



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 14 267 T2 2004.12.09

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 984 024 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 14 267.9

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 116 755.2

(96) Europäischer Anmeldetag: 30.08.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 08.03.2000

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 21.01.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 09.12.2004

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C08F 220/24

D06M 15/277

(30) Unionspriorität:

24610398 31.08.1998 JP  
18431099 29.06.1999 JP

(73) Patentinhaber:

Asahi Glass Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European  
Patent Attorneys, 81671 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

Shimada, Toyomichi, Yokohama-shi, Kanagawa  
221-0863, JP; Omori, Yuichi, Yokohama-shi,  
Kanagawa 221-0863, JP; Maekawa, Takashige,  
Yokohama-shi, Kanagawa 221-0863, JP

(54) Bezeichnung: Schmutzabweisende Fluorpolymer-Emulsion

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige schmutzabweisende bzw. Antifouling-Zusammensetzung bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung, die in der Lage ist, einem Substrat eine Antifäulnis-Eigenschaft mit ausgezeichneter Beständigkeit zu verleihen, selbst wenn es bei Raumtemperatur getrocknet ist, ein Verfahren für dessen Herstellung und ein damit behandeltes Produkt.

**[0002]** Bisher ist eine schmutzabweisende bzw. Antifouling-Zusammensetzung bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung vom Fluortyp für Antifäulnis-Zwecke bei Faserprodukten, wie zum Beispiel Arbeitskleidung oder Mietlaken verwendet worden. Eine typische schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung kann eine schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung, die ein Copolymer aufweist, das durch Copolymerisieren eines additionspolymerisierbaren Monomers mit einer Perfluoralkylgruppe erhalten wurde, gelöst in einem organischen Lösungsmittel sein. Als solches ist ein organisches Lösungsmittel, ein Lösungsmittel vom Halogentyp, wie zum Beispiel Chlorfluorkohlenstoff oder ein Chlorkohlenwasserstoff verwendet worden. Im Hinblick auf den Schutz der Ozonschicht ist jedoch ein derartiges Lösungsmittel vom Halogentyp in den letzten Jahren gegen ein Lösungsmittel vom Ketotyp, Estertyp oder ein Lösungsmittel vom Petroleumtyp ersetzt worden. Weiterhin weisen schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzungen vom herkömmlichen Lösungsmitteltyp, einschließlich eines Falls, in dem ein Lösungsmittel vom Halogentyp verwendet worden ist, gewöhnlich ein Problem auf, wobei die Antifäulnis-Eigenschaft dazu tendierte, durch wenige Male Waschen oder Trockenreinigen oder durch Abbrieb während der Verwendung schlechter zu werden. Weiterhin weisen schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzungen, die derartige organische Lösungsmittel verwendeten, das Problem auf, dass sie starke Gerüche aufwiesen, oder dass sie brennbar waren.

**[0003]** Andererseits ist ebenfalls eine schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung vom wässrigen Typ bekannt, die kein oder nur wenig organisches Lösungsmittel enthält, wie zum Beispiel ein wasser- und ölabweisendes Mittel (JP-A-6-240239), das in einem wässrigen Medium ein dispergiertes Copolymer aufweist, das durch Polymerisieren eines (Meth)acrylats mit einer Polyfluoralkylgruppe, eines eine blockierte Isocyanatgruppe-enthaltenden (Meth)acrylats und eines eine Hydroxylgruppe-enthaltenden (Meth)acrylats erhalten wurde, oder ein Antifäulnismittel (JP-A-6-279687), das in einem wässrigen Medium ein dispergiertes Copolymer aufweist, das durch Polymerisieren eines (Meth)acrylats mit einer Polyfluoralkylgruppe, eines eine blockierte Isocyanatgruppe-enthaltenden (Meth)acrylats und eines eine Polyoxyalkylenkette-enthaltenden (Meth)acrylats erhalten wurde.

**[0004]** In dieser Beschreibung bedeutet der Ausdruck „(Meth)acrylat“ Acrylat und/oder Methacrylat. Dasselbe gilt für einen Ausdruck, wie zum Beispiel „(Meth)acrylsäure“. Weiterhin steht „Antifäulnismittel“ ebenfalls für ein wasser- oder ölabweisendes Mittel und kann eines sein, das einem Substrat Wasser- und Ölabweisung verleiht, um eine Antifäulnis-Eigenschaft zur Verfügung zu stellen.

**[0005]** Eine derartige wässrige schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung ist darin überlegen, dass sie die Nachteile einer schmutzabweisenden bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung vom organischen Lösungsmitteltyp überwunden hat, jedoch ist sie ein vernetzbares Antifäulnismittel und es ist erforderlich, dass sie einer Wärmebehandlung zur Vernetzung unterzogen wird, um ein Substrat zu behandeln. In manchen Fällen jedoch, wie zum Beispiel in einem Fall, in dem eine schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Behandlung einfach zuhause oder im Büro ausgeführt wird, kann es schwierig sein, eine derartige Wärmebehandlung auszuführen. Falls ein Substrat mit einer solchen wässrigen behandelt wird und bei Raumtemperatur getrocknet wird, wird keine ausreichende Antifäulnis-Eigenschaft erhalten.

**[0006]** Die US-A-3,491,169 beschreibt ein Copolymer, das durch Polymerisation einer Mischung von Monomeren, bestehend aus a) 55 Gewichts-% bis 70 Gewichts-% eines Monomers mit der Struktur  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}_f$ , wobei  $\text{R}_f$  eine Perfluoralkylgruppe mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen ist, b) 29 Gewichts-% bis 45 Gewichts-% von wenigstens einem Monomer mit der Struktur  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{R}$ , wobei  $\text{R}$  n-Alkyl mit überwiegend 12 Kohlenstoffatomen ist, c) 0,1 Gewichts-% bis 0,5 Gewichts-% eines Monomers mit der Struktur  $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , wobei  $\text{R}'$  H oder  $\text{CH}_3$  ist und d) 0 Gewichts-% bis 0,5 Gewichts-% eines Monomers mit der Struktur  $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CONHCH}_2\text{OH}$ , erhalten wird, wobei das Copolymer eine Eigenviskosität von wenigstens 0,25 als 0,5% Lösung in 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan bei 30°C aufweist. Eine Zusammensetzung aus diesem Copolymer kann zur Behandlung von Textilien verwendet werden, um die Öl- und Wasserabweisung zu verbessern.

**[0007]** Die FR-A-2 074 828 beschreibt öl- und wasserabweisende und gegenüber trockener Erde beständige Polymere. Diese Polymere enthalten 60 bis 95 Teile von Einheiten, die von Monomeren mit der Struktur

$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}_f$  stammen, wobei  $\text{R}_f$  eine Perfluoralkylgruppe mit ungefähr 4 bis 14 C-Atomen ist, und 40 bis 5 Teile von Einheiten, die von Methylacrylat- oder Ethylacrylatmonomeren stammen. Die Summe dieser Monomere, die in dem Polymer vorhanden sind, beträgt 100 Teile. Weiterhin kann 0 bis 1 Teil pro 100 Teile der zwei Monomere  $\text{CH}_2=\text{CRCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  und  $\text{CH}_2=\text{CRCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  sein. Diese Polymere weisen vorzugsweise eine Eigenviskosität als 0,5% Lösung in Trichlortrifluorethan bei 30°C von 0,2 bis 3 auf.

**[0008]** Die EP-A-0 473 148 beschreibt ein Copolymer, basierend auf Alkyl- und Hydroxyalkylestern von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren und wahlweise copolymerisierbaren Vinylmonomeren, die damit copolymerisiert 0,5 Gewichts-% bis 5 Gewichts-% von einem oder mehreren Perfluoralkylethylestern der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Karbonsäuren mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen in ihrer Akyleinheit enthalten. Das Copolymerisat kann zur Herstellung wasserbeständiger Filme verwendet werden.

