および費用を軽減する目的で、洗剤と同時に添加可能なファブリック手入れ用組成物が求められている。また、香料の固着 (substantiation) の利益がもたらされる期間を長くしかつファブリック柔軟剤組成物に関連した手入れの容易さを助長するファブリック手入れ用組成物も求められている。

【 0 0 0 6 】

発明の要約

本発明は、粉末または水性分散液の形態のポリウレタン尿素を提供するものであり、これは単独または洗剤もしくはファブリック柔軟剤組成物と組み合わせた時にファブリック手入れ特性を示す。

【 0 0 0 7 】

1つの態様におけるファブリック手入れ用組成物は、ポリウレタン尿素ポリマーおよび水を含む非イオン性もしくはアニオン性の被膜形成性分散液の形態である。前記ポリマーはプレポリマーと鎖延長剤としての水の反応生成物であり、ここで、前記プレポリマーはグリコールまたはグリコールの混合物とポリイソシアネート、例えば 4 , 4 ' - メチレンビス (フェニルイソシアネート) などの反応生成物である。

【 0 0 0 8 】

別の態様におけるファブリック手入れ用組成物は、ポリウレタン尿素ポリマーおよび水を含むイオン性の被膜形成性分散液の形態である。この分散液が示すイオン性は、非イオン性ポリマー分散液をカチオン性もしくはアニオン性界面活性剤もしくは添加剤と組み合わせた結果であり得る。別法として、この分散液がアニオン性である場合、それはイオン性基をポリウレタン尿素ポリマーに含有させた結果であり得る。

【 0 0 0 9 】

別の態様における分散液は、水とポリウレタン尿素ポリマーを含む非イオン性の非被膜形成性分散液である。前記ポリマーは、鎖延長剤、例えばジアミン系鎖延長剤、水およびこれらの組み合わせなどとプレポリマーの反応生成物であり、ここで、前記ポリマーはグリコール (ポリオール) またはグリコールの混合物とポリイソシアネート、例えば 4 , 4 ' - メチレンビス (フェニルイソシアネート) などの反応生成物である。次に、そのポリマーを濾過した後に粉砕するか或は噴霧乾燥させることで粉末を生じさせることができる。

【 0 0 1 0 】

さらなる態様では、ファブリックもしくは衣類への芳香剤もしくは香料の固着を長引かせる方法を提供する。この方法は、前記ファブリックもしくは衣類を香料および粉末もし

10

20

30

40

50

くは水性分散液の形態のポリウレタン尿素組成物と接触させることを包含する。その接触を起こさせる方法は多様であり得、それには、これらに限定するものでないが、当該ファブリックの洗濯および/または乾燥を実施する前に当該香料およびポリウレタン尿素を洗剤またはファブリック柔軟剤に添加する方法、それらを洗淨水に直接添加する方法、またはそれらを濯ぎサイクル中に直接にか或はファブリック柔軟剤組成物と組み合わせて導入する方法が含まれる。

【0011】

さらなる態様では、ファブリックもしくは衣類に所望特性を与える方法を提供する。この方法は、ファブリックを粉末もしくは水性分散液の形態のポリウレタン尿素と接触させることを包含する。ファブリックに与えることができる所望特性には、これらに限定するものでないが、形状保持、形状回復、手入れの容易さ（即ちアイロンがけの容易さ、抗しわ）および防汚特性が含まれる。

10

【0012】

発明の詳細な説明

本明細書で用いる如き用語「粉末」は、最大寸法が1ミリメートル未満で平均粒径が100ミクロン未満の微細な固体状粒子が緩く凝集することで構成されている粒子状材料を意味する。

【0013】

本明細書で用いる如き用語「被膜形成性」は、当該材料が本明細書に開示する合成条件下で他の反応体の存在無しに連続膜を形成することを意味する。

20

【0014】

本明細書で用いる如き用語「非被膜形成性」は、当該材料が本明細書に開示する合成条件下で他の反応体の存在無しに連続膜を形成しないことを意味する。

【0015】

本明細書で用いる如き用語「ファブリック」は、繊維および/またはヤーンから組み立てられた織り、不織、ニット、タフト、フェルト、ブレイズまたは結合材料のいずれかを意味し、それらには、これらに限定するものでないが、衣類（衣服）、シャツ、タオルおよびカーテンで用いられるそれが含まれる。

【0016】

本明細書で用いる如き用語「ファブリック手入れ用組成物」は、当該ファブリックに有益な特性を与える目的で特に前記ファブリックの洗濯または乾燥を行っている時にファブリックに添加可能な組成物のいずれかを指す。そのような特性には、浄化、油脂状付着物の除去、ファブリックの触感を滑らかにすること、静電気で衣服がまとわりつく度合を低くすること、心地よい香りを与えること、乾燥時間を短くすること、しわを少なくすることおよびアイロンがけをより容易にすることが含まれる。

30

【0017】

本明細書で提供するポリウレタン尿素組成物は、現在市販されているファブリック手入れ用組成物に比べて、ファブリックに驚くべきほど向上した形状保持特性を与える。その上、それらはまたファブリックに手入れの容易さまたは手入れが容易な特性も与える。言い換えれば、本ポリウレタン尿素組成物で処理したファブリックは洗濯後のしわの数がより少なくかつアイロンがけがより容易である。

40

【0018】

いくつかの態様のポリウレタン尿素組成物は、また、特にファブリックに加えた時に驚くべきほど良好な水吸収性および油吸収性も示す。このことは特に防汚特性にとって重要である。ファブリックをいくつかの態様のポリウレタン尿素組成物と接触させると、そのポリウレタン尿素が汚れの原因となる源から水分および油を吸収することでファブリック自身がそれらを吸収するのを制限する。

【0019】

本ポリウレタン尿素組成物は吸収特性を有することから、また、本組成物に接触させたファブリックが香料を固着している期間を長くするにも役立つ。それは本ポリウレタン尿

50

素組成物が香料を吸収しそしてその後に前記香料を徐々に放出することによるものである。

【0020】

ポリ尿素ウレタン尿素組成物に良好に付着するか或は良好に保持される一連の香料が存在する。そのような材料には、これらに限定するものでないが、下記の2種類、即ち以下に示す如き種類Aおよび種類Bが含まれる。

種類A

オクタノール/水分配係数(P)の常用対数($\log_{10} P$)が2.5以上でガスクロ Kovats 指数(ポリジメチルシロキサンを非極性固定相として用いて測定)が少なくとも1050のヒドロキシル材料(これらはアルコール、フェノールまたはサリチル酸エステルである)。

10

【0021】

オクタノール-水分配係数(またはこれの常用対数「 $\log P$ 」)は疎水性および水溶性の指標として文献で良く知られている[HanschおよびLeo、Chemical Reviews、71、526-616、(1971);Hansch、QuinlanおよびLawrence、J. Organic Chemistry、33、347-350(1968)を参照]。そのような値を文献で入手することができない場合、それを直接測定するか或は数学的アルゴリズムを用いておおそ推定することができる。そのような推定値を与えるソフトウェアは商業的に入手可能であり、例えばAdvanced Chemistry Design Inc.から「 $\log P$ 」として入手可能である。

20

【0022】

$\log_{10} P$ が2.5以上の材料はいくらか疎水性である。

【0023】

アルカンが示す滞留時間を基準にしたガスクロマトグラフィー測定における滞留時間から Kovats 指数を計算する[Kovats、Helv. Chim. Acta 41、1915(1958)を参照]。香料産業では、非極性固定相の使用を基にした指数が材料の分子の大きさおよび沸点に関係する記述子として数年に渡って用いられている。香料産業における Kovats 指数の論評がT Shibamoto、「Capillary Gas Chromatography in Essential Oil Analysis」、P SandraおよびC Bicchi(編集者)、Huething(1987)の259-274頁に示されている。適切な一般的非極性相は100%のジメチルポリシロキサンであり、これは例えばいろいろな商標、例えばRP-1(Hewlett-Packard)、CP Sil 5 CB(Chrompack)、OV-1(Ohio Valley)およびRtx-1(Restek)の下で供給されている。

30

【0024】

Kovats 指数値が低い材料は揮発性である傾向があり、いろいろな繊維に良好には保持されない。

【0025】

種類Aには、一般式ROH[このヒドロキシル基は第一、第二または第三であり得、そしてR基はアルキルまたはアルケニル基(場合により分枝もしくは置換、環式または非環式であってもよい)である]で表されるアルコールが含まれ、ROHが示す分配係数および Kovats 特性はこの上で定義した如くである。Kovats 指数が1050から1600のアルコールは、典型的に、分子量が150から230の範囲内の単官能アルキルもしくはアリールアルキルアルコールである。

40

【0026】

種類Aには、また、一般式ArOH[ここで、Ar基はベンゼン環を表し、これは1個以上のアルキルもしくはアルケニル基でか或はエステル基-CO₂A(ここで、Aは炭化水素基である)で置換されていてもよい]で表されるフェノールも含まれ、エステル基で置換されている場合の化合物はサリチル酸エステルである。ArOHが示す分配係数およ

50

びK o v a t s 指数はこの上で定義した通りである。K o v a t s 指数が1 0 5 0 から1 6 0 0 であるようなフェノールは典型的に分子量が1 5 0 から2 1 0 の範囲内の一価フェノールである。

【0 0 2 7】

種類Aに入る香料の例は、1 - (2 ' - t - ブチルシクロヘキシルオキシ) - ブタン - 2 - オール、3 - メチル - 5 - (2 ' , 2 ' , 3 ' - トリメチルシクロペンタ - 3 - エニル) - ペンタン - 2 - オール、4 - メチル - 3 - デセン - 5 - オール、サリチル酸アミル、2 - エチル - 4 (2 ' , 2 ' , 3 - トリメチルシクロペンタ - 3 ' - エニル) ブト - 2 - エノール、ボルネオール、カルバクロール、シトロネロール、9 - デセノール、ジヒドロエウゲノール、ジヒドロリナロール、ジヒドロミルセノール、ジヒドロテルピネオール、エウゲノール、ゲラニオール、ヒドロキシシトロネロール、サリチル酸イソアミル、サリチル酸イソブチル、イソエウゲノール、リナロール、メントール、ネオリドール、ネロール、パラ t - ブチルシクロヘキサノール、フェノキサノール、テルピネオール、テトラヒドロゲラニオール、テトラヒドロリナロール、テトラヒドロミルセノール、チモール、2 - メトキシ - 4 - メチルフェノール、(4 - イソプロピルシクロヘキシル) - メタノール、サリチル酸ベンジル、サリチル酸シクロヘキシル、サリチル酸ヘキシル、パチョリアアルコールおよびファルネソールである。

【0 0 2 8】

種類B :

オクタノール / 水分配係数 (P) の常用対数 ($\log_{10} P$) が2 . 5 以上でガスクロ K o v a t s 指数 (ポリジメチルシロキサンを非極性固定相として用いて測定) が少なくとも1 3 0 0 のエステル、エーテル、ニトリル、ケトンまたはアルデヒド。