**[0009]** Die EP-A-0 552 630 beschreibt fluorenthaltende Copolymeren und deren Verwendung für die Ausrüstung textiler Materialien, Leder, Papier und Mineralsubstrate gegen die Wirkungen von Öl, Schmutz und Wasser. Die Copolymeren enthalten 45–75 Gewichts-% (Meth)acrylate, die Perfluoralkylgruppen enthalten, 10 bis 50 Gewichts-% Monomere mit der Formel  $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}^4$  und/oder  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CO-OR}^{12}$ , 4 bis 30 Gewichts-% Monomere mit der Formel  $\text{CH}_2=\text{CR}^5\text{-COO}-(\text{CHR}^6\text{-CH}_2\text{O-})_p\text{R}^7$  und 1 bis 15% Monomere mit den Formeln  $\text{CH}_2=\text{CR}^{11}\text{-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{-N}(\text{R}^8, \text{R}^9)$  oder  $[\text{CH}_2=\text{CR}^{11}\text{-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{-N}(\text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10})]^+\text{Y}^-$  oder  $\text{CH}_2=\text{CR}^{11}\text{-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{-N}(\text{O})(\text{R}^8, \text{R}^9)$ .

**[0010]** Die JP-A-4 106180 offenbart ein Oberflächen-modifizierendes Mittel zur Erhöhung der Wasser- und Ölabweisung.

**[0011]** Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine wässrige schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die kein oder wenig Lösungsmittel enthält und wobei sogar bei einer Behandlung bei Raumtemperatur eine Antifäulnis-Eigenschaft erhalten werden kann, und die Beständigkeit der Antifäulnis-Eigenschaft ausgezeichnet ist.

**[0012]** Zur Lösung der vorstehenden Aufgabe stellt die vorliegende Erfindung eine wässrige schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung zur Verfügung, umfassend feine Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 0,001 bis 5  $\mu\text{m}$  eines Copolymers, das die folgenden Polymereinheiten (a), (b) und (c) umfaßt und das eine Glasübergangstemperatur von höchstens 5°C aufweist, und ein wässriges Medium, in dem die feinen Teilchen dispergiert sind:

- (a) Polymereinheiten eines (Meth)acrylats mit einer Polyfluoralkylgruppe,
- (b) Polymereinheiten eines Alkylacrylats, wobei die Kohlenstoffzahl der Alkylgruppe von 2 bis 12 ist, und
- (c) Polymereinheiten eines (Meth)acrylmonoesters eines Polyols.

**[0013]** Weiterhin stellt die vorliegende Erfindung die vorstehende wässrige schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung zur Verfügung, wobei das Copolymer die Polymereinheiten (a), (b) und (c) und Polymereinheiten (d), die unterschiedlich von jeder der Polymereinheiten (a), (b) und (c) sind, umfaßt.

**[0014]** Weiterhin stellt die vorliegende Erfindung die vorstehende wässrige schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung zur Verfügung, die weiterhin einen Emulgator enthält.

**[0015]** Die vorliegende Erfindung stellt ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen schmutzabweisenden bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung zur Verfügung, umfassend das Copolymerisieren von mindestens drei Monomeren, die die folgenden Monomere (a), (b) und (c) als wesentliche Komponenten umfassen und wobei die Glasübergangstemperatur eines erhältlichen Copolymers höchstens 5°C beträgt, in einem wässrigen Medium in Gegenwart eines Emulgators, und das Verdünnen einer dadurch erhaltenen Dispersion:

- (a) ein (Meth)acrylat mit einer Polyfluoralkylgruppe,
- (b) ein Alkylacrylat, wobei die Kohlenstoffzahl der Alkylgruppe von 2 bis 12 ist, und
- (c) ein (Meth)acrylmonoester eines Polyols,

wobei feine Teilchen des Copolymers mit einer mittleren Teilchengröße von 0,001 bis 5  $\mu\text{m}$  in dem wässrigen Medium dispergiert sind.

**[0016]** Weiterhin stellt die vorliegende Erfindung das vorstehende Verfahren zur Verfügung, wobei mindestens vier Monomere, umfassend die Monomere (a), (b) und (c) und ein Monomer (d), das unterschiedlich von jedem der Monomere (a), (b) und (c) ist, copolymerisiert werden.

**[0017]** Die vorliegende Erfindung stellt weiterhin ein Antifäulnis-Verfahren zur Verfügung, das das Aufbringen der vorstehend erwähnten wässrigen schmutzabweisenden bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung auf ein Substrat, gefolgt von dem Trocknen bei Raumtemperatur, umfaßt.

**[0018]** Weiterhin umfaßt die vorliegende Erfindung ein Produkt, das durch das vorstehend erwähnte Antifäulnis-Verfahren behandelt wurde.

**[0019]** Gemäß der vorliegenden Erfindung ist es möglich, einem Substrat eine ausgezeichnete Antifäulnis-Eigenschaft zu verleihen, indem die schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung auf das Substrat aufgebracht wird, gefolgt von dem Trocknen bei Raumtemperatur. Weiterhin ist die Antifäulnis-Eigenschaft lange beständig oder strapazierfähig so, dass die Antifäulnis-Eigenschaft nicht wesentlich durch zum Beispiel Abrieb während der Verwendung abnehmen wird oder selten durch Waschen oder Trockenreinigung vermindert werden wird.

**[0020]** Die vorliegende Erfindung wird nun genau unter Bezugnahme auf die bevorzugten Ausführungsformen beschrieben. Zuerst werden das in der vorliegenden Erfindung verwendete Copolymer und dessen Polymereinheiten (a), (b), (c) und (d) beschrieben.

**[0021]** In der folgenden Beschreibung wird eine Polyfluoralkylgruppe durch „eine R<sup>f</sup>-Gruppe“ dargestellt. Weiterhin werden, wie vorstehend beschrieben, die Monomere, die den Polymereinheiten (a) bis (d) entsprechen durch die Monomere (a) bis beziehungsweise (d) dargestellt.

**[0022]** Das in der vorliegenden Erfindung verwendete spezifische Copolymer ist ein Polymer mit einer Glasübergangstemperatur von höchstens 5°C. Mit einem Copolymer, dessen Glasübergangstemperatur 5°C überschreitet, kann das Ziel der vorliegenden Erfindung nicht erreicht werden, selbst wenn es die Polymereinheiten (a) bis (c) oder ähnliche Polymereinheiten enthält. Selbst wenn eine schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung, die ein Copolymer enthält, dessen Glasübergangstemperatur 5°C überschreitet, auf ein Substrat aufgebracht wird und bei Raumtemperatur getrocknet wird, kann nämlich auf der Substratoberfläche kaum ein Beschichtungsfilm des Copolymers gebildet werden. Selbst wenn ein Beschichtungsfilm gebildet wird, tendiert die Bindungsstärke zwischen dem Beschichtungsfilm und dem Substrat dazu, nicht ausreichend zu sein und die Beständigkeit der Antifäulnis-Eigenschaft tendiert dazu, mangelhaft zu sein.

**[0023]** Die Glasübergangstemperatur des Copolymers kann zu einer Höhe von höchstens 5°C durch Anpassung der Anteile und Arten der Polymereinheiten angepasst werden. Sind zum Beispiel Polymereinheiten eines Alkylmethacrylats in einer relativen großen Menge an Stelle der Polymereinheiten (b) enthalten, tendiert ein Copolymer zu einer Glasübergangstemperatur, die 5°C überschreitet. Sogar mit Polymereinheiten eines Alkylacrylats, wenn die Kohlenstoffzahl der Alkylgruppe groß ist, tendiert das Copolymer ebenso zu einer Glasübergangstemperatur, die 5°C überschreitet.

**[0024]** In der vorliegenden Erfindung umfassen die Polymereinheiten (b) nicht die Polymereinheiten (a), und die Polymereinheiten (c) umfassen nicht die Polymereinheiten (a) oder Polymereinheiten (b). Ebenso umfaßt das Monomer (b) nicht das Monomer (a), und das Monomer (c) umfaßt nicht das Monomer (a) oder das Monomer (b).

**[0025]** Die Polymereinheiten (a) sind Polymereinheiten eines (Meth)acrylats, das eine R<sup>f</sup>-Gruppe aufweist. Das (Meth)acrylat mit einer R<sup>f</sup>-Gruppe ist eine Verbindung, wobei die R<sup>f</sup>-Gruppe in der Alkoholresteinheit des (Meth)acrylats vorhanden ist.

**[0026]** Die R<sup>f</sup>-Gruppe ist eine Gruppe bei welcher wenigstens zwei Wasserstoffatomen einer Alkylgruppe durch Fluoratome substituiert sind. Die Kohlenstoffzahl der R<sup>f</sup>-Gruppe beträgt vorzugsweise von 2 bis 20, bevorzugter von 6 bis 16. Die R<sup>f</sup>-Gruppe ist vorzugsweise eine gerade Kette oder eine verzweigte Gruppe. Im Falle einer verzweigten Gruppe ist die verzweigte Einheit vorzugsweise an dem endständigen Teil der R<sup>f</sup>-Gruppe vorhanden und vorzugsweise eine kurze Kette mit von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Die R<sup>f</sup>-Gruppe kann andere Halogenatome zusätzlich zu Fluoratomen enthalten. Im Falle anderer Halogenatome werden Chloratome bevorzugt. Weiterhin kann ein Ether-Sauerstoffatom zwischen die Kohlenstoffatome in der R<sup>f</sup>-Gruppe eingeschoben werden.

**[0027]** Die Zahl der Fluoratome in der R<sup>f</sup>-Gruppe beträgt vorzugsweise mindestens 60%, bevorzugter mindestens 80%, entsprechend der Darstellung durch [(die Zahl der Fluoratome in der R<sup>f</sup>-Gruppe)/(die Zahl der Wasserstoffatome, die in einer Alkylgruppe mit derselben Kohlenstoffzahl wie die R<sup>f</sup>-Gruppe enthalten sind)] ×

100(%). Weiterhin ist die R<sup>f</sup>-Gruppe vorzugsweise eine Gruppe, bei der alle Wasserstoffatome einer Alkylgruppe durch Fluoratome substituiert sind (das heißt eine Perfluoralkylgruppe).

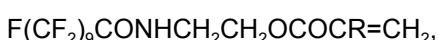
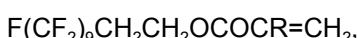
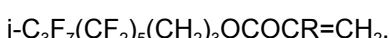
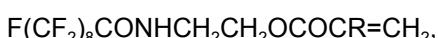
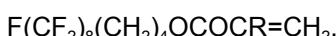
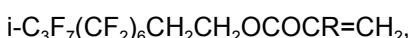
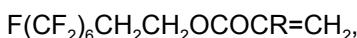
**[0028]** Die Zahl der Kohlenstoffatome in der Perfluoralkylgruppe ist vorzugsweise von 2 bis 20, bevorzugter von 6 bis 16. Falls die Kohlenstoffzahl kleiner als 2 ist, tendiert die Wasserabweisung und Ölabweisung der schmutzabweisenden bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung dazu, gering zu sein. Überschreitet sie andererseits 20, tendiert das (Meth)acrylat, das eine Perfluoralkylgruppe aufweist, dazu, bei Raumtemperatur fest zu sein und tendiert zu leichtem Sublimieren, wobei dessen Handhabung dazu tendiert, schwierig zu sein.

**[0029]** Das Monomer (a), das heißt das (Meth)acrylat mit einer R<sup>f</sup>-Gruppe, ist vorzugsweise eine durch die folgende Formel 1 dargestellte Verbindung. In der Formel 1 stellt R<sup>f</sup> eine R<sup>f</sup>-Gruppe dar, Q stellt eine zweiwertige organische Gruppe dar und R ist ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe. Als R<sup>f</sup>-Gruppe werden diejenigen bevorzugt, die in den folgenden speziellen Beispielen und Beispielen offenbart sind.



Q ist vorzugsweise zum Beispiel -(CH<sub>2</sub>)<sub>p+q</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>OCONH(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>SO<sub>2</sub>NR'(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>NHCONH(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CH(OH)-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-, wobei R' ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe ist und jedes von p und q eine ganze Zahl von mindestens 0 ist, vorausgesetzt, dass p + q eine ganze Zahl von 1 bis 22 ist. Es wird bevorzugt, dass Q -(CH<sub>2</sub>)<sub>p+q</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>SO<sub>2</sub>NR'(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>- ist, wobei q eine ganze Zahl von mindestens 2 und p + q von 2 bis 6 ist. Besonders bevorzugt ist -(CH<sub>2</sub>)<sub>p+q</sub>-, wobei p + q von 2 bis 6 ist, das heißt von einer Ethylengruppe bis zu einer Hexamethylengruppe. Es wird bevorzugt, dass Fluoratome an das Kohlenstoffatom von R<sup>f</sup> gebunden sind, welches an Q gebunden ist.

**[0030]** Spezielle Beispiel des (Meth)acrylates mit einer R<sup>f</sup>-Gruppe werden nachstehend angegeben. In diesen Beispielen stellt R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe dar und i-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> stellt eine Perfluorisopropylgruppe [(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF-] dar.



**[0031]** Das Copolymer der vorliegenden Erfindung kann mehr als eine Art von Polymereinheiten (a) enthal-

ten. Sind mehr als eine Art von Polymereinheiten (a) enthalten, sind sie vorzugsweise eine Mischung von (Meth)acrylaten, die R<sup>f</sup>-Gruppen mit verschiedenen Kohlenstoffzahlen aufweisen.

**[0032]** Die Polymereinheiten (b) sind Polymereinheiten eines Alkylacrylats, wobei die Kohlenstoffzahl der Alkylgruppe von 2 bis 12 ist. Ist die Kohlenstoffzahl der Alkylgruppe größer oder kleiner als dieser Bereich, tendiert die Glasübergangstemperatur des Copolymers dazu, 5°C zu überschreiten. Die Alkylgruppe kann eine lineare Alkylgruppe oder eine verzweigte Alkylgruppe sein. Die lineare Alkylgruppe ist vorzugsweise eine lineare C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe. Die verzweigte Alkylgruppe ist vorzugsweise eine verzweigte C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppe mit einer C<sub>2-8</sub>-Hauptketteneinheit und einer C<sub>1-4</sub>-Seitenketteneinheit. Eine besonders bevorzugte Alkylgruppe ist eine lineare oder eine verzweigte C<sub>4-10</sub>-Alkylgruppe. Das Alkylacrylat als das Monomer (b) ist vorzugsweise zum Beispiel Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, Butylacrylat, sek-Butylacrylat, Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Octylacrylat, Decylacrylat oder Dodecylacrylat. Besonders bevorzugt ist Butylacrylat, Octylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat. Weiterhin kann das Copolymer in der vorliegenden Erfindung mehr als eine Art von Polymereinheiten (b) enthalten.

**[0033]** Die Polymereinheiten (c) sind Polymereinheiten eines (Meth)acrylmonoesters eines Polyols. Das Polyol ist vorzugsweise ein Polyol mit 2 bis 8 Hydroxylgruppen und kann ein Polyol mit Wiederholungseinheiten sein, wie zum Beispiel ein Polyoxyalkylenpolyol oder ein Polyesterpolyol. Die Polymereinheiten (c) weisen mindestens eine Hydroxylgruppe auf und das Copolymer weist derartige Hydroxylgruppen auf, wodurch eine ausreichende Adhäsion an das Substrat erhältlich ist, selbst wenn das Copolymer bei Raumtemperatur in Kontakt mit dem Substrat gebracht wird. Das Copolymer in der vorliegenden Erfindung kann mehr als eine Art von Polymereinheiten (c) enthalten.

**[0034]** Ein bevorzugtes Polyol ist ein Diol. Davon ist besonders ein Diol bevorzugt, das aus einem Alkandiol, einem Bis(Hydroxyalkyl)ether, einem Polyoxyalkylenol und einem Polyesterdiol ausgewählt ist.

**[0035]** Das Alkandiol ist vorzugsweise ein C<sub>2-12</sub>-Alkandiol, bevorzugter ein C<sub>2-8</sub>-Alkandiol. Das Alkandiol kann manchmal als ein Alkylenglycol dargestellt werden. Weiterhin kann das Alkandiol ein Chlor-enthaltendes Alkandiol sein, von dem einige Wasserstoffatome durch Chloratome substituiert sind. Spezielle Beispiele bevorzugter Alkandiole werden nachstehend angegeben.

**[0036]** Ethylenglycol, Propylenglycol, Neopentylglycol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 3-Chlor-1,2-propanol, usw.