【0 0 2 9】

種類Bの香料は、一般式 R X [ここで、Xは第一、第二または第三位に存在していてもよくそしてこれは下記の基 : - C O ₂ A、- C O A、- O A、- C Nまたは- C H Oの中の1つである] で表される。基RおよびAは炭化水素残基であり、これは環式または非環式でありかつ場合により置換されていてよい。K o v a t s 指数が1 6 0 0 以下の種類Bの材料は典型的に分子量が1 6 0 から2 3 0 の範囲内の一官能化合物である。

【0 0 3 0】

種類Bに入る香料の例は、1 - メチル - 4 - (4 - メチル - 3 - ペンテニル) - 3 - シクロヘキセン - 1 - カルボアルデヒド、1 - (5 ' , 5 ' - ジメチルシクロヘキセニル) - ペンテン - 1 - オン、2 - ヘプチルシクロペンタノン、2 - メチル - 3 - (4 ' - t - ブチルフェニル) プロパナール、2 - メチルウンデカナール、2 - ウンデセナール、2 , 2 - ジメチル - 3 - (4 ' - エチルフェニル) - プロパナール、3 - (4 ' - イソプロピルフェニル) - 2 - メチルプロパナール、酢酸4 - メチル - 4 - フェニルペンタ - 2 - イル、プロピオン酸アリルシクロヘキシル、シクロヘキシルオキシ酢酸アリル、安息香酸アミル、メチルエチルケトンの三量体、ベンゾフェノン、3 - (4 ' - t - ブチルフェニル) - プロパナール、カリオフィレン、シス - ジャスモン、シトラールジエチルアセタール、シトロネラールジエチルアセタール、酢酸シトロネリル、フェニルエチルブチルエーテル、アルファ - ダマスコン、ベータ - ダマスコン、デルタ - ダマスコン、ガンマ - デカラクトン、ジヒドロイソジャスモネート、ジヒドロジャスモン、酢酸ジヒドロテルピニル、アントラニル酸ジメチル、ジフェニルオキサイド、ジフェニルメタン、ドデカナール、ドデセン - 2 - アール、ドデカンニトリル、1 - エトキシ - 1 - フェノキシエタン、3 - (1 ' - エトキシエトキシ) - 3 , 7 - ジメチルオクタ - 1 , 6 - ジエン、4 - (4 ' - メチルペンタ - 3 ' - エニル) - シクロヘキソ - 3 - エナール、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 - 2 , 6 -] デカン - 2 - カルボン酸エチル、1 - (7 - イソプロピル - 5 - メチルピシクロ [2 . 2 . 2] オクト - 5 - エン - 2 - イル) - 1 - エタノン、アリルトリシクロデセニルエーテル、プロピオン酸トリシクロデセニル、ガンマ - ウンデカラクトン、n - メチル - n - フェニル - 2 - メチルブタンアミド、イソ酪酸トリシクロデセニル、酢酸ゲラニル、安息香酸ヘキシル、イオノンアルファ、イオノンベータ、桂皮酸イソブチル、イ

10

20

30

40

50

ソブチルキノリン、酢酸イソエウゲニル、2, 2, 7, 7 - テトラメチルトリシクロウンデカン - 5 - オン、酢酸トリシクロデセニル、2 - ヘキシルシクロペンタノン、4 - アセトキシ - 3 - ペンチルトetraヒドロピラン、2 - ヘキシルアセト酢酸エチル、8 - イソプロピル - 6 - メチルピシクロ[2.2.2]オクト - 5 - エン - 2 - カルボアルデヒド、4 - イソプロピル - 1 - メチルピシクロ[2.2.2]オクト - 5 - エン - 2 - カルボン酸メチル、桂皮酸メチル、アルファイソメチルイオノン、メチルナフチルケトン、ネロリン、ノナラクトンガンマ、酢酸ノピル、酢酸パラ - t - ブチルシクロヘキシル、4 - イソプロピル - 1 - メチル - 2 - [1' - プロベニル] - ベンゼン、イソ酪酸フェノキシエチル、フェニルエチルイソアミルエーテル、イソ酪酸フェニルエチル、ピバル酸トリシクロデセニル、ピバル酸フェニルエチル、フェニルアセトアルデヒドヘキシレングリコールアセタール、2, 4 - ジメチル - 4 - フェニルトetraヒドロフラン、ローズアセトン、酢酸テルピニル、4 - イソプロピル - 1 - メチル - 2 - [1' - プロベニル] - ベンゼン、ヤラ、蟻酸(4 - イソプロピルシクロヘキサジエニル)エチル、桂皮酸アミル、アミルシンナミックアルデヒド、アミルシンナミックアルデヒドジメチルアセタール、桂皮酸シンナミル、1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8a - オクタチロ - 1, 2, 8, 8 - テトラメチル - 2 - アセチルナフタレン、シクロ - 1, 13 - エチレンジオキシトリデカン - 1, 13 - ジオン、シクロペンタデカノリド、ヘキシルシンナミックアルデヒド、1, 3, 4, 6, 7, 8 - ヘキサヒドロ - 4, 6, 6, 7, 8, 8 - ヘキサメチルシクロペンタ[g] - 2 - ベンゾピラン、酢酸ゲラニルフェニル、6 - アセチル - 1 - イソプロピル - 2, 3, 3, 5 - テトラメチルインダンおよび1, 1, 2, 4, 4, 7 - ヘキサメチル - 6 - アセチル - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレンである。

【0031】

これは特にスパンデックス組成物を用いる時に良好に働く香料および芳香剤の広範なりストではあるが、いくつかの態様ではまた他の多様な香料も有用であると認識する。香料には物質または物質の混合物が含まれ得、それには香りの良い天然(即ち花、ハーブ、葉、根、バーク、木、花または植物から抽出することで得られる)、人工(即ちいろいろな天然油または油成分の混合物)および合成(即ち合成的に製造された)物質が含まれる。

【0032】

有用な香料の非限定リストには下記が含まれる: ヘキシルシンナミックアルデヒド、アミルシンナミックアルデヒド、サリチル酸アミル、サリチル酸ヘキシル、テルピネオール、3, 7 - ジメチル - シス - 2, 6 - オクタジエン - 1 - オール、2, 6 - ジメチル - 2 - オクタノール、2, 6 - ジメチル - 7 - オクテン - 2 - オール、3, 7 - ジメチル - 3 - オクタノール、3, 7 - ジメチル - トランス - 2, 6 - オクタジエン - 1 - オール、3, 7 - ジメチル - 6 - オクテン - 1 - オール、3, 7 - ジメチル - 1 - オクタノール、2 - メチル - 3 - (パラ - t - ブチルフェニル) - プロピオンアルデヒド、4 - (4 - ヒドロキシ - 4 - メチルペンチル) - 3 - シクロヘキセン - 1 - カルボキサアルデヒド、プロピオン酸トリシクロデセニル、酢酸トリシクロデセニル、アニスアルデヒド、2 - メチル - 2 - (パラ - イソ - プロピルフェニル) - プロピオンアルデヒド、グリシド酸エチル - 3 - メチル - 3 - フェニル、4 - (パラ - ヒドロキシフェニル) - ブタン - 2 - オン、1 - (2, 6, 6 - トリメチル - 2 - シクロヘキセン - 1 - イル) - 2 - ブテン - 1 - オン、パラ - メトキシアセトフェノン、パラ - メトキシ - アルファ - フェニルプロペン、メチル - 2 - n - ヘキシル - 3 - オキソ - シクロペンタンカルボキシレート、ウンデカラクトンガンマ、オレンジ油、レモン油、グレープフルーツ油、ベルガモット油、クローブ油、ドデカラクトンガンマ、酢酸メチル - 2 - (2 - ペンチル - 3 - オキソ - シクロペンチル)、ベータ - ナフトールメチルエーテル、メチル - ベータ - ナフチルケトン、クマリン、デシルアルデヒド、ベンズアルデヒド、酢酸4 - t - ブチルシクロヘキシル、酢酸アルファ, アルファ - ジメチルフェネチル、酢酸メチルフェニルカルビニル、トリデカン二酸の環式エチルグリコールジエステル、3, 7 - ジメチル - 2, 6 - オクタジエン - 1 - ニトリル、イオノンガンマメチル、イオノンアルファ、イオノンベータ、ブチグレン油、メチルセドリロン、7 - アセチル - 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 - オクタヒドロ - 1, 1

10

20

30

40

50

、6、7-テトラメチル-ナフタレン、イオノンメチル、メチル-1、6、10-トリメチル-2、5、9-シクロドデカトリエン-1-イルケトン、7-アセチル-1、1、3、4、4、6-ヘキサメチルテトラリン、4-アセチル-6-t-ブチル-1、1-ジメチルインダン、ベンゾフェノン、6-アセチル-1、1、2、3、3、5-ヘキサメチルインダン、5-アセチル-3-イソプロピル-1、1、2、6-テトラメチルインダン、1-ドデカナール、7-ヒドロキシ-3、7-ジメチルオクタナール、10-ウンデセン-1-アール、イソ-ヘキセニルシクロヘキシルカルボキサアルデヒド、ホルミルトリシクロデカン、シクロペンタデカノリド、16-ヒドロキシ-9-ヘキサデセン酸ラクトン、1、3、4、6、7、8-ヘキサヒドロ-4、6、6、7、8、8-ヘキサメチルシクロペンタ-ガンマ-2-ベンゾピラン、アンブロキサソ、ドデカヒドロ-3a、6、6、9a-テトラメチルナフト-[2、1b]フラン、セドロール、5-(2、2、3-トリメチルシクロペント-3-エニル)-3-メチルペンタン-2-オール、2-エチル-4-(2、2、3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテン-1-オール、カリオフィレンアルコール、酢酸セドリル、酢酸パラ-t-ブチルシクロヘキシル、パチョリ、オリバナムレジノイド、ラブダナム、ベチベルト、コパイババルサム、バルサムモミ、ヒドロキシシトロネラールおよびインドール、フェニルアセトアルデヒドおよびインドール、ゲラニオール、酢酸ゲラニル、リナロール、酢酸リナリル、テトラヒドロリナロール、シトロネロール、酢酸シトロネリル、ジヒドロミルセノール、酢酸ジヒドロミルセニル、テトラヒドロミルセノール、酢酸テルピニル、ノポール、酢酸ノピル、2-フェニルエタノール、酢酸2-フェニルエチル、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、サリチル酸ベンジル、安息香酸ベンジル、酢酸スチラリル、ジメチルベンジルカルピノール、酢酸トリクロロメチルフェニルカルピニルメチルフェニルカルピニル、酢酸イソノニル、酢酸ベチベリル、ベチペロール、2-メチル-3-(p-t-ブチルフェニル)-プロパナール、2-メチル-3-(p-イソプロピルフェニル)-プロパナール、3-(p-t-ブチルフェニル)-プロパナール、4-(4-メチル-3-ペンテニル)-3-シクロヘキセンカルボアルデヒド、4-アセトキシ-3-ペンチルテトラヒドロピラン、ジヒドロジャスモン酸メチル、2-n-ヘプチルシクロペンタノン、3-メチル-2-ペンチル-シクロペンタノン、n-デカナール、n-ドデカナール、9-デセノール-1、イソ酪酸フェノキシエチル、フェニルアセトアルデヒドジメチルアセタール、フェニルアセトアルデヒドジエチルアセタール、ゲラニトリル、シトロネロニトリル、セドリルアセタール、3-イソカンフィルシクロヘキサノール、セドリルメチルエーテル、イソロンギフォラノン、アウベピンニトリル、アウベピン、ヘリオトロピン、エウゲノール、バニリン、ジフェニルオキサイド、ヒドロキシシトロネラールイオノン、メチルイオノン、イソメチルイオノン、イロン、シス-3-ヘキセノールおよびこれのエステル、インダン麝香香料、テトラリン麝香香料、イソクロマン麝香香料、大環式ケトン、マクロラクトン麝香香料、エチレンブラシレートおよびこれらの組み合わせ。

【0033】

いくつかの態様のポリウレタン尿素組成物の形態は水性分散液または粉末の形態であり得る。粉末形態が必要な時には、その水性分散液を濾過し、乾燥させそして粉碎するか或は前記分散液に噴霧乾燥を受けさせることでそれを単離してもよい。被膜形成性または非被膜形成性いずれかの分散液の場合の分散液の固体含有量は多様であり得る。そのような分散液の固体含有量は例えば約5から約50重量%であってもよく、それには分散液の約20から約40重量%、および分散液の約32から約37重量%が含まれる。

【0034】

また、この分散液に持たせる粘度も用途に応じて多様であり得る。適切な粘度の例には約4cpsから約36cpsが含まれ、それには約8cpsから約20cpsが含まれる。この分散液をファブリック手入れ用組成物、例えば洗剤またはファブリック柔軟剤などに添加する必要がある場合、その粘度を当該ファブリック手入れ用組成物の粘度と同様にするのが好ましい可能性がある。

【0035】

10

20

30

40

50

また、この分散液のpHも用途に応じて多様であり得る。この分散液を添加するファブリック手入れ用組成物が酸性の場合、その分散液のpHを中性から酸性にすべきであり、好ましくは当該ファブリック手入れ用組成物のpHと同様なpHにすべきであり、それにはpHが7以下、例えばpH2 - 4が含まれる。

【0036】

いくつかの態様のアニオン性の被膜形成性水性分散液の調製では、キャップド(capped)グリコールであるプレポリマーを生じさせる。適切なプレポリマーの例は下記：少なくとも1種のヒドロキシル末端ポリマー、例えば数平均分子量が約600から約3,500のポリエーテル(コポリエーテルを包含)、ポリカーボネートもしくはポリエステルポリオール成分、例えば数平均分子量が約1,400から約2,400のポリ(テトラ

10

メチレンエーテル)グリコールなどと、
4,4'-と2,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)(MDI)異性体の混合物(4,4'-MDIと2,4'-MDI異性体の比率が約65:35から約35:65)であるポリイソシアネートと、

(i)前記ポリイソシアネートのMDI異性体混合物と反応し得るヒドロキシ基および(ii)中和時に塩を形成し得る少なくとも1種のカルボン酸基(この少なくとも1種のカルボン酸基は前記ポリイソシアネートのMDI異性体混合物と反応する能力を持たない)を有する少なくとも1種のジオール化合物、
の反応生成物である。

【0037】

20

次に、前記プレポリマーを中和、例えばトリエチルアミンを含有させることなどで中和させて塩を生じさせそして最後にジアミン系鎖延長剤および水を用いて鎖延長を起こさせることで水性分散液を生じさせる。添加剤、例えば界面活性剤、抗ノ消泡剤、抗酸化剤、増粘剤およびこれらの組み合わせなどを含有させてもよい。

【0038】

アニオン性分散液で用いるに有用なMDI異性体混合物は、溶媒を添加しなくてもプレポリマーの粘度低下を達成する混合物である。前記MDI異性体混合物はまた反応速度を遅くする働きもする。そのようなプレポリマーの調製はバッチ工程または連続工程のいずれかで実施可能である。

【0039】

30

ヒドロキシ基とカルボン酸基を含有するジオールをいくつかの態様で含める場合、それを酸性ジオールとして記述することもあり得る。有用な酸性ジオールの例には、2,2-ジメチロール酢酸、2,2-ジメチロールプロピオン酸(DMPA)、2,2-ジメチロールブタン酸、2,2-ジメチロールペンタン酸およびこれらの組み合わせが含まれる。

【0040】

いくつかの態様の非イオン性の被膜形成性分散液には、イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーであるプレポリマーを含有させる。適切なプレポリマーの例は、ヒドロキシル末端ポリマー、例えばポリオール、例えばポリ(テトラメチレン-コ-エチレンエーテル)グリコールまたはポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールとエトキシ化ポリプロピレングリコールの混合物などとジイソシアネート、例えば4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)などの反応生成物である。次に、このプレポリマーに水を用いた鎖延長を受けさせた後にそれを水の中に分散させるか、或はそれを水に分散させた後に水を用いた鎖延長を実施する。

40

【0041】

いくつかの態様の非イオン性の非被膜形成性分散液には、イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーであるプレポリマーを含有させる。このプレポリマーもまたポリオール、例えばポリブタジエングリコールまたはポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールなどとジイソシアネート、例えば4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)などの反応生成物である。このプレポリマーに水とジアミン系鎖延長剤、例えばエチレンジアミンなどまたはアミン官能架橋剤、例えばポリビニルアミンなどの組み合わせを用いた鎖

50

延長を受けさせてもよい。いろいろな水／油吸収能力を有するポリマー粉末が生じるように親水性もしくは疎水性いずれかのグリコールを選択してもよい。また、希釈用溶媒を用いて前記プレポリマーの粘度を調整することで粉末の粒径を調整することも可能である。

【0042】

いくつかの態様の分散液にはキャップドグリコールであるプレポリマーを含有させてもよく、それを鎖延長用水の中に分散させる。そのような分散液を調製する場合、鎖延長反応が開始する前に水を冷却することで分散をより完全に起こさせてもよい。例えば、その水を約10以下(約7以下を包含)に冷却してもよい。いくつかの態様の分散液ではいろいろな源の水、例えば蒸留水、脱イオン水または超純水などが有用である。

【0043】

この分散液に入れる粒子の平均粒径は非被膜形成または被膜形成性分散液のいずれにおいても多様であり得る。上述したように、粒径に影響を与える1つの要因は当該プレポリマーの粘度である。別の要因は分散速度であり、これは例えば約5000rpmから約10,000rpm(7,000rpmを包含)であり得る。いくつかの態様の分散液および粉末の場合の粒径の範囲には、約400ミクロン(μm)以下、例えば約0.01 μm から約0.5 μm 、0.1 μm から約1.0 μm 、約0.1 μm から約5.0 μm 、約0.15 μm から約0.65 μm など、およびより大きな粒子、例えば約10 μm から約150 μm などが含まれる。

【0044】

いくつかの態様では、イソシアネート末端プレポリマーを分散剤と鎖延長用反応体もしくは架橋剤を入れておいた水媒体の中に溶媒の有無で高せん断力を用いて分散させることを通して、ポリウレタン尿素粉末を生じさせる。高せん断力は粒子を500ミクロン以下にするに充分な力であると定義する。前記プレポリマーの調製は、ポリオールもしくはポリオールコポリマーもしくはポリオール混合物、例えばポリエーテルグリコール、ポリエステルグリコール、ポリカーボネートグリコール、ポリブタジエングリコールまたはこれらの水添誘導体およびヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサンなどとジイソシアネート、例えばメチレンビス(4-フェニルイソシアネート)(MDI)などを反応させてNCO末端プレポリマーまたは「キャップドグリコール」を生じさせることで実施可能である。ポリマー組成物の中のNCO/OHのモル比が1.2から5.0の範囲内になるようにする。鎖延長用反応体の例は、脂肪族ジアミン、例えばエチレンジアミン(EDA)などである。

【0045】

前記粉末を架橋させる必要がある場合の鎖架橋剤は、NCO基と反応し得る第一級アミンもしくは第二級アミン官能基を少なくとも3個有する有機化合物もしくはポリマーであり得る。

【0046】

水に可溶もしくは不溶な有機溶媒、例えば1-メチル2-ピロリジノン(NMP)またはキシレンなどを用いて分散前のプレポリマーを希釈することも可能である。その生じたポリウレタン尿素ポリマー微粒子(水の中に分散している)をそのまま使用してもよい。或は濾過で単離した後に乾燥させて固体状粉末にすることも可能である。別法として、また、噴霧被覆方法を用いることも可能であり、それはまた粒径を制御する度合もより高い。別の有用な方法は遠心分離による乾燥である。

【0047】

いくつかの態様の粉末に持たせる粒径は所望用途に応じて多様であり得る。例えば、平均粒径を1ミリメートル(mm)未満にしてもよく、それにはまた100ミクロン(μm)未満の平均粒径も含まれる。

【0048】

いくつかの態様において、ゴム弾性体粉末を製造するに適したセグメント化ポリウレタン尿素は、a)数平均分子量が500から5000のポリオールもしくはポリオールコポリマーもしくはポリオール混合物[これらに限定するものでないが、ポリエーテルグリコ

10

20

30

40

50

ール、ポリエステルグリコール、ポリカーボネートグリコール、ポリブタジエングリコールまたはこれらの水添誘導体およびヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサンを包含]とb) ジイソシアネート[脂肪族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネートおよび脂環式ジイソシアネートを包含]とc) 脂肪族ジアミン(即ちジアミン系鎖延長剤)またはこれと少なくとも1種のジアミン[各々が炭素原子を2から13個有する脂肪族ジアミンおよび脂環式ジアミンから成る群より選択]またはアミノ末端ポリマーまたは第一級もしくは第二級アミン基を少なくとも3個有する有機化合物もしくはポリマーと場合により第一級もしくは第二級モノアミンの混合物を連鎖停止剤として含有させたセグメント化ポリウレタン尿素である。

【0049】

いくつかの態様で使用可能なポリエーテルポリオールの例には、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、トリメチレンオキサイド、テトラヒドロフランおよび3-メチルテトラヒドロフランの開環重合および/または共重合で生じたか或は多価アルコール、例えば各分子中の炭素原子数が12未満のジオールもしくはジオール混合物、例えばエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオールおよび1,12-ドデカンジオールなどの縮合重合で生じたヒドロキシ基数が2以上のグリコールが含まれる。例えば、線状の二官能ポリエーテルポリオール、特に分子量が約1,700から約2,100のポリ(テトラメチレンエーテル)グリコール、例えば官能性が2のTerathane(商標)1800[Invista S. ar. l (Wichita, KSおよびWilmington, DE)から商業的に入手可能]などを含めてもよい。有用な市販ポリエーテルポリマーの他の例は、Bayer (Pittsburgh, PA)から入手可能なAccclaim(商標)4220NおよびBASF (Wyandotte, MI)から入手可能なPLURACOL(商標)1062Pとして市販されているそれらである。他の有用なポリオールには、とりわけ、テトラヒドロフランとエチレンオキサイドのコポリマーおよびエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのコポリマーが含まれる。いくつかの態様のポリウレタン尿素組成物を生じさせる目的で2種以上のポリオールを組み合わせることも可能である。例えば、異なる2種類のポリオールを用いる場合、それらを約25:75から約75:25(約40:60から約60:40および約50:50を包含)の比率で組み合わせてもよい。