**[0037]** Die zwei Hydroxylgruppen im Bis(Hydroxyalkyl)ether können verschiedene Kohlenstoffzahlen aufweisen, wie zum Beispiel in HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)OH, jedoch weisen sie vorzugsweise dieselbe Kohlenstoffzahl auf. Der Bis(Hydroxyalkyl)ether, in dem die zwei Hydroxylgruppen dieselbe Kohlenstoffzahl aufweisen, kann mindestens drei Kohlenstoffatome zwischen Sauerstoffatomen aufweisen, wie zum Beispiel HO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH, jedoch weist er gewöhnlich vorzugsweise zwei Kohlenstoffatome zwischen Sauerstoffatomen auf, wie zum Beispiel HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH. Weiterhin kann der Bis(hydroxyalkyl)ether ein Chlor-enthaltender Bis(hydroxyalkyl)ether sein, bei dem einige Wasserstoffatome durch Chloratome substituiert sind. Ein bevorzugter Bis(hydroxyalkyl)ether kann zu Beispiel Diethylenglycol oder Dipropylenglycol sein.

**[0038]** Das Polyoxyalkylenol kann zum Beispiel ein Polyoxyalkylenol sein, wobei die Zahl der Oxyalkylenheiten mindestens 3, vorzugsweise von 3 bis 20 ist. Die Oxyalkyleneinheiten im Polyoxyalkylenol können gleich oder voneinander verschieden sein. C<sub>2-4</sub>-Oxyalkyleneinheiten werden bevorzugt und Oxyethyleneinheiten und/oder Oxypropyleneinheiten und/oder Oxybutyleneinheiten werden besonders bevorzugt.

**[0039]** Ein bevorzugtes Polyoxyalkylenol kann zum Beispiel ein Polyoxyethylol, wobei die Zahl der Oxyethyleneinheiten von 3 bis 20 ist, ein Polyoxypropylol, wobei die Zahl der Oxypropyleneinheiten von 3 bis 20 ist, ein Polyoxybutylol, wobei die Zahl der Oxybutylengruppen von 3 bis 20 ist, (Oxypropyleneoxyethoxy)diol, wobei die Zahl der Oxyalkyleneinheiten von 3 bis 20 ist oder ein Poly(oxypropyleneoxybutylen)diol sein, wobei die Zahl der Oxyalkyleneinheiten von 3 bis 20 ist.

**[0040]** Das Polyesterdiol kann zum Beispiel ein Polyesterdiol sein, das mindestens zwei, vorzugsweise von 2 bis 50 Estereinheiten aufweist, die durch Kondensation unter Wasserabspaltung einer zweibasischen Säure und eines Alkandiols gebildet werden, oder die durch Ringöffnung eines cyclischen Esters gebildet werden. Die Estereinheiten in dem Polyesterdiol können von mehr als von einer Art sein. Zum Beispiel kann das Polyesterdiol Einheiten aufweisen, die durch Kondensation unter Wasserabspaltung von mehreren als von einer Art an zweibasischen Säuren und von mehreren als von einer Art Alkandiolen gebildet werden, oder es kann

Estereinheiten aufweisen, die durch Ringöffnung von mehreren als einer Art von cyclischen Estern gebildet werden. Ein bevorzugtes Polyesterdiol ist ein Polyesterdiol, das mindestens zwei Estereinheiten aufweist, die durch Ringöffnung eines cyclischen Esters, wie zum Beispiel  $\epsilon$ -Caprolacton gebildet werden.

**[0041]** Spezielle Beispiele des (Meth)acrylmonoesters eines Polyols als das Monomer (c) umfassen, zum Beispiel die folgenden Verbindungen.

**[0042]** 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 6-Hydroxyhexyl(meth)acrylat, Diethylenglycolmono(meth)acrylat, Dipropylenglycolmono(meth)acrylat und 3-Chlor-2-hydroxypropyl(meth)acrylat.

**[0043]** Ein Mono(meth)acrylat eines Polyoxyalkylenediols mit 3 bis 12 Oxyalkyleneinheiten, das durch Addition eines cyclischen Ethers, wie zum Beispiel Ethylenoxid, Propylenoxid, Tetrahydrofuran oder einer Mischung davon zu einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat, wie zum Beispiel das vorstehend erwähnte 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, erhältlich ist. Ein Mono(meth)acrylat von Polyoxyethylendiol, ein Mono(meth)acrylat von Polyoxypropylenediol, ein Mono(meth)acrylat von Poly(oxypropyleneoxyethylen)diol, ein Mono(meth)acrylat von Poly(oxyethylenoxybutylen)diol, wobei die Zahl der Oxyalkyleneinheiten von 3 bis 12 ist.

**[0044]** Ein Mono(meth)acrylat eines Polyesterdiols mit 2 bis 50 Estereinheiten, das durch Addition unter Ringöffnung von  $\epsilon$ -Caprolacton an ein Hydroxyalkyl(meth)acrylat, wie zum Beispiel das vorstehend erwähnte 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, erhältlich ist, wie zum Beispiel ein Mono(meth)acrylat eines Poly( $\epsilon$ -caprolactons), wobei die Zahl der Estereinheiten von 2 bis 50 ist.

**[0045]** Das Copolymer in der vorliegenden Erfindung kann zusätzlich zu den vorstehend erwähnten Polymereinheiten (a), (b) und (c) Polymereinheiten (d) enthalten. Die Polymereinheiten (d) sind nicht eingeschränkt, solange das entsprechende Monomer (d) mit den Monomeren (a) bis (c) polymerisierbar ist. Falls jedoch die Polymereinheiten (d) die Eigenart aufweisen, die Glasübergangstemperatur des Copolymers zu erhöhen, ist es erforderlich, dass ihre Menge klein ist, selbst wenn sie in dem Copolymer vorhanden sind. Ein Monomer für solche Polymereinheiten kann zum Beispiel ein Alkyl(meth)acrylat sein, wobei die Zahl der Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe groß ist, wie vorstehend erwähnt ist, oder ein Vinylhalogenid, wie zum Beispiel Vinylchlorid sein.

**[0046]** Die Polymereinheiten (d) können eine funktionelle Gruppe, wie zum Beispiel eine Hydroxylgruppe, eine Epoxygruppe oder eine Aminogruppe enthalten. Sind die Polymereinheiten (d), die solche funktionellen Gruppen aufweisen, in dem Copolymer vorhanden, so wird die Adhäsion des Copolymers an das Substrat auf dieselbe Weise verbessert, wie im Falle der vorstehend erwähnten Polymereinheiten (c). Die Polymereinheiten (d) enthalten jedoch keine funktionelle Gruppe, die für deren Funktion unter Erhitzen sorgt.

**[0047]** Das Polymer (d) umfaßt zum Beispiel die folgenden Verbindungen.

**[0048]** Ein Vinylcarboxylat, wie zum Beispiel Vinylacetat, ein (Meth)acrylamid, wie zum Beispiel (Meth)acrylamid, N-Methylol(meth)acrylamid oder Diaceton(meth)acrylamid, ein eine Epoxygruppe enthaltendes (Meth)acrylat, wie zum Beispiel Glycidyl(meth)acrylat, ein Styrol, wie zum Beispiel Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol, oder ein (Meth)acrylat eines alicyclischen Alkohols oder eines Alkohols mit einem aromatischen Ring, wie zum Beispiel Cyclohexyl(meth)acrylat oder Benzyl(meth)acrylat.

**[0049]** Die Anteile der Polymereinheiten (a), (b) und (c) in dem Copolymer betragen vorzugsweise von 50 bis 98 Gewichts-% der Polymereinheiten (a), von 1 bis 49,8 Gewichts-% der Polymereinheiten (b) und von 0,1 bis 20 Gewichts-% der Polymereinheiten (c), bevorzugter von 50 bis 80 Gewichts-% der Polymereinheiten (a), von 10 bis 40 Gewichts-% der Polymereinheiten (b) und von 1 bis 15 Gewichts-% der Polymereinheiten (c), besonders bevorzugt von 60 bis 75 Gewichts-% der Polymereinheiten (a), von 15 bis 35 Gewichts-% der Polymerenheiten (b) und von 1 bis 10 Gewichts-% der Polymereinheiten (c).

**[0050]** Falls das Copolymer die Polymereinheiten (d) enthält, beträgt der Anteil der Polymereinheiten (d) in dem Copolymer vorzugsweise von 0,1 bis 20 Gewichts-%, bevorzugter von 0,5 bis 10 Gewichts-%.

**[0051]** Falls der Anteil der Polymereinheiten (a) klein ist, tendiert die Antifäulnis-Eigenschaft dazu, unzureichend zu sein. Falls der Anteil der Polymereinheiten (b) klein ist, tendiert die Glasübergangstemperatur dazu, 5°C zu überschreiten und die Filmbildende Eigenschaft bei Raumtemperatur tendiert dazu, unzureichend zu sein, und die Antifäulnis-Eigenschaft und Beständigkeit tendiert dazu, unzureichend zu sein. Falls der Anteil

der Polymereinheiten (c) klein ist, tendiert die Beständigkeit dazu, unzureichend zu sein. Daher ist es wichtig, dass die Anteile in der Zusammensetzung der jeweiligen Polymereinheiten innerhalb der vorstehend erwähnten Bereiche sind.

**[0052]** Das Molekulargewicht des Copolymers ist in der vorliegenden Erfindung nicht eingeschränkt. Es beträgt vorzugsweise von 5000 bis 500000, bevorzugter von 10000 bis 100000.

**[0053]** Die wässrige schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist eine Zusammensetzung, wobei feine Teilchen des vorstehenden Copolymers in einem wässrigen Medium in einen stabilisierten Zustand dispergiert werden. Damit die feinen Teilchen des Copolymers in dem wässrigen Medium in einen stabilisierten Zustand dispergiert werden wird bevorzugt, dass diese Zusammensetzung weiterhin ein grenzflächenaktives Mittel enthält. Dieses grenzflächenaktive Mittel kann das gleiche grenzflächenaktive Mittel sein (nachstehend manchmal ebenfalls als Emulgator bezeichnet), das zur Herstellung des Copolymers durch Emulsionspolymerisation, wie nachstehend beschrieben ist, zu verwenden ist, oder es kann davon verschieden sein. Andererseits kann zu einer, einen Emulgator enthaltenden Zusammensetzung ein grenzflächenaktives Mittel, das gleich dem Emulgator oder davon verschieden ist, von neuem zugegeben werden. Die Menge des grenzflächenaktiven Mittels, einschließlich des Emulgators, beträgt üblicherweise von 0,1 bis 30 Gewichtsteile, vorzugsweise von 0,5 bis 20 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Copolymer. Falls die Menge des grenzflächenaktiven Mittels zu klein ist, neigt die Dispersionsstabilität des Copolymers dazu, sich zu verschlechtern. Ist sie andererseits zu groß, neigt die Antifäulnis-Eigenschaft dazu, schlechter zu werden und, wenn ein gefärbter Stoff oder dergleichen damit behandelt wird, kommt es voraussichtlich zu einem Verblassen der Farben. Dementsprechend ist es ratsam, die Menge des grenzflächenaktiven Mittels innerhalb des vorstehend erwähnten Bereichs auszuwählen.

**[0054]** Die durchschnittliche Teilchengröße der feinen Teilchen des Copolymers beträgt von 0,001 bis 5 µm, vorzugsweise von 0,01 bis 1 µm. Falls die mittlere Teilchengröße zu klein ist, ist eine große Menge des grenzflächenaktiven Mittels erforderlich, um eine stabile Dispersion zu erhalten und es ist wahrscheinlich, dass die vorstehend erwähnten Probleme auftreten. Falls die mittlere Teilchengröße zu groß ist, tendiert die Dispersionsstabilität dazu, gering zu sein. Die durchschnittliche Teilchengröße kann durch eine dynamische Lichtstreuungsvorrichtung oder ein Elektronenmikroskop gemessen werden.

**[0055]** Das wässrige Medium kann ein Medium sein, das ausschließlich aus Wasser besteht und im wesentlichen kein Lösungsmittel enthält, oder ein gemischtes Lösungsmittel sein, umfassend Wasser und eine wasserlösliche Menge eines wasserlöslichen organischen Lösungsmittels. Die Menge des wasserlöslichen organischen Lösungsmittels beträgt nicht mehr als die Löslichkeit in Wasser und beträgt vorzugsweise höchstens 20 Gewichts-%, bezüglich der Mischung mit Wasser. Die wässrige schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann eine konzentrierte Flüssigkeit sein, die eine hohe Konzentration des Copolymers aufweist, und für den Fall, wenn ein Substrat behandelt werden soll, wird vor Verwendung die Zusammensetzung mit einem wässrigen Medium verdünnt. In Form der konzentrierten Flüssigkeit kann die Menge des wasserlöslichen organischen Lösungsmittels in dem wässrigen Medium eine relativ hohe Konzentration aufweisen, jedoch beträgt die Menge des wasserlöslichen organischen Lösungsmittels zu der Zeit der eigentlichen Behandlung höchstens 10 Gewichts-%, bevorzugter höchstens 5 Gewichts-%, bezüglich der Mischung mit Wasser.

**[0056]** Das wasserlösliche organische Lösungsmittel ist vorzugsweise ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel vom Glycoltyp, Estertyp, Ketontyp oder Ethernyp. Sein Siedepunkt beträgt vorzugsweise 50 bis 250°C, bevorzugter 80 bis 200°C.

**[0057]** Das wasserlösliche organische Lösungsmittel kann zum Beispiel die folgenden Lösungsmittel sein.

**[0058]** Aceton, Ethylenglycolmonoethyletheracetat, Ethylenglycolmonoethylether, Ethylenglycolmonomethyl-ether, Ethylenglycolmonobutylether, Propylenglycolmonomethyl-ether, Propylenglycolmonomethyl-etheracetat, Dipropylenglycolmonomethyl-ether, Tripropylenglycolmonomethyl-ether, Propylenglycolbutylether, Ethyl-3-ethoxypropionat, 3-Methoxy-3-methyl-1-butanol, 2-tert-Butoxyethanol, Isopropylalkohol, Butanol, Isobutylalkohol, Ethanol, Ethylenglycol, Propylenglycol, Dipropylenglycol oder Tripropylenglycol.

**[0059]** Die Konzentration des Copolymers in der wässrigen schmutzabweisenden bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist nicht beschränkt. Üblicherweise beträgt in einer Zusammensetzung, die zur Behandlung eines Substrats verwendet wird, die Konzentration des Copolymers vorzugsweise höchstens 10 Gewichts-%, bevorzugter höchstens 5 Gewichts-%. Die untere Grenze kann abhängig vom

Zweck variieren, jedoch beträgt sie üblicherweise ungefähr 0,01 Gewichts-%. Daher ist die Konzentration des Copolymers in der für die Behandlung eines Substrats zu verwendenden Zusammensetzung niedrig. Jedoch kann die Konzentration in der Zusammensetzung, so wie sie hergestellt ist oder in Form eines kommerziellen Produkts hergestellt wird, hoch sein. Eine derartige Zusammensetzung, die eine hohe Konzentration des Copolymers enthält, wird zum Beispiel mit Wasser verdünnt, wenn sie so praktisch verwendet werden kann. Die obere Grenze der Konzentration des Copolymers in einer solchen Zusammensetzung, die eine hohe Copolymerkonzentration enthält, kann in der Höhe von 50 Gewichts-% sein. Üblicherweise beträgt sie jedoch vorzugsweise höchstens 40 Gewichts-%.

**[0060]** Das Verfahren zur Herstellung der wässrigen schmutzabweisenden bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist nicht eingeschränkt. Das in der vorliegenden Erfindung zu verwendende Copolymer wird üblicherweise durch ein Verfahren, wie zum Beispiel Emulsionspolymerisation, Lösungspolymerisation oder Suspensionspolymerisation hergestellt. Durch die Emulsionspolymerisation kann eine Zusammensetzung erhalten werden, die im wesentlichen die gleiche wie die wässrige schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist. Durch Copolymerisieren von wenigstens drei Monomeren, die die vorstehend erwähnten Monomere (a), (b) und (c) umfassen, und wobei die Glasübergangstemperatur eines erhältlichen Copolymers höchstens 5°C beträgt, kann nämlich in dem vorstehend erwähnten wässrigen Medium in Gegenwart eines Emulgators eine wässrige Zusammensetzung mit feinen Teilchen des Copolymers, das in dem wässrigen Medium in einem stabilisierten Zustand dispergiert ist, erhalten werden. Im Falle der Lösungspolymerisation kann die erhaltene Copolymerlösung in einem wässrigen Medium dispergiert sein und das Polymerisationsmedium kann entfernt werden, um eine wässrige Zusammensetzung zu erhalten. Im Falle der Suspensionspolymerisation wird das erhaltene Copolymer in einem Lösungsmittel gelöst und die Lösung wird in einem wässrigen Medium dispergiert, gefolgt von dem Entfernen des Lösungsmittels, um eine wässrige Zusammensetzung zu erhalten. Ein bevorzugtes Verfahren ist ein Verfahren, wobei das Copolymer durch Emulsionspolymerisation hergestellt wird und durch Verwenden des Copolymers wird die wässrige schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung hergestellt. Nun wird die Emulsionspolymerisation beschrieben.