【0050】

使用可能なポリエステルポリオール(の例には、脂肪族ポリカルボン酸とポリオールもしくはこれらの混合物(各分子中の炭素原子数が12以下の低分子量の)の縮合重合で生じさせたヒドロキシ基数が2以上のエステルグリコールが含まれる。適切なポリカルボン酸の例はマロン酸、こはく酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸およびドデカンジカルボン酸である。そのようなポリエステルポリオールを生じさせる時に用いるに適したポリオール(の例は、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオールおよび1,12-ドデカンジオールである。例えば、溶融温度が約5 から約50 の線状の二官能ポリエステルポリオールを含めてもよい。

【0051】

使用可能なポリカーボネートポリオール(の例には、ホスゲン、クロロ蟻酸エステル、ジアルキルカーボネートまたはジアルシルカーボネートと脂肪族ポリオールまたはこれらの混合物(各分子中の炭素原子数が12以下の低分子量の)の縮合重合で生じさせたヒドロキシ基数が2以上のカーボネートグリコールが含まれる。そのようなポリカーボネートポリ

10

20

30

40

50

オールを生じさせる時に用いるに適したポリオールの例は、ジエチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオールおよび1, 12 - ドデカンジオールである。例えば、溶融温度が約5 から約50 の線状の二官能ポリカーボネートポリオールを含めてもよい。

【0052】

適切なジイソシアネート成分の例は、1, 6 - ジイソシアナトヘキサン、1, 12 - ジイソシアナトドデカン、イソホロンジイソシアネート、トリメチル - ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 5 - ジイソシアナト - 2 - メチルペンタン、ジイソシアナト - シクロヘキサン、メチレン - ビス (4 - シクロヘキシルイソシアネート)、テトラメチル - キシレンジイソシアネート、ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、トルエンジイソシアネート、メチレンビス (4 - フェニルイソシアネート)、フェレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネートおよびそのようなジイソシアネートの混合物である。例えば、そのようなジイソシアネートは芳香族ジイソシアネート、例えばフェレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート (TDI)、キシリレンジイソシアネート、ピフェレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) [4, 4' - メチレンビス (フェニルイソシアネート)、2, 4' - メチレンビス (フェニルイソシアネート) およびこれらの組み合わせを包含] および1種以上のジイソシアネートの組み合わせであってもよい。

【0053】

適切なジアミン成分 (ジアミン系鎖延長剤) の例は、エチレンジアミン、1, 2 - プロパンジアミン、1, 3 - プロパンジアミン、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジアミン、1, 4 - ブタンジアミン、1, 5 - ペンタンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 7 - ヘプタンジアミン、1, 8 - オクタンジアミン、1, 9 - ノナンジアミン、1, 10 - ドデカンジアミン、1, 12 - ドデカンジアミン、2 - メチル - 1, 5 - ペンタンジアミン、シクロヘキサレンジアミン、シクロヘキサレンジアミンビス (メチルアミン)、イソホロンジアミン、キシリレンジアミンおよびメチレンビス (シクロヘキシルアミン) である。また、2種以上のジアミンの混合物を用いることも可能である。上述したように、また、水を鎖延長剤として含有させることも可能である。

【0054】

適切なアミン末端ポリマーの例は、ビス (3 - アミノプロピル) 末端ポリジメチルシロキサン、アミン末端ポリ (アクリロニトリル - コ - ブタジエン)、ビス (3 - アミノプロピル) 末端ポリ (エチレングリコール)、ビス (2 - アミノプロピル) 末端ポリ (プロピレングリコール) およびビス (3 - アミノプロピル) 末端ポリテトラヒドロフランである。

【0055】

第一級もしくは第二級アミン基を少なくとも3個有する適切な有機化合物もしくはポリマーの例は、トリス - 2 - アミノエチルアミン、ポリ (アミドアミン) デンドリマー、ポリエチレンジイミン、ポリ (ビニルアミン) およびポリ (アリルアミン) である。

【0056】

適切なモノアミン成分の例には、第一級アルキルアミン、例えばエチルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、エタノールアミンおよび2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノールなど、および第二級ジアルキルアミン、例えばN, N - ジエチルアミン、N - エチル - N - プロピルアミン、N, N - ジイソプロピルアミン、N - t - ブチル - N - メチルアミン、N - t - ブチル - N - ベンジルアミン、N, N - ジシクロヘキシルアミン、N - エチル - N - イソプロピルアミン、N - t - ブチル - N - イソプロピルアミン、N - イソプロピル - N - シクロヘキシルアミン、N - エチル - N - シクロヘキシルアミン、N, N - ジエタノールアミンおよび2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンなどが含まれる。

【 0 0 5 7 】

いくつかの態様のポリウレタン尿素粉末を生じさせようとする時、最初にグリコールとジイソシアネートを場合により触媒を存在させて反応させることでNCO末端プレポリマーまたは「キャップドグリコール」を生じさせる。この反応を典型的には均一に混合した混合物の溶融形態で実施し、45から98の温度の熱を1時間から6時間かける。各反応成分の量、グリコールの重量(Wg1)およびジイソシアネートの重量(Wdi)をキャッピング比(CR) [以下:

$$CR = (Wdi / MWdi) / (Wg1 / MWg1)$$

に示すようにジイソシアネートとグリコールのモル比として定義]で調節する。ここで、MWdiはジイソシアネートの分子量でありそしてMWg1はグリコールの数平均分子量である。本発明に従い、キャッピング比を1.2から5.0、特に1.5から3.0の範囲内にする。

10

【 0 0 5 8 】

グリコール分子に由来するヒドロキシ(-OH)基の全部がジイソシアネートに由来するイソシアネート(-NCO)基によって消費されてウレタン結合が生じることでキャッピング反応が完了すると、粘性のある末端NCO基含有ポリウレタンプレポリマーが生じる。次に、そのプレポリマーを表面活性反応体、例えば分散剤および抗/消泡剤および場合により鎖延長剤、例えばジアミンなどを入れておいた水溶液に添加して分散させる。別法として、前記プレポリマーを有機溶媒、例えば水溶性のN-メチルピロリドン(NMP)または水に不溶なキシレンなどで希釈した後に水性媒体に入れて分散させることも可能である。その分散中に高いせん断力がかかりかつ水および/またはジアミン系延長剤による鎖延長が起こった時点で固体状のポリマー粒子が生じる。次に、そのポリウレタン尿素粒子を濾過で取り出した後、乾燥させてもよい。

20

【 0 0 5 9 】

上述した方法で調製したポリウレタン尿素組成物は、特にこれをファブリックに加えた時、驚くべきほど良好な水吸収性および油吸収性を示す。このことは特に防汚特性にとって重要である。ファブリックをいくつかの態様のポリウレタン尿素組成物と接触させると、そのポリウレタン尿素が汚れの原因となる源から水分および油を吸収することでファブリック自身がそれらを吸収するのを制限する。

【 0 0 6 0 】

本ポリウレタン尿素組成物は吸収特性を有することから、また、ファブリックを本組成物に接触させておくと前記ファブリックに香料が固着したままである期間を長くするにも役立つ。これは、本ポリウレタン尿素組成物が香料を吸収しそしてその後にそれを徐々に放出することによるものである。

30

【 0 0 6 1 】

いくつかの態様のファブリック手入れ用組成物にはファブリック柔軟剤または洗剤を含有させてもよく、それに本ポリウレタン尿素組成物を添加してもよい。また、本ポリウレタン尿素組成物の形態も如何なる形態であってもよく、例えば分散液または粉末などの形態であってもよい。別法として、本ポリウレタン尿素組成物をファブリックにか、洗濯機にか、洗浄水(手洗いの場合)にか或は自動乾燥機に直接加えることも可能である。

40

【 0 0 6 2 】

その上、衣類を家庭で洗濯する時にそれに防汚特性を与える目的で本粉末もしくは分散液をファブリック柔軟剤の代わりとして用いることも可能である。芳香剤または香料をファブリックに送達しかつ二次的にファブリックに柔軟さを与える目的でファブリック柔軟剤がしばしば用いられる。タンブル乾燥を用いる時にはファブリックを柔軟にする面は必ずしも必要ではない、と言うのは、タンブル乾燥させたファブリックは既に非常に柔らかであるからである。

【 0 0 6 3 】

いくつかの態様の洗剤組成物には一般にアニオン性、非イオン性、両性界面活性剤もしくはこれらの混合物が入っておりかつしばしば追加的に有機もしくは無機材料が入ってい

50

る。

【0064】

ファブリック柔軟剤には一般に有効成分、例えば第四級アンモニウム塩などが入っている。非環式第四級アンモニウム塩の例には、塩化獣脂トリメチルアンモニウム、塩化ジ獣脂ジメチルアンモニウム、メチル硫酸ジ獣脂ジメチルアンモニウム、塩化ジヘキサデシルジメチルアンモニウム、塩化ジ（水添獣脂）ジメチルアンモニウム、塩化ジオクタデシルジメチルアンモニウム、塩化ジエイコシルジメチルアンモニウム、塩化ジドコシルジメチルアンモニウム、メチル硫酸ジ（水添獣脂）ジメチルアンモニウム、塩化ジヘキサデシルジエチルアンモニウム、酢酸ジヘキサデシルジメチルアンモニウム、燐酸ジ獣脂ジプロピルアンモニウム、硝酸ジ獣脂ジメチルアンモニウムおよび塩化ジ（ヤシ - アルキル）ジメチルアンモニウムが含まれる。

10

【0065】

いくつかの態様のファブリック手入れ用組成物に含める他の任意成分は事実上通常の成分であり、それらを一般に本組成物または分散液の約0.01から約10重量%（約0.05から約5%を包含しかつ約2%から約4%を包含）の量で存在させる。そのような任意成分には、これらに限定するものでないが、着色剤、芳香剤、バクテリア抑制剤、蛍光増白剤、不透明化剤、粘度改良剤、固体形態のファブリック調整剤、例えば粘土、ファブリック吸収性増強剤、乳化剤、安定剤、収縮制御剤、スポッティング剤（spotting agents）、殺菌剤、殺菌・殺カビ剤、防食剤などが含まれる。添加剤の他の例には、防腐剤、例えば乳酸など、抗酸化剤、顔料、着色剤、香料、抗菌剤（銀の如き）、

20

活性材料（保湿剤、紫外線遮蔽剤）、界面活性剤、抗ノ消泡剤、溶媒などが含まれ、それらを本ポリウレタン尿素組成物に混合する時期は当該プレポリマーを分散させる前、分散させている間または分散させた後であってもよい。如何なる活性剤も単独で用いるか或は他の同様または異なる種類の添加剤と組み合わせ用いてもよい。例えば、適切な界面活性剤には、Stepan Company（Northfield, IL）からブランドBIO-SOFT（商標）およびStepantex（商標）の下で入手可能な界面活性剤およびKAO Corporationから入手可能なTetranylが含まれる。そのような界面活性剤の組み合わせも使用可能で、適切な如何なる量で用いてもよく、例えば50/50の混合物などとして用いてもよい。