**[0061]** Als Emulsionspolymerisationsverfahren wird ein Verfahren bevorzugt, in dem die vorstehend erwähnten Monomere in Gegenwart eines Emulgators, eines Polymerisationsinitiators und eines Polymerisationsmediums polymerisiert werden. Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, in dem die Monomere, ein Emulgator und ein Polymerisationsmedium zum Emulgieren der Monomere in dem Polymerisationsmedium gemischt werden, dann ein Polymerisationsinitiator dazugegeben wird, gefolgt von Erhitzen und Rühren für die Polymerisation. Für ein Emulgierungsverfahren ist es ratsam, ein Verfahren anzuwenden, das in der Lage ist, dem emulgierten Produkt einen hohen Grad an Dispersionsstabilität zu verleihen, beispielsweise durch einen Homomischer oder einen Hochdruckhomogenisator. Durch Verbessern der Dispersion der Monomere ist es möglich, die Copolymerausbeute zu verbessern.

**[0062]** Das Polymerisationsmedium ist vorzugsweise ein wässriges Medium, wie es vorstehend beschrieben ist. In diesem Falle wird im Hinblick auf die Polymerisierbarkeit oder Dispersionsstabilität der feinen Teilchen des resultierenden Copolymers bevorzugt, ein wässriges Medium zu verwenden, das einen relativ hohen Gehalt eines wasserlöslichen organischen Lösungsmittels aufweist. Es ist ebenfalls möglich, ein wässriges Medium zu verwenden, das ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel in einer Menge enthält, die größer als die vorstehend erwähnte Menge ist. Weiterhin ist es möglich ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel zu verwenden, das einen niedrigen Siedepunkt aufweist, und das wasserlösliche organische Lösungsmittel nach der Polymerisation zu entfernen. Die Menge des wasserlöslichen organischen Lösungsmittel in dem als Polymerisationsmedium zu verwendenden wässrigen Medium beträgt vorzugsweise von 1 bis 30 Gewichts-%, bevorzugter von 5 bis 20 Gewichts-%.

**[0063]** Es gibt keine spezielle Einschränkung für den Emulgator und es kann ein grenzflächenaktives Mittel vom nicht-ionischen Typ, kationischen Typ, anionischen Typ oder amphoteren Typ verwendet werden. Ein kationischer Emulgator wird bevorzugt. Es wird besonders bevorzugt kationische und nicht-ionische Emulgatoren in Kombination zu verwenden. Die Menge des Emulgators beträgt vorzugsweise von 0,5 bis 30 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile der Monomere und besonders bevorzugt beträgt die Menge des Emulgators von 1 bis 15 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile der Monomere, im Hinblick auf die für die vorstehend erwähnte wässrige schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung erforderliche Leistungsfähigkeit.

**[0064]** Nachstehend werden nun spezielle Beispiele für den Emulgator angegeben, jedoch sind verwendbare Emulgatoren nicht darauf beschränkt. In den folgenden Beispielen für den Emulgator kann die Alkylgruppen-einheit, wie zum Beispiel eine Octadecylgruppe, gegen eine Alkenylgruppeneinheit, wie zum Beispiel eine

Oleylgruppe ersetzt werden.

**[0065]** Der nicht-ionische Emulgator kann zum Beispiel ein Alkylphenylpolyoxyethylen, ein Alkylpolyoxyethylen, ein Alkylpolyoxyalkylenpolyoxyethylen, ein Fettsäureester, ein Alkylaminpolyoxyethylen, ein Alkylamidpolyoxyethylen, ein Alkylaminpoly(oxyethylenoxypropyl) oder ein Alkylaminoxid sein.

**[0066]** Das Alkylphenylpolyoxyethylen kann zum Beispiel Nonylphenylpolyoxyethylen oder Octylphenylpolyoxyethylen sein.

**[0067]** Das Alkylpolyoxyethylen kann eines sein, in dem die Alkylgruppe eine gesättigte aliphatische C<sub>4-26</sub>-Gruppe ist, die linear oder verzweigt sein kann. Spezielle Beispiele einer derartigen Alkylgruppe umfassen eine Octylgruppe, eine Dodecylgruppe, eine Tetradecylgruppe, eine Hexadecylgruppe, eine Octadecylgruppe, eine Behenylgruppe und eine sekundäre Alkylgruppe.

**[0068]** Das Alkylpolyoxyalkylenpolyoxyethylen kann zum Beispiel ein Alkylpolyoxypropylenpolyoxyethylen oder ein Alkylpolyoxybutylenpolyoxyethylen sein, wobei die Alkyleinheit eine gesättigte aliphatische C<sub>4-26</sub>-Gruppe sein kann, die linear oder verzweigt sein kann. Spezielle Beispiele einer derartigen Alkyleinheit umfassen eine Octylgruppe, eine Dodecylgruppe, eine Tetradecylgruppe, eine Hexadecylgruppe, eine Octadecylgruppe, eine Behenylgruppe und eine sekundäre Alkylgruppe.

**[0069]** Der kationische Emulgator kann zum Beispiel ein Aminsalz, ein quartäres Ammoniumsalz, ein Oxyethylen additionsartiges Ammoniumhydrochlorid sein. Besonders können zum Beispiel ein Trimethylalkylammoniumhydroxid, ein Dimethylalkylammoniumhydroxid, ein Monoalkylaminacetat oder ein Alkylmethyldipolyoxyethylenammoniumhydrochlorid erwähnt werden. Die Alkylgruppe kann zum Beispiel eine gesättigte aliphatische C<sub>4-26</sub>-Gruppe sein, wie zum Beispiel eine Octylgruppe, eine Dodecylgruppe, eine Tetradecylgruppe, eine Hexadecylgruppe, eine Octadecylgruppe, eine Behenylgruppe, oder eine sekundäre Alkylgruppe.

**[0070]** Das anionische grenzflächenaktive Mittel kann zum Beispiel ein Fettsäuresalz, ein  $\alpha$ -Olefinsulfonat, ein Alkylbenzolsulfonat oder dessen Salz, ein Alkylsulfat, ein Alkylethersulfat, ein Alkylphenylethersulfatester, ein Methyltaurinsalz oder ein Alkylsulfosuccinat sein.

**[0071]** Der amphotere Emulgator kann zum Beispiel Alanine, Imidazoliniumbetaine, Amidbetaine oder Betainacetat sein. Besonders können zum Beispiel Dodecylbetain, Octadecylbetain, Dodecylcarboxymethylhydroxyethylimidazoliniumbetain, Dodecyldimethylaminoacetabetain oder ein Fettsäureamidpropyldimethylaminoacetabetain erwähnt werden.

**[0072]** Der Polymerisationsinitiator ist vorzugsweise wasserlöslich oder öllöslich. Besonders bevorzugt ist ein wasserlöslicher Polymerisationsinitiator. Es kann ein allgemein verwendeter Initiator, zum Beispiel ein Azo-, Peroxid- oder Redoxinitiator in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur verwendet werden. Besonders bevorzugt ist ein Salz einer Azoverbindung.

**[0073]** Die Polymerisationstemperatur ist nicht eingeschränkt, jedoch beträgt sie vorzugsweise von 20 bis 155°C.

**[0074]** Weiterhin kann zum Zwecke der Steuerung des Molekulargewichts des Copolymers, die Polymerisation mittels eines Kettenübertragungsreagens ausgeführt werden. Als Kettenübertragungsreagens wird eine aromatische Verbindung oder ein Mercaptan bevorzugt. Besonders bevorzugt ist ein Alkylmercaptan. Speziell können zum Beispiel n-Octylmercaptan, n-Dodecylmercaptan, 2,4,6-Trimethyl-2-nonanthiol oder n-Octadecylmercaptan erwähnt werden. Weiterhin wird ebenfalls  $\alpha$ -Methylstyrol dimer bevorzugt.

**[0075]** Die durch die vorstehend erwähnte Emulsionspolymerisation erhaltene Zusammensetzung kann selbst als die wässrige schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Andernfalls kann eine Reinigung, wie zum Beispiel eine Entfernung nicht umgesetzter Monomere ausgeführt werden. Weiterhin kann die Zusammensetzung durch Zugeben eines grenzflächenaktiven Mittels oder durch Verdünnen mit Wasser oder einem wässrigen Medium, wie vorstehend erwähnt, angepasst werden. Üblicherweise weist die durch Emulsionspolymerisation erhaltene Zusammensetzung eine hohe Copolymerkonzentration auf und eine Verdünnung wird ausgeführt. Die verdünnte Zusammensetzung kann die vorstehend erwähnte konzentrierte Flüssigkeit oder eine Zusammensetzung sein, die eine geringe Konzentration des Copolymers aufweist, um für die Endanwendung (zur Behandlung eines Substrats) verwendet zu werden. Selbst wenn eine wässrige Medium, das eine große Menge eines wasserlöslichen organischen Lösungs-

mittels enthält, als Polymerisationsmedium verwendet wird, ist es möglich, die Menge des wasserlöslichen organischen Lösungsmittels in der schmutzabweisenden bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung, die für die Endanwendung verwendet werden soll, durch Verdünnen mit Wasser zu verringern.

**[0076]** Die wässrige schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Komponenten weitere Komponenten enthalten. Als derartige zusätzliche Komponenten können zum Beispiel andere Antifäulnismittel, ein wasserabweisendes Mittel, ein ölabweisendes Mittel, ein Vernetzungsmittel, ein Insektizid, ein Flammschutzmittel, ein antistatisches Mittel oder ein knitterfest machendes Mittel erwähnt werden.

**[0077]** Die wässrige schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann auf ein Substrat durch ein herkömmliches Verfahren, in Abhängigkeit von der Art des Substrats aufgebracht werden. Zum Beispiel kann ein Verfahren verwendet werden, bei dem sie auf die Oberfläche eines Substrats durch ein Beschichtungsverfahren, wie zum Beispiel Tauchbeschichtung oder Sprühen, gefolgt von Trocknen, aufgebracht wird. Das Trocknen kann bei Raumtemperatur ausgeführt werden und eine ausreichende Antifäulnis-Eigenschaft und Beständigkeit kann durch Trocknen bei Raumtemperatur erhalten werden. Eine ausreichende Antifäulnis-Eigenschaft und Beständigkeit kann jedoch ebenfalls durch Trocknen unter Erhitzen erhalten werden. Für den Fall des Trocknens bei Raumtemperatur tendiert die Zeit des Trocknens im Vergleich mit dem Trocknen unter Erhitzen dazu, lang zu sein, jedoch kann eine ausreichende Leistungsfähigkeit durch Trocknen bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden, insbesondere innerhalb von 12 Stunden erhalten werden. Die Dicke des Beschichtungsfilms des Copolymers, das auf der Substratoberfläche durch die wässrige schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung gebildet wurde, beträgt üblicherweise von 0,05 bis 0,5 µm und eine ausreichende Leistungsfähigkeit kann mit dieser Dicke erhalten werden. Als Substrat, das mit der schmutzabweisenden bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung behandelt werden soll, kann ein Fasererzeugnis, das zum Beispiel aus natürlichen Fasern, synthetischen Fasern oder davon gemischten Fasern hergestellt ist, erwähnt werden. Speziell kann zum Beispiel Kleidung, ein Teppich oder ein Innenraumerzeugnis erwähnt werden. Weiterhin kann die schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung ebenfalls auf einen Gegenstand angewandt werden, der aus einem Material wie Metall, Glas oder Harz hergestellt ist und ein anderer als das Fasererzeugnis ist.

**[0078]** Die vorliegende Erfindung wird nun in weiteren Einzelheiten unter Bezugnahme auf die Beispiele beschrieben. Es versteht sich jedoch von selbst, dass die vorliegende Erfindung auf keine Weise durch derartige spezielle Beispiele eingeschränkt ist.

**[0079]** Beispiele 1 bis 7 und 10 sind Arbeitsbeispiele der vorliegenden Erfindung und Beispiele 8 und 9 sind Vergleichsbeispiele. Weiterhin sind die in diesen Beispielen verwendeten Verbindungen folgende.

FA:	$C_mF_{2m+1}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ (m ist 6, 8, 10, 12, 14 oder 16, wobei der Durchschnitt 9 ist),
EHA:	2-Ethylhexylacrylat,
BuA:	n-Butylacrylat,
DEA:	Decylacrylat,
HYA:	Hexylacrylat,
StA:	Octadecylacrylat,
HEA:	2-Hydroxyethylacrylat,
HEMA:	2-Hydroxyethylmethacrylat,
PPMA:	Polyoxypropylendiolmonomethacrylat, das durch Addition von 9 mol Propylenoxid an 1 mol 2-Hydroxyethylmethacrylat erhalten wird.
PEMA:	Polyoxyethylendiolmonomethacrylat, das durch Addition von 9 mol Ethylenoxid an 1 mol 2-Hydroxyethylmethacrylat erhalten wird.
CHM:	3-Chlor-2-hydroxypropylmethacrylat,
MAM:	N-Methylolacrylamid,
GMA:	Glycidylmethacrylat
PCA:	10 mol $\epsilon$ -Caprolactonaddukt von 4-Hydroxybutylacrylat [ $CH_2=CHCOO(CH_2)_4O(CO(CH_2)_5O)_{10}H$ ],
NP:	Nonylphenylpolyoxyethylen,
AA:	langkettiges Alkyltrimethylammoniumchlorid (wobei Kohlenstoffzahl der langkettigen Alkylgruppe von 16 bis 18 ist).

## BEISPIEL 1

**[0080]** Ein 1 l Glasbehälter wurde mit 140 g (70 Teile) FA, 56 g (28 Teile) EHA, 4 g (2 Teile) HEA, 0,6 g n-Decylmercaptan, 14 g NP als Emulgator und 2 g AA, 292 g Wasser und 32 g Propylenglycol gefüllt und vorbereitend durch einen Homogenisator dispergiert, und dann mit 200 kg/cm<sup>2</sup> mittels eines Hochdruckhomogenisators (Emulgierungsvorrichtung, hergestellt von Gouline company) emulgiert, um eine Emulsion zu erhalten.

**[0081]** Diese Emulsion wurde in einen 1 l Edelstahlautoklaven gefüllt, der dann mit Stickstoff gespült wurde. Dann wurde dazu 0,6 g „VA-061“ (Disulfat als Azo-Polymerisationinitiator, hergestellt von Wako Jyunyaku K. K.) gegeben und nach Erhöhen der Temperatur auf 55°C wurde die Mischung während 15 Stunden polymerisiert, um 520 g einer Copolymerdispersion zu erhalten, die 37,0 Gewichts-% eines Copolymers (Feststoffgehalt) mit einer mittleren Teilchengröße von 0,10 µm enthielt. Die Messung der mittleren Teilchengröße wurde durch ein Lasersystem-Lichtstreuungsverfahren mittels einer dynamischen Lichtstreuungsvorrichtung (hergestellt von Otsuka Denshi K. K.) ausgeführt.

**[0082]** Zu der Copolymerdispersion wurde zum Anpassen der Konzentration des Feststoffgehalts auf 20 Gewichts-% Wasser gegeben, um eine Latexstammlösung zu erhalten. Zu 12 g dieser Stammlösung wurde weiterhin 288 g Wasser gegeben, um eine Latexbehandlungsflüssigkeit zur Bewertung zu erhalten.

**[0083]** Als Teststoff wurde ein gemischter Polyester/Baumwoll-Stoff (Gewichtsverhältnis; 65/35) hergestellt und er wurde in die Latexbehandlungsflüssigkeit getaucht und dann zwischen einem Paar Gummiwalzen bis zu einer Feuchtigkeitsaufnahme von 70 Gewichts-% ausgedrückt. Dann wurde er bei Raumtemperatur während 24 Stunden getrocknet. Der erhaltene Teststoff wurde durch die folgenden Verfahren bewertet.

## Bewertung der Wasserabweisung

**[0084]** Eine wässrige Isopropylalkohol (IPA)-Lösung, wie in Tabelle 1 gezeigt ist, wurde auf den Teststoff gegeben und die Wasserabweisung wurde entsprechend der AATCC-TM118-1966 bewertet und durch den Grad der Wasserabweisung dargestellt, wie in Tabelle 1 gezeigt ist. Das Symbol + (–) für den Grad der Wasserabweisung zeigt an, dass die fragliche Leistungsfähigkeit etwas besser (schlecht) ist.