20

【0066】

本発明のファブリック手入れ用組成物の調製は通常方法で実施可能である。均一化は必ずしも必要ではない。満足される便利な方法は、柔軟剤を約150°Fの水に入れることでプレミックスを生じさせた後にそれを他の成分を入れておいた熱水溶液に添加する方法である。温度に敏感な成分を添加する時期はファブリック調整用組成物がほぼ室温に冷えた後であってもよい。

30

【0067】

いくつかの態様のファブリック手入れ用組成物は、家庭で行われる通常の洗濯操作の濯ぎサイクルに添加することで使用可能である。別法として、本ファブリック手入れ用組成物を洗剤またはファブリック柔軟剤組成物の一部として洗濯サイクル前の洗剤に添加するか、ファブリックに直接添加するか或は手洗いの時に添加するか或は洗淨水に直接添加してもよい。

40

【0068】

本ファブリック手入れ用組成物は当該技術分野で公知の如何なる形態でも使用可能であり、例えば粉末、液体、固体状錠剤、カプセル封じされた液体（例えばポリビニルアルコールに封入された組成物）または自動乾燥装置で用いる場合の不織シートなどとして使用可能である。

【0069】

いくつかの態様のファブリック手入れ用組成物の添加量は当該ファブリックの所望特性を達成するに必要な如何なる量であってもよい。例えば、本ファブリック手入れ用組成物を水濯ぎ用浴液または洗淨水の約0.05から約1.5重量%、例えば約0.2から約1

50

重量%の量で添加してもよい。

【0070】

いくつかの態様のポリウレタン尿素組成物を水性分散液として存在させる場合、それをファブリック手入れ用組成物にファブリック手入れ用組成物の約0.1から約20重量%、例えば約5から約15重量%および約0.5から3重量%などの量で存在させてもよい。本ポリウレタン尿素組成物を粉末として存在させる場合、それをファブリック手入れ用組成物にファブリック手入れ用組成物の約0.1から約20重量%、例えば約0.5から約10重量%または約1から約5重量%の量で存在させてもよい。

【0071】

別法として、本ポリウレタン尿素粉末もしくは分散液をファブリック手入れ用組成物の1成分としてではなくファブリック手入れ用組成物の代替品として添加することも可能であり、この場合には、本ポリウレタン尿素組成物を100%として添加してもよい。この場合には本ポリウレタン尿素組成物を洗浄水または濯ぎ水に濯ぎ水もしくは洗浄水の約0.05から約1.5重量%、特に約0.2から約1重量%の量で直接添加してもよい。

【0072】

本発明の特徴および利点を以下の実施例でより詳細に示すが、本実施例は例示の目的で示すものであり、決して本発明を限定するとして解釈されるべきでない。

【実施例】

【0073】

[実施例1]

Terathane (商標) E2538グリコール (Invista, S. ar. l. が供給) と Isonate (商標) 125MDRを用いてキャッピング比が1.696になるように生じさせたキャップドグリコールプレポリマーを開発的なLYCRA (商標) スパンデックス生産ラインを用いて得た。スパンデックスに関するLYCRA (商標) はInvistaの登録商標である。このプレポリマー (300グラム) をプラスチック製ボトル内で150グラムのNMP溶媒と一緒にして10分間混合することで粘度を低くした。その希釈した混合物を鋼製管に注ぎ込んで、それを分散用のステンレス鋼製容器の中に注入した。2000グラムの脱イオン水、30グラムのTDET N14界面活性剤 [Harcros (Kansas City, Kansas) から商業的に入手可能] および4.5グラムのエチレンジアミンである鎖延長剤を前以て混合して5に冷却しておいて、前記容器に入れた。前記希釈したプレポリマーを内径が1/8インチの配管を通して約40psiの空気圧下で実験室の高速分散装置 [Charles Ross & Son Company (Hauppauge, New York) から商業的に入手可能なモデル番号HSM-100LC] にこれを5000rpmで作動させながら注入した。その希釈プレポリマーの添加を15分以内に完了し、その生じたミルク状の分散液の分散を更に5分間継続した。前記容器の逆重量測定を行うことで前記分散液に添加した希キャップドグリコールの総量は328グラムであることが分かり、これは前記分散液に218.7グラムのキャップドグリコールプレポリマーを添加したことに相当する。前記分散液にAdditive 65発泡制御剤 [Dow Corning (Midland, Michigan) から商業的に入手可能] を3グラム加え、その分散液を5000rpmで更に30分間混合した後、プラスチック製ボトルの中に注ぎ込んだ。

【0074】

前記分散液をMicrotrac X100粒径分析装置 (Leeds, Northrup) を用いて測定した時の平均粒径は52.83ミクロンであり、その粒子の95%は202.6ミクロン未満であった。

【0075】

[実施例2]

実施例1に示した如き希プレポリマーを水混合物に分散させた後にエチレンジアミンである鎖延長剤を4.5グラム添加する以外は実施例1と同じ材料および分散手順を用いた。前記容器の逆重量測定を行うことで前記分散液に添加した希キャップドグリコールの総

10

20

30

40

50

量は329グラムであることが分かり、これは前記分散液に219グラムのキャップドグリコールプレポリマーを添加したことに相当する。その分散液の測定平均粒径は33.45ミクロンで粒子の95%は64.91ミクロン未満であった。この固体状のポリマー粒子は単離した時に被膜を形成しない。

【0076】

[実施例3]

加熱用マントルと機械的攪拌機を取り付けておいた2000mlの反应用容器内で500グラムのKrasol(商標)HLB 2000グリコール[Sartomer Company, Inc. (Exton, PA)が供給]と105.86グラムのIsonate(商標)125MDRを90で120分間反応させることでキャップドグリコールプレポリマーを生じさせた。この反応を窒素充填ドライボックス内で実施した。反応後のプレポリマーが有するNCO基の重量%は滴定法で測定して2.98であった。このプレポリマーを鋼製管の中に注ぎ込んで、それをステンレス鋼製容器の中に注入することで分散させた。前記容器内で脱イオン水(2000グラム)と30グラムのT DET N14界面活性剤[Harcros (Kansas City, Kansas)から商業的に入手可能]と3グラムのAdditive 65発泡制御剤[Dow Corning (Midland, Michigan)から商業的に入手可能]を室温で混合した。前記プレポリマーを内径が1/8インチの配管に通して約80psiの空気圧下で実験室の高速分散装置[Charles Ross & Son Company (Hauppauge, New York)から商業的に入手可能なモデル番号HSM-100LC]にこれを5000rpmで作動させながら注入した。その希釈プレポリマーの添加を15分以内に完了し、その生じたミルク状の分散液の分散を更に5分間継続した。前記容器の逆重量測定を行うことで前記分散液に添加した希キャップドグリコールの総量は422グラムであることが分かった。前記分散液にエチレンジアミンである鎖延長剤を4.5グラム添加した後、その分散液を5000rpmで更に30分間混合した。その生じた分散液の測定平均粒径は49.81ミクロンで粒子の95%は309.7ミクロン未満であった。

【0077】

[実施例4]

プレポリマーを生じさせる目的でTerathane(商標)1800グリコールが250グラムでKrasol(商標)HLB 2000グラムが250グラムのグリコール混合物を用いる以外は実施例3に示した手順と同じ手順を実施した。全体で465グラムのプレポリマーを分散させた。その生じさせた分散液の測定平均粒径は13.67ミクロンで粒子の95%は38.26ミクロン未満であった。

【0078】

[実施例5]

プレポリマーの調製を窒素雰囲気グローブボックス内で実施した。空気圧駆動攪拌機、加熱用マントルおよび温度測定用熱電対を装備しておいた2000mlのPyrex(商標)ガラス製反応槽にTerathane(商標)1800グリコール[Invista S. ar. l (Wichita, KS)から商業的に入手可能]を約382.5グラムおよび2,2-ジメチルプロピオン酸(DMPA)を約12.5グラム仕込んだ。その混合物を攪拌しながら約50に加熱した後、Lupranate(商標)MIジイソシアネート[BASF (Wyandotte, Michigan)から商業的に入手可能]を約105グラム添加した。次に、その反応混合物を絶えず攪拌しながら約90に加熱して約90に約120分間保持すると、その時間が経過した後、その混合物のNCO%が安定な値にまで低下して、イソシアネート末端基を有するプレポリマーの計算値(NCOの目標%である1.914)に合致したことから、反応が完了した。そのプレポリマーが示す粘度の測定をASTM D1343-69の一般的方法に従ってモデルDV-8 Falling Ball Viscometer [Duratech Corp. (Waynesboro, VA)が販売]を約40で操作することで実施した。そのキャップドグリコールプレポリマーの総イソシアネート部分含有量(NCO基の重量パーセント

に換算)の測定をS. Siggia、「Quantitative Organic Analysis via Functional Group」、第3版、Wiley & Sons、New York、559-561頁(1963)(これの開示は全体が引用することによって本明細書に組み入れられる)の方法を用いて実施した。

【0079】

[実施例6]

実施例5に記述した手順および組成に従って調製したままの無溶媒プレポリマーを用いて本発明のポリウレタン尿素水性分散液を作成した。

【0080】

2,000mlのステンレス鋼製ピーカーに脱イオン水を約700グラム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)を約15グラムおよびトリエチルアミン(TEA)を約10グラム仕込んだ。次に、その混合物を氷/水浴で約5℃に冷却しながらローター/ステーター混合ヘッドが備わっている実験室の高せん断混合装置(Ross、モデル100LC)を約5,000rpmで用いて約30秒間混合した。実施例1と同様な様式で調製した粘性のあるプレポリマー(金属製の管状シリンダーに入っている)を水溶液として前記混合ヘッドの下部に軟質配管に通して空気圧をかけることで加えた。そのプレポリマーの温度を約50℃から約70℃の範囲に維持した。そのプレポリマーの流れを約5,000rpmの連続混合下の水の中に押出して分散させかつ水による鎖延長を起こさせた。約50分かけて全体で約540グラムの量のプレポリマーを水の中に導入して分散させた。前記プレポリマーを添加して分散させた直後、その分散させた混合物にAdditive 65 [Dow Corning (商標) (Midland, Michigan) から商業的に入手可能]を約2グラム仕込んだ。次に、その反応混合物を更に約30分間混合した後、ジエチルアミン(DEA)を約6グラム添加して更に混合した。その結果として生じた無溶媒の水性分散液は乳白色でありかつ安定であった。

【0081】

[実施例7]

Terathane (商標) 1800グリコールおよびIsonate (商標) 125MDR [Dow Company (Midland, Michigan) から商業的に入手可能]を用いてキャッピング比が1.688になるように生じさせたキャップドグリコールプレポリマーを商業的LYCRA (商標) スパندックス生産ラインを用いて得た。スパンドックスに関するLYCRA (商標)はInvistaの登録商標である。このプレポリマー(300グラム)をプラスチック製ボトル内で150グラムのNMP溶媒と一緒にして10分間混合することで粘度を低くした。その希釈した混合物を鋼製管に注ぎ込んで、それを分散用のステンレス鋼製容器の中に注入した。2000グラムの脱イオン水、30グラムのTDET N14界面活性剤 [Harcros (Kansas City, Kansas) から商業的に入手可能]および3グラムのエチレンジアミンである鎖延長剤を前以て混合して5℃に冷却しておいて、前記容器に入れた。前記希釈したプレポリマーを内径が1/8インチの配管に通して約40psiの空気圧下で実験室の高速分散装置 [Charles Ross & Son Company (Hauppauge, New York) から商業的に入手可能なモデル番号HSM-100LC]にこれを5000rpmで作動させながら注入した。その希釈プレポリマーの添加を15分以内に完了し、その生じたミルク状の分散液の分散を更に5分間継続した。前記容器の逆重量測定を行うことで前記分散液に添加した希キャップドグリコールの総量は347グラムであることが分かり、これは前記分散液に231グラムのキャップドグリコールプレポリマーを添加したことに相当する。前記分散液にAdditive 65発泡制御剤 [Dow Corning (Midland, Michigan) から商業的に入手可能]を3グラム加え、その分散液を5000rpmで更に30分間混合した後、プラスチック製ボトルの中に注ぎ込んだ。

【0082】

前記分散液をMicrotrac X100粒径分析装置 (Leeds, Northr

10

20

30

40

50

up)を用いて測定した時の平均粒径は32.59ミクロンであり、その粒子の95%は65.98ミクロン未満であった。Whatman(商標)濾紙を敷いておいたブフナー漏斗を用いて前記固体状のポリマー粒子を減圧下で濾過し、その濾過ケーキを水で3回濯いだ後、60-65℃で4時間乾燥させた。その粒子は濾過中にも乾燥中にも被膜を形成しなかった。その乾燥させた濾過ケーキを実験室のWaring(商標)ブレンダー[Dynamics Inc.(New Hartford, Connecticut)が製造しているBlender 700モデル33BL79]を用いて微粉末に粉碎するのは容易であった。商業的实施では、公知の乾燥工程、例えば噴霧乾燥などを用いて前記固体状粒子を前記分散液から直接単離することができるであろう。その乾燥させた粉末をGPCで測定した時の重量平均分子量は352,550で数平均分子量は85,200であった。

10

【0083】

[実施例8]

実施例8では、キャップドグリコールプレポリマーの希釈で用いる溶媒をキシレンに変えかつエチレンジアミンである鎖延長剤の量を多くして4.5グラムにする以外は実施例7に示した成分および分散手順と同じそれらを用いた。容器の逆重量測定を行うことで分散液に添加した希キャップドグリコールの総量は339グラムであることが分かり、これは前記分散液に添加したキャップドグリコールプレポリマーが226グラムであることに相当する。

【0084】

20

その分散液の測定平均粒径は22.88ミクロンで粒子の95%は46.97ミクロン未満であった。この固体状のポリマー粒子は単離時に被膜を形成しなかった。

【0085】

[実施例9]

実施例9では、エチレンジアミンである鎖延長剤を同じ量の分枝ポリエチレンジアミン[GPCによるMnが約600、Aldrichから入手]に置き換える以外は実施例7に示した成分および分散手順と同じそれらを用いた。容器の逆重量測定を行うことで分散液に添加した希キャップドグリコールの総量は340グラムであることが分かり、これは前記分散液に添加したキャップドグリコールプレポリマーが227グラムであることに相当する。

30

【0086】

その分散液の測定平均粒径は58.12ミクロンで粒子の95%は258.5ミクロン未満であった。この固体状のポリマー粒子は単離時に被膜を形成しなかった。

【0087】

[実施例10]

プレポリマーの調製を実施する目的で乾燥窒素雰囲気グローブボックスを用いた。空気圧駆動攪拌機、加熱用マントルおよび温度測定用熱電対を装備しておいた2個の個別の2000mlのPyrex(商標)ガラス製反応槽の各々にTerathane(商標)1800グリコール[Invistaから商業的に入手可能]を220.0グラムおよびPluracol(商標)HP 4000Dグリコール[BASFから商業的に入手可能]を220.0グラム仕込んだ。そのグリコール混合物を攪拌しながら50℃に加熱した後、Isonate(商標)125MDR[Dow Chemicalから商業的に入手可能]を75.03グラム加えた。次に、その反応混合物を絶えず攪拌しながら90℃に加熱して90℃に120分間保持した。サンプルを前記反応槽から採取してS. Sigga、「Quantitative Organic Analysis via Functional Group」、第3版、Wiley & Sons、New York、559-561頁(1963)の方法を用いて測定した時の測定NCO%はそれぞれ2.170および2.169%であった。

40

【0088】

3000mlのステンレス鋼製ビーカーに1600グラムの脱イオン水、15グラムの

50

T D E T N 1 4 界面活性剤 [H a r c r o s (K a n s a s C i t y , K a n s a s) から商業的に入手可能] および 5 グラムの Additive 6 5 [D o w C o r n i n g から商業的に入手可能] を仕込んだ。次に、その混合物を氷 / 水浴で 1 0 に冷却しながらローター / ステーター混合ヘッドが備わっている実験室の高せん断混合装置 (R o s s 、モデル 1 0 0 L C) を 5 0 0 0 r p m で用いて 3 0 秒間混合した。この上に示した 2 個の反応槽内で調製したままの粘性のあるプレポリマーを金属製の管状シリンダーの中に注ぎ込んだ後、水溶液として前記混合ヘッドの下部に軟質配管に通して空気圧をかけることで加えた。そのプレポリマーの温度を 5 0 - 7 0 の範囲に維持した。そのプレポリマーの流れを 5 0 0 0 r p m の連続混合下の水の中に押出して分散させかつ水による鎖延長を起こさせた。5 分かけて全体で 6 1 6 グラムの量のプレポリマーを水の中に導入して分散させた。前記プレポリマーを添加して分散させた後、その分散させた混合物を更に 4 0 分間混合した。その結果として生じた無溶媒の水性分散液は乳白色から淡い青色であり、固体含有量は 2 8 . 8 4 重量 % で粘度は 4 4 センチポイズであった。その分散液を 1 枚のポリエチレンシート上に流し込んだ後、周囲条件下のドラフト内で一晚乾燥させることで弾性のある連続膜を生じさせた。GPC 測定により、その膜の重量平均分子量は 1 2 7 , 9 0 0 で数平均分子量は 4 1 , 0 0 0 であった。

10

【 0 0 8 9 】

[実施例 1 1]

界面活性剤を B i o - s o f t (商標) N 1 - 9 [S t e p a n (N o r t h f i e l d , I l l i n o i s) から商業的に入手可能] に変える以外は上述した実施例 1 0 と本質的に同じ手順および条件を用いた。2 個の反応槽から N C O % が 2 . 1 5 6 および 2 . 1 3 6 のプレポリマーを全体で 6 4 0 グラムの量で水の中に分散させた。生じた無溶媒の分散液の固体含有量は 2 6 . 1 2 % で粘度は 5 1 センチポイズであった。流し込んで乾燥させた弾性膜の重量平均分子量は 1 3 3 , 9 0 0 で数平均分子量は 4 4 , 4 0 0 であった。

20

【 0 0 9 0 】

[実施例 1 2]

プレポリマーの調製を実施する目的で乾燥室素雰囲気グローブボックスを用いた。空気圧駆動攪拌機、加熱用マントルおよび温度測定用熱電対を装備しておいた 2 個の個別の 2 0 0 0 m l の P y r e x (商標) ガラス製反応槽の各々に T e r a t h a n e (商標) 1 8 0 0 グリコール [I n v i s t a から商業的に入手可能] を 4 4 0 . 0 グラムおよび P l u r a c o l (商標) 1 0 6 2 グリコール [B A S F から商業的に入手可能] を 4 4 0 . 0 グラム仕込んだ。そのグリコール混合物を攪拌しながら 5 0 に加熱した後、I s o n a t e (商標) 1 2 5 M D R [D o w C h e m i c a l から商業的に入手可能] を 1 5 0 . 0 グラム加えた。次に、その反応混合物を絶えず攪拌しながら 9 0 に加熱して 9 0 に 1 2 0 分間保持した。サンプルを前記反応槽から採取して S . S i g g i a 、 「 Q u a n t i t a t i v e O r g a n i c A n a l y s i s v i a F u n c t i o n a l G r o u p 」 、第 3 版、W i l e y & S o n s 、N e w Y o r k 、5 5 9 - 5 6 1 頁 (1 9 6 3) の方法を用いて測定した時の測定 N C O % はそれぞれ約 2 % であった。

30

40

【 0 0 9 1 】

3 0 0 0 m l のステンレス鋼製ビーカーに約 1 0 に冷却しておいた 1 5 0 0 グラムの超純水、2 5 . 9 グラムの B i o - s o f t (商標) N 2 5 - 9 および 2 5 . 9 グラムの S t e p a n t e x (商標) V T - 9 0 (両方とも S t e p a n C o m p a n y から入手可能) および 1 0 グラムの Additive 6 5 [D o w C o r n i n g から商業的に入手可能] を仕込んだ。次に、その混合物をローター / ステーター混合ヘッドが備わっている実験室の高せん断混合装置 (R o s s 、モデル 1 0 0 L C) を 7 0 0 0 r p m で用いて 3 0 秒間混合した。この上に示した 2 個の反応槽内で調製したままの粘性のあるプレポリマーを金属製の管状シリンダーの中に注ぎ込んだ後、水溶液として前記混合ヘッドの下部に軟質配管に通して空気圧をかけることで加えた。そのプレポリマーの温度を 5 0

50

- 70 の範囲に維持した。そのプレポリマーの流れを7000rpmの連続混合下の水の中に押出して更に2分間分散させかつ水による鎖延長を起こさせた。その後、防腐剤であるPURAC(商標)乳酸を2.33グラム添加した。その結果として得た無溶媒の水溶性分散液は乳白色から淡い青色であり、固体含有量は35重量%であった。

【0092】

[実施例13]

プレポリマーの調製を実施する目的で乾燥室素雰囲気グローブボックスを用いた。空気圧駆動攪拌機、加熱用マントルおよび温度測定用熱電対を装備しておいた2個の個別の2000mlのPyrex(商標)ガラス製反応槽の各々にTerathane(商標)1800グリコール[Invistaから商業的に入手可能]を440.0グラムおよびPluracol(商標)1062グリコール[BASFから商業的に入手可能]を440.0グラム仕込んだ。そのグリコール混合物を攪拌しながら50 に加熱した後、Isonate(商標)125MDR[Dow Chemicalから商業的に入手可能]を150.0グラム加えた。次に、その反応混合物を絶えず攪拌しながら90 に加熱して90 に120分間保持した。サンプルを前記反応槽から採取してS. Siggia、「Quantitative Organic Analysis via Functional Group」、第3版、Wiley & Sons、New York、559-561頁(1963)の方法を用いて測定した時の測定NCO%はそれぞれ約2%であった。

【0093】

3000mlのステンレス鋼製ビーカーに約10 に冷却しておいた1500グラムの超純水、25.9グラムのBio-soft(商標)N25-9(Stepan Companyから入手可能)および25.9グラムのTetranyl(商標)L1/90L(KAO Corporationから入手可能)および10グラムのAdditive 65[Dow Corningから商業的に入手可能]を仕込んだ。次に、その混合物をローター/ステーター混合ヘッドが備わっている実験室の高せん断混合装置(Ross、モデル100LC)を7000rpmで用いて30秒間混合した。この上に示した2個の反応槽内で調製したままの粘性のあるプレポリマーを金属製の管状シリンダーの中に注ぎ込んだ後、水溶液として前記混合ヘッドの下部に軟質配管に通して空気圧をかけることで加えた。そのプレポリマーの温度を50-70 の範囲に維持した。そのプレポリマーの流れを7000rpmの連続混合下の水の中に押出して更に2分間分散させかつ水による鎖延長を起こさせた。その後、防腐剤であるPURAC(商標)乳酸を2.33グラム添加した。その結果として得た無溶媒の水溶性分散液は乳白色から淡い青色であり、固体含有量は35重量%であった。

【0094】

プレポリマーの調製を実施する目的で乾燥室素雰囲気グローブボックスを用いた。空気圧駆動攪拌機、加熱用マントルおよび温度測定用熱電対を装備しておいた2個の個別の2000mlのPyrex(商標)ガラス製反応槽の各々にTerathane(商標)1800グリコール[Invistaから商業的に入手可能]を440.0グラムおよびAccclaim(商標)4220N[Bayerから商業的に入手可能]を440.0グラム仕込んだ。そのグリコール混合物を攪拌しながら50 に加熱した後、Isonate(商標)125MDR[Dow Chemicalから商業的に入手可能]を150.0グラム加えた。次に、その反応混合物を絶えず攪拌しながら90 に加熱して90 に120分間保持した。サンプルを前記反応槽から採取してS. Siggia、「Quantitative Organic Analysis via Functional Group」、第3版、Wiley & Sons、New York、559-561頁(1963)の方法を用いて測定した時の測定NCO%はそれぞれ約2%であった。

【0095】

3000mlのステンレス鋼製ビーカーに約10 に冷却しておいた1500グラムの超純水、25.9グラムのBio-soft(商標)N25-9および25.9グラムの

Stepantex (商標) VT-90 (両方ともStepan Companyから入手可能) および10グラムのAdditive 65 [Dow Corningから商業的に入手可能] を仕込んだ。次に、その混合物をローター/ステーター混合ヘッドが備わっている実験室の高せん断混合装置 (Ross、モデル100LC) を7000rpmで用いて30秒間混合した。この上に示した2個の反応槽内で調製したままの粘性のあるプレポリマーを金属製の管状シリンダーの中に注ぎ込んだ後、水溶液として前記混合ヘッドの下部に軟質配管に通して空気圧をかけることで加えた。そのプレポリマーの温度を50 - 70 の範囲に維持した。そのプレポリマーの流れを7000rpmの連続混合下の水の中に押出して更に2分間分散させかつ水による鎖延長を起こさせた。その後、防腐剤であるPURAC (商標) 乳酸を2.33グラム添加した。その結果として得た無溶媒の水

10

【0096】

[実施例15]

綿/LYCR A (商標) スパンデックス織ファブリックの試験

本発明の組成物を綿/LYCR A (商標) スパンデックス織ファブリック (97%綿/3%LYCR A (商標) スパンデックス) と組み合わせて試験を実施した。この実施例の対照はUnileverの非濃縮Comfort (商標) ファブリック柔軟剤を用いて洗濯したファブリックであった。表1に示す如き組成物の各々を綿/LYCR A (商標) スパンデックス織ファブリックで用い、その洗濯をAriel (商標) 液状洗剤を用いてプログラム可能なSchutless (商標) 自動洗濯機をプログラム4で2.5kgの

20

【0097】

表1中の組成物は下記の通りである：

(a) ファブリック柔軟剤 (対照)

(b) ファブリック柔軟剤、実施例6の分散液、即ち被膜形成性のアニオン性ポリウレタン尿素水が1重量%でUnimer (分散性を向上させる合成ワックス) が2重量%

(c) ファブリック柔軟剤、実施例5のポリウレタン尿素粉末が1重量%でUnimer (分散性を向上させる合成ワックス) が2重量%。

30

【0098】

ファブリック柔軟剤を含有させた組成物 (b) および (c) の混合を実施すると均一な分散液が生じた (沈降も凝固も起こさない)。

【0099】

各ファブリックに容易な手入れに関する評価を受けさせた。標準試験方法AATCC TM 124 / ISO 15487を用いて、アイロンがけ前と後の耐久プレス等級 (「DP等級」) を決定した。「DP等級」は、ファブリックが示す三次元滑らかさの尺度である。アイロンの滑りまたはアイロンがけの容易さをアイロン台の角度を約20°にしてアイロンが所定長さのファブリックの上を滑る時間として測定した。その容易な手入れの結果を表1に示す。

40

【0100】

【表1】

表1: 容易な手入れ			
ファブリック	アイロンがけ 前のDP等級	アイロンがけ 後のDP等級	アイロンがけ の容易さ(秒)
(a)	1	1.5	5
(b)	1.5	2.5	3.5
(c)	1.5	2.5	3

50

【 0 1 0 1 】

表 1 に示した結果から、粉末または分散液で処理したファブリックは両方ともが対照（アイロンがけ後に 0.5 ポイント取得）に比べて D P 等級の良好な改善（アイロンがけ後に 1 ポイント取得）を示すことが分かる。

【 0 1 0 2 】

また、本発明の組成物で処理したファブリック（b）および（c）ではこのファブリックの表面上をアイロンが滑る速度がより速いことも分かる。

【 0 1 0 3 】

組成物（a）、（b）および（c）にまた芳香剤／香料固着に関する評価も受けさせた。3 人に個別に前記ファブリックの各々の匂いを嗅いでもらった。これらの人は各々が本発明の組成物で処理した処理ファブリック（b）および（c）により強力な香気を観察した。

【 0 1 0 4 】

また、ファブリック（本発明の組成物で処理したファブリックを包含）が示す吸収特性（水分管理）も試験した。そのような特性を測定することで本発明の粉末または分散液で処理した後のファブリックを未処理ファブリックと比較した時の差を示した。

【 0 1 0 5 】

上述した如きファブリック（a）、（b）および（c）の各々に関して、このファブリックの表面に亜麻仁油および水の各々を 1 滴（約 30 ミクロリットル）加えた。各滴が完全に吸収されるまでの時間を測定して、表 2 に秒で報告した。また、ファブリックが完全に吸収してから 60 秒後の滴表面の面積も測定して、表 2 に平方センチメートル（ cm^2 ）として報告した。

【 0 1 0 6 】

【表 2】

表2－水分管理				
	吸収時間(秒)		平面ウィットキング(cm^2)	
	水	油	水	油
(a)	138	434	7.28	7.56
(b)	105	382	4.64	6.75
(c)	81	320	4.50	6.41

【 0 1 0 7 】

表 2 に示すように、本発明の分散液（b）および粉末（c）は対照（a）に比べて吸収に関して改善をもたらした。粉末形態（c）を用いた時に有意な改善がもたらされることが分かった。

【 0 1 0 8 】

[実施例 16]

100%綿織ファブリックの試験

また、100%綿織ファブリックにも本発明の組成物を用いた処理を受けさせた後に試験を実施した。この実施例の対照は Colgate Palmolive の濃縮ファブリック柔軟剤である Softlan（商標）Ultra であった。表 3 に示す如き組成物の各々を 100%綿ファブリックで用い、その洗濯を Ariel（商標）液状洗剤を用いてプログラム可能な Schutless（商標）自動洗濯機をプログラム 4 で 2.5 kg の充填量に到達する標準的ファブリック充填を用いて 40 で実施しそして濯ぎをファブリック柔軟剤組成物を 30 ml 用いて実施した。タンブル乾燥（中程度の温度における）後のファブリックを表面にいくらか存在する付着物に関して評価した。ファブリックのいずれも粉末の付着も膜の付着も全く示さなかった。

【 0 1 0 9 】

表 3 中の組成物は下記の通りである：

(e) ファブリック柔軟剤 (対照)

(f) ファブリック柔軟剤および実施例 10 の分散液、即ち非イオン性ポリウレタン尿素分散液が 10 重量 %。

【 0 1 1 0 】

ファブリック柔軟剤を含有させた組成物 (f) の混合を実施すると均一な分散液が生じた (沈降も凝固も起こさない)。

【 0 1 1 1 】

ファブリックにグロース (g r o w t h) に関する試験を受けさせる目的で、最初に有効伸びもしくは最大伸びを計算した。最初にファブリック試験片の条件付けを実施した後、0 - 30 N の範囲の一定速度伸びの引張り試験機を用いたサイクルを 3 回実施すること
10

$$\text{最大伸び \%} = (M L - G L) \times 100 / G L$$

ここで、

M L は 30 N の時の長さ (m m) であり、そして

G L は 250 m m のゲージ長である。

【 0 1 1 2 】

次に、各ファブリックの個々の試験片を「有効伸び」の 80 % まで引き伸ばして約 30 分間保持した。次に、このファブリック試験片を約 60 分間弛緩させた後、グロースを下記に従って測定および計算した。

【 0 1 1 3 】

$$\text{グロース \%} = L 2 / L * 100$$

ここで、

「グロース」を弛緩後にパーセントとして記録し、

L 2 = 弛緩後の増加した長さ (c m)、そして

L = 元々の長さ (c m)。

【 0 1 1 4 】

ファブリック (e) および (f) の各々にファブリックの伸びに関する測定を受けさせた。その結果を表 3 に示す。

【 0 1 1 5 】

【 表 3 】

表3ーファブリックグロース(横糸方向)	
ファブリック	グロース (%)
(e)	7.4
(f)	5.8

【 0 1 1 6 】

ファブリックグロースは形状保持もしくは形状回復の尺度である。グロース値は着用中の未回復伸びに相当する。グロース値が低ければ低いほどファブリックが最初の形状を回復する能力が良好であることを示している。

【 0 1 1 7 】

ファブリック (e) および (f) にまた洗濯および濯ぎサイクル後の香料放出の差に関する試験も受けさせた。各ファブリックサンプルを 1 から 2 グラムの量で密封型ガスサンプリング容器の中に入れた。鋼製ボールベアリングと一緒に振とうすることでファブリックに圧力を与えた。ガスサンプリングポンプを 1 分当たり 50 c c で作動させて用いることで前記サンプルから放出される揮発性化合物を前記ガスサンプリング容器の塔頂空間部から T e n e x (商標) サンプリング管に通して 20 分間取り出した。前記 T e n e x (商標) 管が揮発性有機化合物 (V O C) を捕捉し、それを分析した。次に、前記 T e n e x (商標) 管から揮発性有機物を熱で脱離させて G C / M S に向かわせることで分析を実施した。表 3 a に示した V O C 測定結果は、実施例 10 の分散液、即ち非イオン性のポリ
50

ウレタン尿素分散液を含有させておいたファブリック柔軟剤を用いてファブリックを濯ぐと前記ファブリックから放出される香料の量が多くなることを示している。

【 0 1 1 8 】

【表 4】

表3a-VOC試験	
ファブリック	揮発物濃度 ng / L / g
(e)	7
(f)	48

10

【 0 1 1 9 】

[実施例 1 7]

スパンデックス / 綿混合ファブリックの試験

また、スパンデックス / 綿混合織ファブリックにもいくつかの態様の組成物を用いた処理を受けさせた後に試験を実施した。この実施例の対照は Colgate Palmolive の濃縮ファブリック柔軟剤である Softlan (商標) Ultra であった。表 4 に示す如き組成物の各々を綿 / スパンデックス混合ファブリックで用い、その洗濯を Ariel (商標) 液状洗剤を用いてプログラム可能な Schutless (商標) 自動洗濯機をプログラム 4 で 2 . 5 k g の充填量に到達する標準的ファブリック充填を用いて 4 0 で実施しそして濯ぎをファブリック柔軟剤組成物を 1 8 g 用いて実施した。タンブル乾燥 (中程度の温度における) 後のファブリックを表面にいくらか存在する付着物に関して評価した。ファブリックのいずれも粉末の付着も膜の付着も全く示さなかった。

20

【 0 1 2 0 】

表 4 中の組成物は下記の通りである :

(g) ファブリック柔軟剤のみで処理したファブリック (対照)

(h) ファブリック柔軟剤および実施例 1 0 の分散液、即ち非イオン性ポリウレタン尿素分散液を 1 0 重量 % 用いて処理したファブリック。

【 0 1 2 1 】

ファブリック柔軟剤を含有させた組成物 (h) の混合を実施すると均一な分散液が生じた (沈降も凝固も起こさない) 。ファブリック (g) および (h) の各々にファブリックグロースに関する試験を受けさせた。その結果を表 4 に示す。

30

【 0 1 2 2 】

【表 5】

表4-ファブリックグロース(横糸方向)	
ファブリック	グロース (%)
(g)	4.8
(h)	3.8

【 0 1 2 3 】

ファブリックグロースは形状保持の尺度である。グロース値は着用中の未回復伸びに相当する。グロース値が低ければ低いほどファブリックが最初の形状を回復する能力が良好であることを示している。

40

【 0 1 2 4 】

また、2 種類の LYCRA (商標) スパンデックス / 綿混合ファブリックにもいくつかの態様の組成物を用いた処理を受けさせた後に試験を実施した。この実施例の対照は Colgate Palmolive の濃縮ファブリック柔軟剤である Soupline (商標) Ultra であった。表 4 a および 4 b に示す如き組成物の各々を綿と LYCRA (商標) スパンデックスの混合ファブリックで用い、その洗濯を Henkel Corporation から入手可能な Dixan (商標) ゲル洗剤を用いて Miele (商標) 市販洗濯機を標準的プログラムで 2 . 5 k g の充填量に到達する標準的ファブリック充填

50

を用いて40 で実施しそして濯ぎをファブリック柔軟剤組成物を30ml用いて実施した。タンブル乾燥（中程度の温度における）後のファブリックを表面にいくらか存在する付着物に関して評価した。ファブリックのいずれも粉末の付着も膜の付着も全く示さなかった。以下に示すファブリックに関して、CKは綿が95%でLYCRA（商標）スパンデックスが5%の円形編みファブリックでありそしてWOVは綿が97%でLYCRA（商標）スパンデックスが3%の灰色の横糸伸縮織ファブリックである。

【0125】

表4aおよび4b中の組成物は下記の通りである：

- (i) ファブリック柔軟剤のみで処理したファブリック（対照 - CK）
- (j) ファブリック柔軟剤および実施例10の分散液、即ち非イオン性ポリウレタン尿素分散液を10重量%（有効成分を3%）用いて処理したファブリック（処理 - CK）
- (k) ファブリック柔軟剤のみで処理したファブリック（対照 - WOV）
- (l) ファブリック柔軟剤および実施例10の分散液、即ち非イオン性ポリウレタン尿素分散液を10重量%（有効成分を3%）用いて処理したファブリック（処理 - WOV）

【0126】

【表6】

表4aーファブリックグロースCK	
ファブリック	グロース(%)
(i)長さ方向	7.5
(j)長さ方向	7.2
(i)幅方向	6.9
(j)幅方向	6.4

表4bーファブリックグロースWOV	
ファブリック	グロース %
(k)横糸方向	7.29
(l)横糸方向	6.97

【0127】

[実施例18]

綿ニットファブリックの試験

また、100%綿円形ニットファブリックにもいくつかの態様の組成物を用いた処理を受けさせた後に試験を実施した。この実施例の対照はColgate Palmoliveの濃縮ファブリック柔軟剤であるSoftlan（商標）Ultraで洗濯した。表5に示す如き組成物の各々を綿ファブリックで用い、その洗濯をAriel（商標）液状洗剤を用いてプログラム可能なSchulthess（商標）自動洗濯機をプログラム4で2.5kgの充填量に到達する標準的ファブリック充填を用いて40 で実施しそして濯ぎをファブリック柔軟剤組成物を30ml用いて実施した。タンブル乾燥（中程度の温度における）後のファブリックを表面にいくらか存在する付着物に関して評価した。ファブリックのいずれも粉末の付着も膜の付着も全く示さなかった。

【0128】

表5中の組成物は下記の通りである：

- (m) ファブリック柔軟剤のみで処理したファブリック（対照）
- (n) ファブリック柔軟剤および実施例12の分散液（固体量が3重量%）を10重量%用いて処理したファブリック [この分散液とファブリック柔軟剤を組み合わせるとカチオン性ポリウレタン尿素分散液が生じる]。

【0129】

ファブリック柔軟剤を含有させた（n）で用いた組成物の混合を実施すると均一な分散液が生じた（沈降も凝固も起こさない）。ファブリック（m）および（n）の各々にファ

ブリックグロースに関する測定を以下に記述する如き試験方法を用いて受けさせた。

【 0 1 3 0 】

円形ニットファブリックのグロースおよび回復試験方法

定義

「グロース %」 - の試験片を特定の時間的間隔で指定の伸びに保持（我々のケースでは繰り返し引き伸ばし）した後に別の特定の時間的間隔で弛緩させた時の未回復の長さ。グロースを元々の長さのパーセントとして表す。

【 0 1 3 1 】

「回復力」 - 試験片を指定の伸びに保持（我々のケースでは繰り返し引き伸ばし）した時の特定伸び毎の残存力。

10

【 0 1 3 2 】

この方法に従い、ファブリック試験片、例えば円形ニット（CK）ファブリックなどを以下に記述するようにプログラムしたサイクルに従って引き伸ばす。このサイクルが終了した時点で、いろいろな伸びの時の「回復力」を測定する。次に、試験片を弛緩させる。いろいろな弛緩時間後に「グロース」を測定しかつ計算する。

【 0 1 3 3 】

ファブリック試験片の調製を約 38 cm x 5 cm の長方形を 7 個切断することで実施した。これらの試験片を各ファブリック片から試験片と試験片ができるだけ離れて存在しかついずれも同じヤーンを含有しないような様式で選択して布地の耳から少なくとも 10 cm 離して採取した。次に、このファブリック試験片に条件付けを 20 ± 2 において 6 5 % ± 2 % の R . H . 下で少なくとも 16 時間受けさせた。これらの試験片を平らな表面の上に敷いて、各ファブリックの中心部に 28 cm 離れて位置する 2 本の線を印として付ける。

20

【 0 1 3 4 】

ロードセルを安定化させる目的で少なくとも 15 分間待って「INSTRON」動力計テーブルモデル番号 5500R のスイッチを入れた。試験片のクランプを 30 cm の位置に取り付けて固定した。ファブリック試験片をファブリックに張力がかからないようにしてクランプに取り付けた。そのファブリック試験片を 0 から 30 % の伸びになるまで引き伸ばし（速度：900 mm / 分）た後、その伸びに 1 分間保持した。次に、その試験片を 30 % から 45 % の伸びに 4 回引き伸ばした。5 回目のサイクルが終了した時点でクランプを元々の位置（30 cm）に到達させる。この最後の段階の間に 45 %、40 %、35 %、30 %、25 % および 20 % 引き伸ばすのに要する力を測定した（これが回復力である）。

30

【 0 1 3 5 】

前記ファブリック試験片を直ちに前記クランプから取り外した後、平らな表面の上に置いて弛緩させた。1 分後、前記ファブリックの上に引いておいた線と線の間の長さを記録した。この測定を 10、20、30、60 分および 22 時間経過した時に繰り返した。この手順を残りのファブリック試験片各々に繰り返し受けさせた。

【 0 1 3 6 】

次に、グロースを下記の如く計算した：

40

$$\text{グロース}(\%) = (L_2 - L) / L \times 100$$

ここで、弛緩後の「グロース」(%)

L_2 = 弛緩後の印を付けておいた線と線の間の長さ (cm)

L = 元々の長さ (cm) (28 cm)

【 0 1 3 7 】

45 %、40 %、35 %、30 %、25 % および 20 % 引き伸ばした時のアンロード曲線力 (unload curve Force) = f (伸び) を用いて「回復力」を直接決定した。

【 0 1 3 8 】

60 分後および 22 時間後の弛緩後の結果を以下の表 5 に示す：

50

【 0 1 3 9 】

【表 7】

表5－60分後のファブリックグロス(幅方向)		
ファブリック	60分後のグロス (%)	22時間後のグロス (%)
(m)	6.5561	6.1735
(n)	5.2551	5.0000

【 0 1 4 0 】

ファブリックグロスは形状保持の尺度である。グロス値は着用中の未回復伸びに相当する。グロス値が低ければ低いほどファブリックが初期形状を回復する能力が良好であることを示している。

10

【 0 1 4 1 】

本発明の好適な態様であると現在のところ考えている態様を記述してきたが、当業者は、本発明の精神から逸脱することなくそれに対して変更および修飾を行うことができることを認識すると思われ、本発明の真の範囲内に入る如きそのような変形および修飾形の全部を包含させることを意図する。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 11/654,753

(32)優先日 平成19年1月18日(2007.1.18)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 リウ, ホング

アメリカ合衆国バージニア州22980ウエインズボロ・アブナーレーン174

(72)発明者 ランバート, ジェイムズ・マイケル

アメリカ合衆国バージニア州22401ストーントン・ヘザーレーン164

(72)発明者 メノ, ソニア

フランス・エフ - 01210フエルネ - ボルテール・シユマンデトロワノイエ

(72)発明者 ストツパ, フェデリカ・マリア・ロベルタ

スイス・シーエイチ - 1294ゲンソド・シユデュブレ - フェリクス24

審査官 相田 元

(56)参考文献 特開昭61-167087(JP, A)

英国特許出願公開第01207727(GB, A)

特開昭62-109813(JP, A)

特開昭55-110113(JP, A)

特表2009-523922(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D06M 13/00 - 15/715

C11D 3/37

C11D 3/40

C11D 3/43