Tabelle 1

Grad der Wasserabweisung	Testflüssigkeit (Gewichts-%)
12	IPA
11	IPA 90/Wasser 10
10	IPA 80/Wasser 20
9	IPA 70/Wasser 30
8	IPA 60/Wasser 40
7	IPA 50/Wasser 50
6	IPA 40/Wasser 60
5	IPA 30/Wasser 70
4	IPA 20/Wasser 80
3	IPA 10/Wasser 90
2	IPA 5/Wasser 95
1	IPA 2/Wasser 98
0	Weniger als 1

## Bewertung der Ölabweisung

**[0085]** Entsprechend der AATCC-TM118-1966 wurde wenige Tropfen (Durchmesser: 4 mm) einer Testflüssigkeit, wie in Tabelle 2 gezeigt ist, auf zwei Teile des Teststoffes gegeben und die Ölabweisung wurde durch das Eindringen der Testflüssigkeit nach 30 Sekunden bewertet und durch den Grad der Ölabweisung dargestellt, wie in Tabelle 2 gekennzeichnet ist. Das Symbol + (-) für den Grad der Ölabweisung zeigt an, dass die fragliche Leistungsfähigkeit etwas besser (schlecht) ist.

Tabelle 2

Grad der Ölabweisung	Testflüssigkeit	Oberflächenspannung (dyn/cm) bei 25 °C
8	n-Heptan	20,0
7	n-Octan	21,8
6	n-Decan	23,5
5	n-Dodecan	25,0
4	n-Tetradecan	26,7
3	n-Hexadecan	27,3
2	65 Teile Nujol/ 35 Teile Hexadecan	29,6
1	Nujol	31,2
0	Weniger als 1	---

## Test auf Waschbeständigkeit

**[0086]** Der Test auf Waschbeständigkeit (bezeichnet als HL20) an einem Teststoff wurde derart ausgeführt, dass das Waschen durch ein Waschverfahren gemäß der JIS L0217, getrennte Tabelle 103, 20 mal wiederholt wurde und nach Trocknen in Luft wurden die vorstehend erwähnten Bewertungen der Wasserabweisung und Ölabweisung ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

## BEISPIELE 2 bis 10

**[0087]** Unter Verwendung der in Tabelle 3 gekennzeichneten Monomere wurde die Copolymerisation auf dieselbe Weise ausgeführt wie in Beispiel 1, um eine Dispersion eines Copolymers zu erhalten. Die Eigenschaften des Copolymers in der Dispersion sind in Tabelle 3 gezeigt. Unter Verwendung der Dispersion des Copolymers wurde eine Latexbehandlungsflüssigkeit hergestellt und die Bewertungstests wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 3

Beispiel Nr.	Zusammensetzung der Monomere (Gewichts-%)	Feststoffgehalt (%)	Mittlere Teilchengröße (µm)	Glasübergangstemperatur (°C)
1	FA/EHA/HEA = 70/28/2	37,0	0,10	-5
2	FA/EHA/MAM/HEMA = 65/25/8/2	36,8	0,11	0
3	FA/EHA/PPMA/GMA = 65/25/8/2	37,2	0,11	-5
4	FA/BuA/PEMA = 73/19/8	37,2	0,12	0
5	FA/DEA/HEMA = 65/30/5	37,0	0,10	0
6	FA/HYA/PPMA = 60/35/5	37,2	0,11	0
7	FA/BuA/CHM = 71/24/5	36,9	0,11	-10
8	FA/EHA = 70/30	36,9	0,11	-15
9	FA/StA/CHM = 71/24/5	36,9	0,11	45
10	FA/EHA/PCA = 70/28/2	36,8	0,13	-10

Tabelle 4

Beispiel Nr.	Wasserabweisung		Ölabweisung	
	Vor dem Waschen	HL20	Vor dem Waschen	HL20
1	10	9	6	5
2	9	8	6-	5
3	10	9	6	5
4	10-	9	6	5-
5	10	9	6	5
6	10	9	6	5
7	10	9	6	5
8	6	1	3+	0
9	0	0	0	0
10	10	9	6	5

**[0088]** Die schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung weist hohe Grade der Wasserabweisung und Ölabweisung auf, und nach vielfältigem Wiederholen des Waschens ist die Abnahme in den Graden auf der Höhe von einem Grad, was somit auf eine gute Beständigkeit hinweist.

**[0089]** Die schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann bei Raumtemperatur getrocknet werden und stellt eine gute Antifäulnis-Eigenschaft nach dem Trocknen bei Raumtemperatur zur Verfügung, wobei die Beständigkeit der Antifäulnis-Eigenschaft bemerkenswert gut ist. Weiterhin ist sie in Wasser dispergierbar und somit frei von Problemen, wie zum Beispiel Zerstörung der Ozonschicht, schlechter Geruch, Entzündbarkeit oder Notwendigkeit für eine Entsorgungsbehandlung eines Lösungsmittels.

#### Patentansprüche

1. Wässrige, schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung, umfassend feine Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 0,001 bis 5 µm eines Copolymers, welches die folgenden Polymereinheiten (a), (b) und (c) umfaßt und welches eine Glasübergangstemperatur von höchstens 5°C aufweist, und ein wässriges Medium, in welchem die feinen Teilchen dispergiert sind:

(a) Polymereinheiten eines (Meth)acrylats mit einer Polyfluoralkylgruppe,  
 (b) Polymereinheiten eines Alkylacrylats, wobei die Kohlenstoffzahl der Alkylgruppe von 2 bis 12 ist, und  
 (c) Polymereinheiten eines (Meth)acrylmonoesters eines Polyols.

2. Wässrige, schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Copolymer von 50 bis 98 Gew.-% der Polymereinheiten (a), von 1 bis 49,8 Gew.-% der Polymereinheiten (b) und von 0,1 bis 20 Gew.-% der Polymereinheiten (c) umfaßt.

3. Wässrige, schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Copolymer die Polymereinheiten (a), (b) und (c) und Polymereinheiten (d), welche unterschiedlich von jeder der Polymereinheiten (a), (b) und (c) sind, umfaßt.

4. Wässrige, schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei das Copolymer von 50 bis 98 Gew.-% der Polymereinheiten (a), von 1 bis 49,8 Gew.-% der Polymereinheiten (b), von 0,1 bis 20 Gew.-% der Polymereinheiten (c) und von 0,1 bis 20 Gew.-% der Polymereinheiten (d) umfaßt.

5. Wässrige, schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, wobei

die Polymereinheiten (c) Polymereinheiten eines (Meth)acrylmonoesters eines Diols, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Alkandiol, einem Bis(hydroxyalkyl)ether und einem Polyoxyalkylenol, sind.

6. Wässrige, schmutzabweisende bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, welche weiter einen Emulgator enthält.

7. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen, schmutzabweisenden bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung, umfassend das Copolymerisieren von mindestens drei Monomeren, welche die folgenden Monomere (a), (b) und (c) als wesentliche Komponenten umfassen und wobei die Glasübergangstemperatur eines erhältlichen Copolymers höchstens 5°C ist, in einem wässrigen Medium in der Gegenwart eines Emulgators:

(a) ein (Meth)acrylat mit einer Polyfluoralkylgruppe,  
(b) ein Alkylacrylat, wobei die Kohlenstoffzahl der Alkylgruppe von 2 bis 12 ist, und  
(c) ein (Meth)acrylmonoester eines Polyols,  
wobei feine Teilchen des Copolymers mit einer mittleren Teilchengröße von 0,001 bis 5 µm in dem wässrigen Medium dispergiert sind.

8. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen, schmutzabweisenden bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung nach Anspruch 7, welche das Verdünnen einer dadurch erhaltenen Dispersion umfaßt.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei mindestens vier Monomere, umfassend die Monomere (a), (b) und (c) und ein Monomer (d), welches unterschiedlich von jedem der Monomere (a), (b) und (c) ist, copolymerisiert werden.

10. Schmutzabweisendes bzw. Antifäulnis-Verfahren, welches das Aufbringen der wässrigen, schmutzabweisenden bzw. Antifäulnis-Zusammensetzung, wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert, auf ein Substrat, gefolgt von dem Trocknen bei Raumtemperatur, umfaßt.

11. Produkt, behandelt durch das in Anspruch 10 definierte Verfahren.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen