



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 18 557 T2** 2004.08.05

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 889 157 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 18 557.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 111 993.6**

(96) Europäischer Anmeldetag: **29.06.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.01.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **01.10.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **05.08.2004**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **D06M 15/263**

**D06M 15/277, C08F 220/24**

(30) Unionspriorität:

**17472897      30.06.1997      JP**

**1976098      30.01.1998      JP**

**8704798      31.03.1998      JP**

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

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

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB, IT, NL**

(72) Erfinder:

**Shimada, Toyomichi, Yokohama-shi, Kanagawa,  
JP; Sanekata, Akane, Yokohama-shi, Kanagawa,  
JP; Maekawa, Takashige, Yokohama-shi,  
Kanagawa, JP**

(54) Bezeichnung: **Bewuchsverhinderungszusammensetzung, Verfahren zu deren Herstellung und damit behandeltes Produkt**

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 eingelegt, 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 Bewuchsverhinderungszusammensetzung, die hervorragend in der Beständigkeit der Bewuchsverhinderungseigenschaft und der Farbbeständigkeit ist.

[0002] Es ist üblich gewesen, eine Zusammensetzung mit einer Fluoreinheit und einer hydrophilen Einheit auf Kleidung aufzubringen, welche für Bewuchs empfänglich ist, wie Arbeitskleidung. Eine solche Behandlung soll Fasern wasser- und ölabweisende Eigenschaften verleihen und eine Natur (hier nachfolgend als eine Bewuchsverhinderungseigenschaft bezeichnet) verleihen, durch welche Ablagerungen von Schmutz verhindert werden oder jeder anhaftende Schmutz leicht durch Waschen entfernt werden kann. Die folgenden Substanzen sind als eine wirksame Komponente der für eine solche Behandlung verwendeten Zusammensetzung bekannt. (In dieser Beschreibung bedeutet "R<sup>f</sup>-Gruppen" eine Polyfluoralkylgruppe und bedeutet "(Meth)acrylat" Acrylat und/oder Methacrylat, und das gleiche gilt für eine Bezeichnung wie "(Meth)acrylamid".)

[0003] (1) Ein Copolymer aus einer polymerisierbaren Verbindung mit einer R<sup>f</sup>-Gruppe, einem (Meth)acrylat mit einer Polyoxyethylengruppe und Acrylnitril (JP-A-50-20991).

[0004] (2) Eine Verbindung erhalten durch Umsetzung einer Isocyanatverbindung mit mindestens zwei funktionellen Gruppen, einer Verbindung mit sowohl einer R<sup>f</sup>-Gruppe als auch einer reaktiven Isocyanatgruppe, einer Verbindung mit sowohl einer Epoxygruppe als auch einer reaktiven Isocyanatgruppe und einer Verbindung mit sowohl einer hydrophilen Gruppe als auch einer reaktiven Isocyanatgruppe (JP-A-61-23674).

[0005] (3) Ein Copolymer aus einem (Meth)acrylat mit einer R<sup>f</sup>-Gruppe, einem Polyalkylenglykol(meth)acrylat, einem (Meth)acrylat mit einer Hydroxylgruppe und einem Alkyl(meth)acrylat oder Butadien (JP-A-3-103411).

[0006] (4) Ein Copolymer aus einem (Meth)acrylat mit einer R<sup>f</sup>-Gruppe, einem (Meth)acrylat mit einer Polyoxalkylengruppe und einem (Meth)acrylat mit einer Epoxygruppe (JP-A-4-68006).

[0007] (5) Ein Copolymer aus einem (Meth)acrylat mit einer R<sup>f</sup>-Gruppe, einem (Meth)acrylat mit einer Polyoxalkylengruppe, 3-Chlor-2-hydroxypropyl(meth)acrylat und Glycerolmono(meth)acrylat (JP-A-6-116340).

[0008] (6) Ein Copolymer aus einem (Meth)acrylat mit einer R<sup>f</sup>-Gruppe, einem (Meth)acrylat mit einer Polyoxalkylengruppe und einem (Meth)acrylat mit einer blockierten Isocyanatgruppe (JP-A-6-279687).

[0009] Die herkömmlichen Zusammensetzungen hatten alle einen Nachteil wie etwa, daß die Bewuchsverhinderungseigenschaften der behandelten Fasern dazu neigten, durch das Waschen abzunehmen. Um eine solche Abnahme der Bewuchsverhinderungseigenschaften zu verhindern, ist ein Verfahren vorgeschlagen worden, bei dem diese Zusammensetzungen in Kombination mit einem Melaminharz oder einer Verbindung mit einer blockierten Isocyanatgruppe zur Zeit der Behandlung der Fasern verwendet werden. Jedoch erleidet in einem solchen Fall das Gewebe wahrscheinlich Gelbfärbung, oder seine Textur neigt dazu, hart zu sein. Ferner enthält das Copolymer als eine wirksame Komponente eine große Menge hydrophiler Einheiten, wodurch hier der Nachteil besteht, daß die Farbbeständigkeit schlecht ist, und die Anwendung eines solchen Verfahrens ist insbesondere bei z. B. tiefgefärbten Fasermaterialien schwierig.

[0010] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Bewuchsverhinderungszusammensetzung bereitzustellen, welche in der Lage ist, eine dauerhafte Bewuchsverhinderungseigenschaft ohne ein Problem wie Gelbfärbung des Gewebes oder Härtung der Textur zu verleihen, und welche hervorragende Farbbeständigkeit bereitstellt.

[0011] Die Erfinder haben gefunden, daß ein Produkt, das mit einer Bewuchsverhinderungszusammensetzung umfassend ein bestimmtes spezifisches Copolymer behandelt wird, eine hervorragende Beständigkeit im Hinblick auf die Bewuchsverhinderungseigenschaften aufweist und zur gleichen Zeit hervorragende Farbbeständigkeit zeigt.

[0012] Die vorliegende Erfindung stellt nämlich eine Bewuchsverhinderungszusammensetzung, umfassend als eine wirksame Komponente ein Copolymer, das die folgenden Polymereinheiten (a), (b), (c) und (d) umfaßt, bereit:

- (a) Polymereinheiten eines (Meth)acrylats mit einer Polyfluoralkylgruppe,
- (b) Polymereinheiten eines (Meth)acrylats mit einer Polyoxyethylengruppe,
- (c) Polymereinheiten eines (Meth)acrylats mit einer Polyoxypropylengruppe und
- (d) Polymereinheiten eines (Meth)acrylats mit einer blockierten Isocyanatgruppe.

[0013] Die vorliegende Erfindung wird jetzt im Detail mit Bezug auf die bevorzugten Ausführungsformen beschrieben werden.

[0014] Die Polymereinheiten (a) sind Polymereinheiten eines (Meth)acrylats mit einer R<sup>f</sup>-Gruppe. Das (Meth)acrylat mit einer R<sup>f</sup>-Gruppe steht für eine Verbindung mit einer R<sup>f</sup>-Gruppe an einem Alkoholrest des (Meth)acrylats.

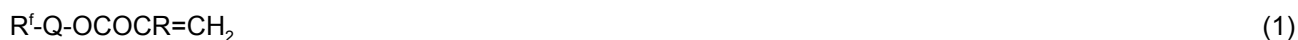
[0015] Die R<sup>f</sup>-Gruppe steht für eine Gruppe, bei der mindestens zwei Wasserstoffatome einer Alkylgruppe durch Fluoratome substituiert sind. Die Kohlenstoffzahl der R<sup>f</sup>-Gruppe ist bevorzugt von 2 bis 20, besonders bevorzugt von 6 bis 16. Ferner ist als die R<sup>f</sup>-Gruppe eine lineare oder verzweigte Gruppe bevorzugt. In dem Fall einer verzweigten Gruppe ist es bevorzugt, daß die verzweigte Einheit an einem terminalen Teil der

R<sup>f</sup>-Gruppe vorhanden ist, und sie ist eine kurze Kette mit einer Kohlenstoffzahl von etwa 1 bis 4. Die R<sup>f</sup>-Gruppe kann andere Halogenatome als Fluoratome enthalten. Als solche anderen Halogenatome sind Chloratome bevorzugt. Ferner kann ein Kohlenstoffatom der R<sup>f</sup>-Gruppe durch ein Ether-Sauerstoffatom substituiert sein.

[0016] Die Zahl der Fluoratome in der R<sup>f</sup>-Gruppe beträgt bevorzugt mindestens 60%, besonders bevorzugt mindestens 80%, dargestellt durch [(die Zahl der Fluoratome in der R<sup>f</sup>-Gruppe)/(die Zahl der Wasserstoffatome, die in einer Alkylgruppe mit der gleichen Kohlenstoffzahl wie die R<sup>f</sup>-Gruppe enthalten sind)]  $\wedge$  100 (%). Ferner ist die R<sup>f</sup>-Gruppe bevorzugt eine Gruppe, bei der alle Wasserstoffatome einer Alkylgruppe durch Fluoratome substituiert sind (d. h. eine Perfluoralkylgruppe) oder eine Gruppe, die eine Perfluoralkylgruppe an ihrem terminalen Teil aufweist.

[0017] Die Kohlenstoffzahl der Perfluoralkylgruppe beträgt bevorzugt von 2 bis 20, besonders bevorzugt von 6 bis 16. Falls die Kohlenstoffzahl weniger als 6 beträgt, neigt die wasserabweisende Eigenschaft und die öl-abweisende Eigenschaft der Bewuchsverhinderungszusammensetzung dazu abzunehmen. Auf der anderen Seite neigt das Copolymer, falls sie 16 überschreitet, dazu, bei Raumtemperatur fest zu sein, und neigt dazu, leicht zu sublimieren, wodurch die Handhabung dazu neigt, schwierig zu sein.

[0018] Das (Meth)acrylat mit einer R<sup>f</sup>-Gruppe ist bevorzugt eine Verbindung dargestellt durch die folgende Formel 1. In der Formel 1 stellt R<sup>f</sup> eine R<sup>f</sup>-Gruppe dar, stellt Q eine zweiwertige organische Gruppe dar und ist R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe. Als die R<sup>f</sup>-Gruppe sind solche, die in den folgenden spezifischen Beispielen und den Beispielen offenbart sind, bevorzugt.

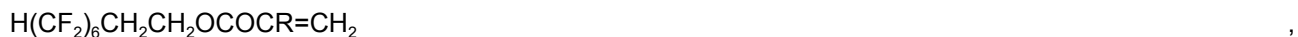
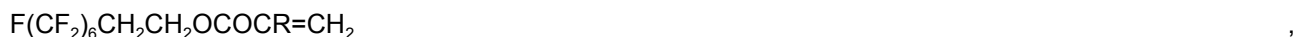


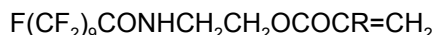
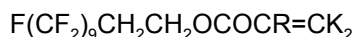
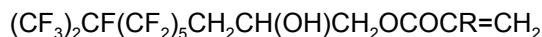
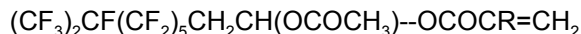
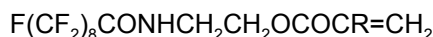
[0019] Q kann zum Beispiel  $-(CH_2)_{p+q}-$ , eine Alkylengruppe mit einer Verzweigung,  $-(CH_2)_pCONH(CH_2)_q-$ ,  $-(CH_2)_pNHCO(CH_2)_q-$ ,  $-(CH_2)_pOCONH(CH_2)_q-$ ,  $-(CH_2)_pNHOCO(CH_2)_q-$ ,  $-(CH_2)_pSO_2NR'(CH_2)_q-$ ,  $-(CH_2)_pNR'SO_2(CH_2)_q-$ ,  $-(CH_2)_pNHCONH(CH_2)_q-$  oder  $-(CH_2)_pCH(OH)(CH_2)_q-$  sein, 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.

[0020] Es ist bevorzugt, daß Q  $-(CH_2)_{p+q}-$ ,  $-(CH_2)_pCONH(CH_2)_q-$  oder  $-(CH_2)_pSO_2NR'(CH_2)_q-$  ist, wobei q eine ganze Zahl von mindestens 2 ist und p + q von 2 bis 6 ist. Besonders bevorzugt ist  $-(CH_2)_{p+q}-$ , wobei p + q von 2 bis 6 ist, d. h. von einer Ethylengruppe bis zu einer Hexamethylengruppe. Es ist bevorzugt, daß Fluoratome mit dem an Q gebundenen Kohlenstoffatom von R<sup>f</sup> verbunden sind.

[0021] Die Alkylengruppe mit einer Verzweigung kann zum Beispiel bevorzugt  $-CH_2CH(CH_3)-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2-$  oder  $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$  sein, besonders bevorzugt  $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$ .

[0022] Spezifische Beispiele des (Meth)acrylats mit einer R<sup>f</sup>-Gruppe werden unten angegeben werden. In diesen Beispielen stellt R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe dar.

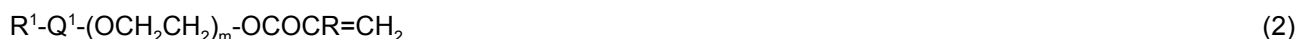




[0023] Das Copolymer der vorliegenden Erfindung kann eine Art oder mehr als eine Art von Polymereinheiten (a) enthalten. Wenn mehr als eine Art der Polymereinheiten (a) enthalten ist, sind sie bevorzugt eine Mischung von (Meth)acrylaten mit R<sup>1</sup>-Gruppen mit verschiedenen Kohlenstoffzahlen.

[0024] Die Polymereinheiten (b) sind Polymereinheiten eines (Meth)acrylats mit einer Polyoxyalkylengruppe. Dieses (Meth)acrylat ist eine Verbindung mit einer Polyoxyethylengruppe an dem Alkoholrest des (Meth)acrylats, und die Polyoxyethylengruppe kann eine kleine Menge eines anderen Oxyalkylens enthalten, solange es seine hydrophile Natur aufrechterhält.

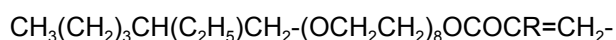
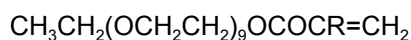
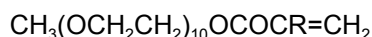
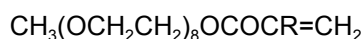
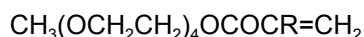
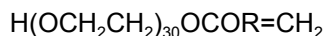
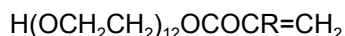
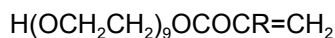
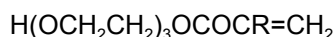
[0025] Als ein solches (Meth)acrylat ist eine Verbindung der folgenden Formel 2 bevorzugt. In der Formel 2 ist R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1-30</sub> Kohlenwasserstoffgruppe. Q<sup>1</sup> ist eine Einfachbindung oder eine zweiwertige organische Gruppe. R ist ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, und m ist eine ganze Zahl von 1 bis 100, bevorzugt eine ganze Zahl von 3 bis 30.



[0026] Wenn R<sup>1</sup> eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, ist sie bevorzugt eine Alkylgruppe, eine Aralkylgruppe oder eine Arylgruppe. Die Alkylgruppe kann eine Struktur einer geraden Kette, einer verzweigten Kette oder eines Ringes aufweisen. Sie kann einen Substituenten an dem Ringstrukturteil der Aralkylgruppe oder der Arylgruppe aufweisen. Als ein spezifisches Beispiel ist eine Benzylgruppe oder eine Phenylgruppe zum Beispiel bevorzugt. R<sup>1</sup> ist bevorzugt eine Alkylgruppe oder ein Wasserstoffatom.

[0027] Wenn Q<sup>1</sup> eine zweiwertige organische Gruppe ist, ist sie bevorzugt -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-, -CO(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CO-, wobei p eine ganze Zahl von mindestens 1 ist. Q<sup>1</sup> ist bevorzugt eine Einfachbindung.

[0028] Spezifische Beispiele des (Meth)acrylats mit einer Polyoxyethylengruppe werden unten angegeben werden. In diesen Beispielen stellt R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe dar.



[0029] Das Copolymer der vorliegenden Erfindung kann eine Art oder mehr als eine Art der Polymereinheiten (b) enthalten. Wenn mehr als eine Art der Polymereinheiten (b) enthalten ist, sind sie bevorzugt

(Meth)acrylate mit verschiedenen Gesamtzahlen an Polyoxyethylengruppen.

[0030] Die Polymereinheiten (c) sind Polymereinheiten eines (Meth)acrylats mit einer Polyoxypopylengruppe. Dieses (Meth)acrylat ist eine Verbindung mit einer Polyoxypopylengruppe an dem Alkoholrest des (Meth)acrylats, und die Polyoxypopylengruppe kann andere Oxyalkylengruppen enthalten, solange die hydrophile Natur aufrechterhalten wird.

[0031] Das (Meth)acrylat mit einer Polyoxypopylengruppe ist bevorzugt eine Verbindung der folgenden Formel 3. In dieser Formel 3 ist  $R^3$  ein Wasserstoffatom oder eine  $C_{1-30}$  Kohlenwasserstoffgruppe.  $Q^3$  ist eine Einfachbindung oder eine zweiwertige organische Gruppe. R ist ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, und n ist eine ganze Zahl von 1 bis 100, bevorzugt eine ganze Zahl von 3 bis 30.

[0032]

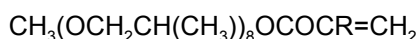
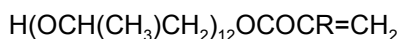
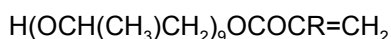


[0033] Wenn  $R^3$  eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, ist sie bevorzugt eine Alkylgruppe, eine Aralkylgruppe oder eine Arylgruppe. Die Alkylgruppe kann irgendeine Struktur einer geraden Kette, einer verzweigten Kette oder eines Rings aufweisen. Sie kann einen Substituenten an der Ringstruktur der Aralkylgruppe oder der Arylgruppe aufweisen. Spezifisch kann eine Benzylgruppe oder eine Phenylgruppe zum Beispiel bevorzugt sein.  $R^3$  ist bevorzugt eine Alkylgruppe oder ein Wasserstoffatom.

[0034] Wenn  $Q^3$  eine zweiwertige organische Gruppe ist, ist sie bevorzugt  $-(CH_2)_p-$  oder  $-CO(CH_2)_p-$ , wobei p eine ganze Zahl von mindestens 1 ist.  $Q^3$  ist bevorzugt eine Einfachbindung.

[0035] Spezifische Beispiele des (Meth)acrylats mit einer Polyoxypopylengruppe werden unten angegeben werden. In diesen Beispielen stellt R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe dar.

[0036]



[0037] Das Copolymer der vorliegenden Erfindung kann eine Art oder mehr als eine Art von Polymereinheiten (c) enthalten. Wenn mehr als eine Art von Polymereinheiten (c) enthalten ist, sind sie bevorzugt (Meth)acrylate mit verschiedenen Gesamtzahlen an Polyoxypopylengruppen. Durch die Anwesenheit solcher hydrophoben Polyoxypopylengruppen weist das Copolymer, das solche Polymereinheiten (c) enthält, eine Bewuchsverhinderungseigenschaft auf, insbesondere die Dauerhaftigkeit der Bewuchsverhinderungseigenschaft, was es als ein Bewuchsverhinderungsmittel gegenüber einem Copolymer, das keine solchen Polymereinheiten (c) enthält, verbessert.

[0038] Die Polymereinheiten (d) sind Polymereinheiten eines (Meth)acrylats mit einer blockierten Isocyanatgruppe. Dieses (Meth)acrylat ist ein (Meth)acrylat mit mindestens einer blockierten Isocyanatgruppe, und es ist bevorzugt eine Verbindung erhalten durch Blockieren einer Isocyanatgruppe eines (Meth)acrylats mit der Isocyanatgruppe mit einem Blockierungsmittel.

[0039] Das (Meth)acrylat mit einer Isocyanatgruppe ist bevorzugt 2-Isocyanatethyl(meth)acrylat oder ein Reaktionsprodukt erhalten durch Umsetzung eines (Meth)acrylats mit einer funktionellen Gruppe, welche an eine Isocyanatgruppe gebunden werden kann, mit einem Polyisocyanat in einem solchen Verhältnis, daß mindestens eine Isocyanatgruppe bestehen bleibt.

[0040] Das (Meth)acrylat mit einer funktionellen Gruppe, welche an eine Isocyanatgruppe gebunden werden kann, ist bevorzugt ein (Meth)acrylat mit einer Hydroxylgruppe, besonders bevorzugt ein Monoester von (Meth)acrylsäure mit einem Polyalkohol. Der Polyalkohol kann zum Beispiel Ethylenglykol, Polyoxyethylenglykol, Propylenglykol, Polyoxypropylenglykol, Glycerol, ein Trimethylolpropan-Alkylenoxid-Addukt oder Pentaerythritol sein.

[0041] Das Polyisocyanat kann zum Beispiel eine aromatisches Isocyanat wie 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat oder Tolylendiisocyanat, ein aliphatisches oder alicyclisches Isocyanat wie Hexamethylenendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexylenendiisocyanat oder Norbornendiisocyanat und ihre Modifikationsprodukte wie Modifikationsprodukte vom Präpolymertyp sein. Besonders bevorzugt sind aliphatische und alicyclische Isocyanate und ihre Nuleat-Modifikationsprodukte, (Isocyanurat-Modifikationsprodukte) Präpolymer-Modifikationsprodukte oder Viewlet-Modifikationsprodukte (Biuret-Modifikationsprodukte).

[0042] Das Blockierungsmittel für eine Isocyanatgruppe eines Isocyanatgruppen enthaltenden (Meth)acrylats kann zum Beispiel bevorzugt ein Alkylketoxim, ein Phenol, ein Alkohol, ein  $\alpha$ -Diketon oder ein Lactam sein, besonders bevorzugt ein Methylethylketoxim,  $\alpha$ -Caprolactam, Phenol, Kresol, Acetylaceton, Diethylmalonat,

Isopropylalkohol, t-Butylalkohol oder Maleinsäureimid, besonders bevorzugt ein Blockierungsmittel zusammengesetzt aus einer Verbindung mit einer Dissoziationstemperatur von 120 bis 180°C, wie ein Dialkylketoxim wie Methylethylketoxim, oder ein Lactam wie  $\alpha$ -Caprolactam.

[0043] Spezifische Beispiele des (Meth)acrylats mit einer blockierten Isocyanatgruppe schließen eine Verbindung mit einer Isocyanatgruppe von 2-Isocyanatethyl-(meth)acrylat, blockiert mit Methylethylketoxim, eine Verbindung mit einer Isocyanatgruppe von 2-Isocyanatethyl(meth)acrylat, blockiert mit  $\alpha$ -Caprolactam, eine Verbindung mit einer Isocyanatgruppe eines 1 : 1 (Molverhältnis) Reaktionsprodukts von Isophorondiisocyanat und 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, blockiert mit Methylethylketoxim, eine Verbindung mit einer Isocyanatgruppe eines 1 : 1 (Molverhältnis) Reaktionsprodukts von Isophorondiisocyanat und 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, blockiert mit Methylethylketoxim, oder eine Verbindung mit einer Isocyanatgruppe eines 1 : 1 (Molverhältnis) Reaktionsprodukts eines Norbornendiisocyanats und 2-Hydroxyethyl(meth)acrylats, blockiert mit Methylethylketoxim, ein.

[0044] In der vorliegenden Erfindung sind die Polymereinheiten (a) Polymereinheiten, die jede eine R<sup>f</sup>-Gruppe aufweisen, und sie können andere Gruppen aufweisen. Ferner sind die Polymereinheiten (d) Polymereinheiten, die jede eine blockierte Isocyanatgruppe aufweisen, und sie können zusätzliche Gruppen, die andere sind als die R<sup>f</sup>-Gruppe, aufweisen. Ferner sind die Polymereinheiten (b) Polymereinheiten, die jede eine Polyoxyethylengruppe aufweisen, und sie können zusätzliche Gruppen, die andere sind als die R<sup>f</sup>-Gruppe und die blockierte Isocyanatgruppe, aufweisen.

[0045] Ferner kann das Copolymer der vorliegenden Erfindung Polymereinheiten anderer polymerisierbarer Monomeren zusätzlich zu den obigen Polymereinheiten (a), (b), (c) und (d) enthalten. Durch Einfügen solcher Polymereinheiten von anderen polymerisierbaren Monomeren können auch die Beständigkeit der wasserabweisenden und ölabweisenden Eigenschaft, die Anhaftungseigenschaft des Copolymers an das Substrat, die Vernetzungseigenschaft oder Filmbildungseigenschaft, die Flexibilität und die Bewuchsverhinderungseigenschaft verbessert werden. Als solche anderen polymerisierbaren Monomeren können die folgenden Beispiele angegeben werden.

[0046] Ethylen, Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylfluorid, ein Vinylidenhalogenid, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol,  $\beta$ -Methylstyrol, (Meth)acrylamid, Diacetone(meth)acrylamid, Methylol-modifiziertes Diacetone(meth)acrylamid, N-Methylol(meth)acrylamid, ein Vinylalkylether, ein halogenierter Alkylvinylether, ein Vinylalkylketon, Butadien, Isopren, Chloropren, Glycidyl(meth)acrylat, Aziridinyethyl-(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Aziridiny(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, Polycyloxan-enthaltendes (Meth)acrylat, Triallylcyanurat, Allylglydicyl ether, Allylacetat, N-Vinylcarbazol, Maleimid, N-Methylmaleimid, (2-Dimethylamino)ethyl(meth)acrylat oder 3-Chlor-2-hydroxypropyl(meth)acrylat.

[0047] Besonders bevorzugt ist ein vernetzbares Monomer wie N-Methylol(meth)acrylamid, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat oder 3-Chlor-2-hydroxypropyl(meth)acrylat.

[0048] In bezug auf die Verhältnisse der Polymereinheiten in dem Copolymer ist es bevorzugt, daß das Copolymer von 20 bis 80 Gewichtsteile der Polymereinheiten (a), von 10 bis 50 Gewichtsteile der Polymereinheiten (b), von 10 bis 50 Gewichtsteile der Polymereinheiten (c) und von 0,1 bis 30 Gewichtsteile der Polymereinheiten (d) pro 100 Gewichtsteile des Copolymers umfasst. Ferner sind in einem Fall, in dem andere polymerisierbare Monomeren eingefügt sind, diese bevorzugt innerhalb eines Bereichs von 0,1 bis 30 Gewichtsteilen eingefügt.

[0049] Wenn die Polymereinheiten (a) von 20 bis 80 Gewichtsteilen vorhanden sind, werden die wasserabweisende und ölabweisende Eigenschaft nach Aufbringung auf Kleidung angemessen sein, wird die hydrophile Natur während des Waschens ausreichend sein und kann eine gute Bewuchsverhinderungseigenschaft erhalten werden. Wenn die Polymereinheiten (b) von 10 bis 50 Gewichtsteilen vorhanden sind, wird die hydrophile Natur während des Waschens ausreichend sein, kann eine gute Bewuchsverhinderungseigenschaft erreicht werden und kann Beständigkeit beim Waschen erreicht werden, und es ist ferner möglich, hervorragende Farbbeständigkeit zu erhalten. Wenn die Polymereinheiten (c) von 10 bis 50 Gewichtsteilen vorhanden sind, wird die Beständigkeit der Bewuchsverhinderungseigenschaft während des Waschens oder Tragens der Kleidung groß sein. Wenn die Polymereinheiten (d) von 0,1 bis 30 Gewichtsteilen vorhanden sind, wird die Anhaftungseigenschaft zu dem Substrat gut sein und kann hohe Waschbeständigkeit erhalten werden, und so wird ein guter Einfluß auf die Bildung eines Beschichtungsfilms vorhanden sein, so daß das Verhalten der Bewuchsverhinderungszusammensetzung verbessert werden wird.

[0050] Als ein Verfahren zum Synthetisieren des Copolymers der vorliegenden Erfindung kann ein Verfahren angewendet werden, welches Copolymerisieren einer polymerisierbaren Monomermischung umfassend das (Meth)acrylat mit einer R<sup>f</sup>-Gruppe, das (Meth)acrylat mit einer Polyoxyethylengruppe, das (Meth)acrylat mit einer Polyoxypropylengruppe und das (Meth)acrylat mit einer blockierten Isocyanatgruppe in der Gegenwart eines Mediums umfaßt.

[0051] Als ein Copolymerisationsverfahren kann zum Beispiel ein bekanntes oder gut bekanntes Polymerisationsverfahren wie Polymerisation in Masse, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Bestrahlungspolymerisation, Photopolymerisation oder Lösungspolymerisation angewendet werden. Zum Beispiel

kann in dem Fall der Emulsionspolymerisation ein Verfahren angewendet werden, bei dem polymerisierbare Monomere und ein Emulgator in ein Medium umfassend Wasser oder eine Lösungsmittelmischung aus Wasser und einem Lösungsmittel gegeben werden, um die polymerisierbaren Monomeren zu emulgieren, gefolgt von Polymerisation. Ferner kann in dem Fall der Lösungspolymerisation ein Verfahren angewendet werden, bei dem polymerisierbare Monomere gelöst und dispergiert werden in einem Medium umfassend ein Lösungsmittel oder eine Lösungsmittelmischung aus Wasser und einem Lösungsmittel, gefolgt von Polymerisation.

[0052] Das für die Polymerisation zu verwendende Lösungsmittel kann zum Beispiel ein Alkohol wie Isopropylalkohol oder 2-Butanol, ein Glykol wie Propylenglykol oder Dipropylenglykol, ein Glykolether wie Dipropylenglykolmonomethylether oder Ethylenglykolmonomethylether, ein Keton wie Aceton, Methylethylketon oder Methylisobutylketon, ein Ester wie Ethylacetat oder Butylacetat, ein Kohlenwasserstofflösungsmittel wie Hexan, Heptan, Toluol, Xylol oder Leichtbenzin oder ein halogeniertes Lösungsmittel wie ein Fluorkohlenwasserstoff, ein Fluorchlorkohlenwasserstoff oder Methylenchlorid sein. Als die Polymerisationsstartquelle kann ein Polymerisationsstarter wie ein Peroxid, eine Azoverbindung oder ein Persulfat oder ionisierte Strahlung wie  $\gamma$ -Strahlen angewendet werden. Ferner kann ein Kettenüberträger angewendet werden, um das Molekulargewicht einzustellen.

[0053] Als der Kettenüberträger kann zum Beispiel ein Mercaptan wie n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, Stearylmercaptan, 2-Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, n-Butylthioglykolat, Methoxybutylthioglykolat oder Ethylthioglykolat oder  $\alpha$ -Methylstyroldimer erwähnt werden.

[0054] Das Molekulargewicht des durch ein solches Syntheseverfahren erhaltenen Copolymers beträgt bevorzugt von 1.000 bis 1.000.000. Die Zusammensetzung, die das Copolymer und das Medium umfaßt, kann hergestellt werden, um eine Bewuchsverhinderungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung zu sein so wie sie ist oder durch Einstellung der Konzentration, wenn es der Fall erfordert.

[0055] Die Bewuchsverhinderungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet das obige Copolymer als eine wirksame Komponente, und sie ist üblicherweise eine Zusammensetzung umfassend das obige Copolymer und ein Medium. Als das Medium ist Wasser, eine Mischung von Wasser mit einem Lösungsmittel oder ein Lösungsmittel bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Wasser oder eine Mischung von Wasser mit einem Lösungsmittel. Die Menge des Copolymers in der Zusammensetzung beträgt bevorzugt von 1 bis 50 Gew.-%, mehr bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%. Diese Konzentration kann gegebenenfalls in Abhängigkeit von der Formulierung zum Zeitpunkt der Verwendung oder von der beabsichtigten Bedingung verändert werden. Die Bewuchsverhinderungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann hergestellt werden durch Erhalten des Copolymers und anschließendes Formulieren in jegliche optionale Form wie eine Emulsion, eine Suspension, eine Dispersion, eine Lösung, ein Aerosol oder ein Gel gemäß einem herkömmlichen Verfahren.

[0056] Ferner können zusätzlich zu dem obigen Copolymer andere Verbindungen in die Bewuchsverhinderungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung eingefügt sein. Als solche anderen Verbindungen können zum Beispiel andere wasserabweisende Mittel oder ölabweisende Mittel oder andere Additive wie ein Polymerblend, ein Vernetzungsmittel, ein Insektizid, ein Flammenschutzmittel, ein antistatisches Mittel und ein Antiknittermittel erwähnt werden. Wenn solche anderen Verbindungen eingefügt sind, beträgt ihre Menge bevorzugt von 0,01 bis 500 Gew.-%, mehr bevorzugt von 0,1 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das obige Copolymer. Solche anderen Verbindungen können optional in Abhängigkeit von z. B. dem Zweck der Behandlung mit dem wasserabweisenden und ölabweisenden Mittel oder von dem Substrat verändert werden.

[0057] Die Bewuchsverhinderungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann mittels eines optionalen Verfahrens auf ein Substrat aufgebracht werden. Zum Beispiel kann in einem Fall, in dem die Bewuchsverhinderungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung eine wäßrige Dispersion oder eine Lösungsmittellösung ist, ein Verfahren angewendet werden, welches ihre Abscheidung auf der Oberfläche eines Substrats mittels eines herkömmlichen Beschichtungsverfahrens wie Tauchauftrag, gefolgt von Trocknen, umfaßt. Das Trocknen kann bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen ausgeführt werden. In dem Fall des Erwärmens beträgt die Temperatur bevorzugt von 40 bis 200°C. Ferner kann, falls notwendig, Härten aufgeführt werden.

[0058] Das behandelte Produkt der vorliegenden Erfindung ist ein behandeltes Produkt mit einem Beschichtungsfilm, der auf einer Substratoberfläche durch Auftragen der Bewuchsverhinderungszusammensetzung auf die Substratoberfläche, gefolgt von Trocknen, gebildet ist.

[0059] Das Substrat, das mit dem Bewuchsverhinderungsmittel der vorliegenden Erfindung zu behandeln ist, kann zum Beispiel Fasern, Faserwebstoffe, Fasernmaschenware, Glas, Papier, Holz, Leder, Wollen, Asbest, Steine, Zement, Keramiken, Metalle, Metalloxide, Porzellane oder Kunststoffe sein. Fasern, Faserstoffe oder Fasernmaschenware sind bevorzugt. Beispiele von Fasern schließen tierische oder pflanzliche natürliche Fasern wie Baumwolle, Hanf, Wolle oder Seide, synthetische Fasern wie Polyamid, Polyester, Polyvinylalkohol, Polyacrylnitril, Polyvinylchlorid und Polypropylen, halbsynthetische Fasern wie Kunstseide und Acetat, anorganische Fasern wie Glasfasern und gemischte Fasern davon ein.

[0060] Die vorliegende Erfindung wird in weiteren Details mit Bezug auf die Beispiele beschrieben werden. Es sollte jedoch verstanden werden, daß die vorliegende Erfindung keineswegs durch solche spezifischen Beispiele beschränkt wird.

[0061] Beispiele 1 bis 3 beziehen sich auf Herstellungsbeispiele für (Meth)acrylate mit blockierten Isocyanatgruppen, und Beispiele 4 bis 12 sind Arbeitsbeispiele der vorliegenden Erfindung, und Beispiele 13 bis 19 sind Vergleichsbeispiele. Die hier nachfolgend verwendeten Abkürzungen stellen die in den Tabellen 1 beziehungsweise 2 gezeigten Verbindungen dar.

Tabelle 1

ABIP:	2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]
BMA:	N-Butoxymethylacrylamid
CHPM:	3-Chlor-2-hydroxypropylmethacrylat
CIE:	$\epsilon$ -Caprolactamaddukt von 2-Isocyanatethylmethacrylat
EDM:	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9 -$ $- \text{OCOC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$
EHM:	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9 \text{OCOC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$
EOM:	$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9 \text{OCOC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$
EOM23:	$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23} \text{OCOC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$
EPM:	$\text{H}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_3 -$ $- (\text{OCH}_2\text{CH}_2) \text{OCOC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$
FA:	$\text{F}(\text{CF}_2)_n (\text{CH}_2)_2 \text{OCOCH} = \text{CH}_2$ <p>(wobei n eine ganze Zahl von 6 bis 16 ist und der Durchschnitt von n 9 beträgt.)</p>
FA8:	$\text{F}(\text{CF}_2)_8 (\text{CH}_2)_3 \text{OCOCH} = \text{CH}_2$

Tabelle 2

HBA:	4-Hydroxybutylacrylat
HEA:	2-Hydroxyethylacrylat
HEMA:	2-Hydroxyethylmethacrylat
IEMA:	2-Isocyanatethylmethacrylat
MA:	N-Methylolacrylamid
MEKX:	Methylethylketoxim
MIBK:	Methylisobutylketon
MIE:	Methylethylketoximaddukt von 2-Isocyanatethylmethacrylat
MIP:	Methylethylketoximaddukt eines Reaktionsprodukts von 2-Hydroxyethylmethacrylat mit Isophorondiisocyanat
PLM:	$\text{H}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_{12}\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
POM:	$\text{H}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_9\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

## BEISPIEL 1

[0062] In einen Vierhalsglaskolben, ausgestattet mit einem Rückflußkühler, einem Thermoelementthermometer und einem Rührer, wurden 155 g (1 mol) IEMA und MIBK als ein Lösungsmittel gefüllt, und die Temperatur wurde in trockenem Stickstoff auf 80°C erhöht. Dann wurden 87 g (1 mol) MEKX tropfenweise hierzu hinzugegeben, und die Reaktion wurde für 2 Stunden ausgeführt. Dann wurde mittels IR bestätigt, daß die Absorption durch die Isocyanatgruppe vollständig verschwunden war. Mittels der obigen Reaktion wurden 242 g MIE erhalten.

## BEISPIEL 2

[0063] In einen Vierhalsglaskolben, ausgestattet mit einem Rückflußkühler, einem Thermoelementthermometer und einem Rührer, wurden 155 g (1 mol) IEMA und MIBK als ein Lösungsmittel gefüllt, und die Temperatur wurde in trockenem Stickstoff auf 80°C erhöht. Dann wurden 113 g (1 mol) ε-Caprolactam tropfenweise hinzugegeben, und die Reaktion wurde für 2 Stunden ausgeführt. Dann wurde mittels IR bestätigt, daß die Absorption durch die Isocyanatgruppe vollständig verschwunden war. Mittels der obigen Reaktion wurden 268 g CIE erhalten.

## BEISPIEL 3

[0064] In einen Vierhalsglaskolben, ausgestattet mit einem Rückflußkühler, einem Thermoelementthermometer und einem Rührer, wurden 130 g (1 mol) HEMA gefüllt, und 222 g (1 mol) Isophorondiisocyanat wurden ferner hinzugegeben. Die Temperatur wurde in trockenem Stickstoff auf 80°C erhöht und für 3 Stunden gehalten. Nach Rühren für 1 Stunden wurde mittels Titration bestätigt, daß 50% der Isocyanatgruppen verbraucht waren. Ferner wurden 87 g (1 mol) MEKX tropfenweise hierzu hinzugegeben, und die Reaktion wurde für 2 Stunden ausgeführt. Dann wurde mittels IR bestätigt, daß die Absorption durch die Isocyanatgruppe vollständig verschwunden war. Mittels der obigen Reaktion wurden 439 g MIP erhalten.

## BEISPIEL 4

[0065] In eine 100 ml-Glaspolymerisationsampulle wurden 8,00 g (40 Gewichtsteile) FA, 6,00 g (30 Gewichtsteile) EOM, 5,60 g (28 Gewichtsteile) POM, 0,40 g (2 Gewichtsteile) MIE, 0,20 g ABIP, 0,20 g Methoxybutylthioglykolat und 40,0 g Dipropylenglykolmonomethylether als polymerisierbare Monomere hinzugegeben, und sie wurden bei 75°C für 18 Stunden polymerisiert, während sie in einer Stickstoffatmosphäre geschüttelt wurden, um eine ein Copolymer enthaltende Zusammensetzung zu erhalten. 18 Stunden später wurde die rohe Reaktionslösung mittels GC analysiert, um zu bestätigen, daß keine polymerisierbaren Monomeren verblieben wa-

ren.

[0066] Wasser wurde zu der erhaltenen, das Copolymer enthaltenden Zusammensetzung hinzugegeben, um ein Behandlungsbad herzustellen, das die auf 0,8 Gew.-% eingestellte Konzentration des Copolymers aufwies. Als ein zu behandelndes Gewebe wurde ein aus Polyethylenterephthalat gemachtes tropisches Gewebe hergestellt und in das Behandlungsbad eingetaucht und dann mit einer Mangel abgequetscht, um die Aufnahme auf 80% einzustellen. Dann wurde das behandelte Gewebe bei 110°C für 90 Sekunden getrocknet und ferner einer Wärmebehandlung bei 170°C für 60 Sekunden unterworfen. Im Hinblick auf das erhaltene behandelte Produkt wurde eine Bewertung mittels der folgenden Verfahren ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

#### BEISPIELE 5 bis 9

[0067] Eine ein Copolymer enthaltende Zusammensetzung wurde mittels Polymerisation in der gleichen Weise wie in Beispiel 4 erhalten mit der Ausnahme, daß die polymerisierbaren Verbindungen wie in Tabelle 3 identifiziert in den Mengen (Gewichtsteile) wie in Tabelle 3 identifiziert verwendet wurden. Wasser wurde zu der erhaltenen, das Copolymer enthaltenden Zusammensetzung hinzugegeben, um ein Behandlungsbad zu erhalten, das die auf 0,8 Gew.-% eingestellte Konzentration des Copolymers aufwies. Eine Bewertung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 4 ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

#### BEISPIEL 10

[0068] In eine 100 ml-Glaspolymerisationsampulle wurden 8,40 g (42 Gewichtsteile) FA, 5,20 g (26 Gewichtsteile) EOM, 5,60 g (28 Gewichtsteile) POM, 0,40 g (2 Gewichtsteile) HEMA, 0,40 g (2 Gewichtsteile) MIE, 0,20 g ABIP und 0,20 g n-Butylthioglykolat und 40,0 g Ethylenglykolmethylisobutylether als polymerisierbare Monomeren hinzugegeben, und eine ein Copolymer enthaltende Zusammensetzung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 4 erhalten. Wasser wurde zu der erhaltenen, das Copolymer enthaltenden Zusammensetzung hinzugegeben, um ein Behandlungsbad zu erhalten, das die auf 0,8 Gew.-% eingestellte Konzentration des Copolymers aufwies. Eine Bewertung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 4 ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

#### BEISPIEL 11

[0069] In eine 100 ml-Glaspolymerisationsampulle wurden 8,00 g (40 Gewichtsteile) FA8, 5,60 g (28 Gewichtsteile) EOM, 5,00 g (24 Gewichtsteile) POM, 0,40 g (2 Gewichtsteile) HEA, 0,20 g (1 Gewichtsteil) EDM, 1,00 g (5 Gewichtsteile) MIE, 0,20 g ABIP, 0,20 g Ethylthioglykolat und 40,0 g MIBK als polymerisierbare Monomere hinzugegeben, und eine ein Copolymer enthaltende Zusammensetzung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 4 erhalten. Nach Abdestillieren von MIBK unter vermindertem Druck von der erhaltenen, das Copolymer enthaltenden Zusammensetzung wurde Wasser hinzugegeben, um ein Behandlungsbad zu erhalten, das die auf 0,8 Gew.-% eingestellte Konzentration des Copolymers aufwies. Eine Bewertung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 4 ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

#### BEISPIEL 12

[0070] In eine 100 ml-Glaspolymerisationsampulle wurden 8,00 g (40 Gewichtsteile) FA8, 5,60 g (28 Gewichtsteile) EOM, 5,00 g (25 Gewichtsteile) POM, 0,40 g (2 Gewichtsteile) HBA, 0,20 g (1 Gewichtsteil) MA, 0,20 g (1 Gewichtsteil) BMA, 0,20 g (1 Gewichtsteil) CHPM, 0,40 g (2 Gewichtsteile) MIE, 0,20 g ABIP, 0,20 g 2-Ethylhexylthioglykolat und 40,0 g Aceton als polymerisierbare Monomere hinzugegeben, und eine ein Copolymer enthaltende Zusammensetzung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 4 erhalten. Nach Abdestillieren von Aceton von der erhaltenen, das Copolymer enthaltenden Zusammensetzung wurde Wasser hinzugegeben, um ein Behandlungsbad herzustellen, das die auf 0,8 Gew.-% eingestellte Konzentration des Copolymers aufwies. Eine Bewertung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 4 ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

#### BEISPIELE 13 bis 17

[0071] Eine ein Copolymer enthaltende Zusammensetzung wurde mittels Polymerisation in der gleichen Weise wie in Beispiel 4 erhalten mit der Ausnahme, daß die polymerisierbaren Verbindungen wie in Tabelle 4 identifiziert in den Mengen (Gewichtsteile) wie in Tabelle 4 identifiziert verwendet wurden. Wasser wurde zu der erhaltenen, das Copolymer enthaltenden Zusammensetzung hinzugegeben, um ein Behandlungsbad herzustellen, das die auf 0,8 Gew.-% eingestellte Konzentration des Copolymers aufwies. Eine Bewertung wurde in

der gleichen Weise wie in Beispiel 4 ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

#### BEISPIEL 18

[0072] Wasser, Melamin und ein Katalysator vom Amintyp wurden zu der das Copolymer enthaltenden Zusammensetzung, das in Beispiel 15 erhalten wurde, hinzugegeben, um ein Behandlungsbad herzustellen, das die auf 0,8 Gew.-% eingestellte Konzentration des Copolymers, die auf 0,3 Gew.-% eingestellte Konzentration des Melamins und die auf 0,1 Gew.-% eingestellte Konzentration des Katalysators vom Amintyp aufwies. Eine Bewertung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 4 ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

#### BEISPIEL 19

[0073] Wasser und eine Emulsion eines MEKX blockierten Produkts von Diphenylmethandiisocyanat wurden zu der das Copolymer enthaltenden Zusammensetzung, die in Beispiel 15 erhalten wurde, hinzugegeben, um ein Behandlungsbad herzustellen, das die auf 0,8 Gew.-% eingestellte Konzentration des Copolymers und die auf 0,5 Gew.-% eingestellte Konzentration des MEKX blockierten Produkts von Diphenylmethandiisocyanat aufwies. Eine Bewertung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 4 ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

#### Verfahren zur Bewertung der ölabweisenden Eigenschaft

[0074] Die Bewertung wurde gemäß AATCC-TM118 ausgeführt, und die Ergebnisse wurden mittels Ölabweisungsgraden wie in Tabelle 5 identifiziert dargestellt. Je größer der Ölabweisungsgrad, um so besser das Verhalten. Symbol +(-) für den Ölabweisungsgrad indiziert, daß das fragliche Verhalten etwas besser (schlechter) ist.

#### Verfahren zur Bewertung der SR Eigenschaft (Verunreinigungsentfernungseigenschaft)

[0075] Die Bewertung wurde mit dem folgenden Verfahren ausgeführt, und die Ergebnisse wurden mittels der SR Eigenschaftsgrade wie in Tabelle 6 identifiziert dargestellt. Symbol +(-) für den SR Eigenschaftsgrad indiziert, daß das fragliche Verhalten etwas besser (schlechter) ist.

[0076] (1) Ein Testgewebe wurde auf ein horizontal angeordnetes Löschpapier aufgetragen, und 5 Tropfen verschmutzten Motoröls wurden aufgetropft. Ein Polyethylenbogen wurde darauf gelegt, und ein Gewicht von 2 kg wurde darauf plaziert. 60 Sekunden später wurden das Gewicht und der Polyethylenbogen entfernt.

[0077] (2) Überschüssiges Motoröl wurde weggewischt, und das Testgewebe wurde bei Raumtemperatur für 60 Minuten stehen gelassen.

[0078] (3) Ein Ballastgewebe wurde zu dem Testgewebe hinzugegeben, um das Gewicht auf 1 kg zu bringen, gefolgt von Waschen mit einer elektrischen Waschmaschine unter Verwendung von 30 g eines Waschmittels (Attack New Compact Type, Handelsname, hergestellt von Kao Corporation) mit einem Badvolumen von 45 Litern bei 40°C für 10 Minuten, Auswaschen und Trocknen an Luft.

[0079] (4) Der Entfernungsgrad des Motoröls wurde visuell gemäß Tabelle 6 bewertet.

[0080] Ferner wurde für den Test der Beständigkeit des behandelten Gewebes das gleiche Waschen wie bei der Bewertung der SR Eigenschaft 20mal wiederholt, gefolgt von Trocknen an Luft. Nach dem Waschen wurde eine Bewertung im Hinblick auf das Testgewebe ausgeführt.

[0081] Im Hinblick auf die Gelbfärbung verglichen 15 zufällig ausgewählte Personen visuell die Farbe eines tropischen Polyethylenterephthalatgewebes vor der Behandlung und die Farbe danach, wodurch die Anwesenheit oder Abwesenheit einer Veränderung beurteilt wurde. Die Bewertung durch die Mehrheit wurde übernommen. Im Hinblick auf die Textur wurde die Anwesenheit oder Abwesenheit von Härtung der Textur gemäß dem Bewertungsverfahren 5 von AATCC (1992) bewertet.

#### Verfahren zur Bewertung der Farbbeständigkeit

[0082] Die Bewertung wurde ausgeführt gemäß JIS L-0849-1996, und die Ergebnisse wurden durch die Verschmutzungsgrade wie in Tabelle 7 identifiziert dargestellt. Je höher der Grad, um so besser die Farbbeständigkeit gegenüber Abrieb. Als ein Teststück wurde ein Polyester-Doeskin-Gewebe (schwarze Farbe) verwendet, und als die Abriebtestmaschine wurde GAKUSHINGATA verwendet. Ferner wurden der Trockentest und der Feuchtttest ausgeführt.

Tabelle 3

Beispiele	4	5	6	7	8	9	10	11	12
FA	40	40	40	40	35	43	42		
FA8								40	40
EOM	30	35	25	30				28	28
EOM23							26		
EHM					30	30			
POM	28	23	33		25	28	24		25
PLM				28	33				
HEMA							2		
HEA								2	
EDM								1	
HBA									2
BMA									1
CHPM									1
MA									1
MIE	2				2		2	5	2
CIE		2		2					
MIP			2			2			
Ölabweisende Eigenschaft vor dem Waschen	7	7	7	7	7	7	7	7-	7-
Ölabweisende Eigenschaft nach dem Waschen	6	6	6-	6	6	6	6	6	6
SR Eigenschaft vor dem Waschen	5	5	5	5	5	5	5	5	5
SR Eigenschaft nach dem Waschen	4+	4+	4-	4	4	4-	4+	4	4+
Gelbfärbung	Keine	Keine	Keine	Keine	Keine	Keine	Keine	Keine	Keine
Härtung der Textur	Keine	Keine	Keine	Keine	Keine	Keine	Keine	Keine	Keine
Farbbeständigkeit (Trockentest)	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
(Feuchttest)	4	4	4	4	4	4	4	4	4

Tabelle 4

Beispiele	13	14	15	16	17	18	19
FA	40	40	40		40	40	40
EOM	58			30			
EHM			25			25	25
POM		58	35			35	35
PLM				68			
EPM					58		
MIE	2				2		
CIE		2					
MIP				2			
Ölabweisende Eigenschaft vor dem Waschen	2+	3	4+	0	4	5	5
Ölabweisende Eigenschaft nach dem Waschen	0	0	0	0	1	3+	4
SR Eigenschaft vor dem Waschen	3	2	4-	1	3	4	4
SR Eigenschaft nach dem Waschen	1	1	1	1	1	3	3+
Gelbfärbung	Keine	Keine	Keine	Keine	Keine	Keine	Beobachtet
Härtung der Textur	Keine	Keine	Keine	Keine	Keine	Beobachtet	Beobachtet
Farbbeständigkeit							
(Trockentest)	3	3	3	3	3	3	3
(Feuchttest)	2	1-2	2	2	1-2	2	2

Tabelle 5

Ölabweisungsgrad	Testflüssigkeit	Oberflächenspannung der Testflüssigkeit (dyn/cm) (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	

Tabelle 6

SR Eigenschaftsgrade	Bewertungsstandards
5	Der Fleck wurde vollständig entfernt.
4	Der Fleck wurde nicht vollständig entfernt und verblieb ein wenig.
3	Das Profil des Flecks war verschwommen, aber der Entfernungsgrad war gering.
2	Das Profil des Flecks war deutlich.
1	Der Fleck war nicht wesentlich entfernt.

Tabelle 7

Verschmutzungsgrade	Bewertungsstandards
5	Verschmutzung war auf einem Niveau der Verschmutzungsgrauskala Nr. 5.
4-5	Verschmutzung war auf einem Niveau der Verschmutzungsgrauskala Nr. 4-5.
4	Verschmutzung war auf einem Niveau der Verschmutzungsgrauskala Nr. 4.
3-4	Verschmutzung war auf einem Niveau der Verschmutzungsgrauskala Nr. 3-4.
3	Verschmutzung war auf einem Niveau der Verschmutzungsgrauskala Nr. 3.
2-3	Verschmutzung war auf einem Niveau der Verschmutzungsgrauskala Nr. 2-3.
2	Verschmutzung war auf einem Niveau der Verschmutzungsgrauskala Nr. 2.
1-2	Verschmutzung war auf einem Niveau der Verschmutzungsgrauskala Nr. 1-2.
1	Verschmutzung war auf einem Niveau der Verschmutzungsgrauskala Nr. 1 oder mehr.

[0083] Die Bewuchsverhinderungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung bietet eine Bewuchsverhinderungseigenschaft, welche eine gegenüber den herkömmlichen Zusammensetzungen verbesserte Beständigkeit aufweist. Ferner hat ein mit der Zusammensetzung behandeltes Gewebe einen solchen Vorteil, daß es frei von Gelbfärbung oder von Härtung der Textur ist. Ferner besteht ein Vorteil, daß hierdurch hervorragende Farbbeständigkeit erhalten werden kann.

### Patentansprüche

1. Bewuchsverhinderungszusammensetzung, umfassend, als eine wirksame Komponente, ein Copolymer, das die folgenden Polymereinheiten (a), (b), (c) und (d) umfaßt:  
 (a) Polymereinheiten eines (Meth)acrylats mit einer Polyfluoralkylgruppe,  
 (b) Polymereinheiten eines (Meth)acrylats mit einer Polyoxyethylengruppe,  
 (c) Polymereinheiten eines (Meth)acrylats mit einer Polyoxypopylengruppe und  
 (d) Polymereinheiten eines (Meth)acrylats mit einer blockierten Isocyanatgruppe.
2. Bewuchsverhinderungszusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Polymereinheiten (d) Polymereinheiten eines (Meth)acrylats mit einer Isocyanatgruppe, blockiert mit Methylethylketoxim oder  $\epsilon$ -Caprolactam, sind.
3. Bewuchsverhinderungszusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Polymereinheiten (d) Polymereinheiten von 2-Isocyanatethyl(meth)acrylat mit einer blockierten Isocyanatgruppe sind.
4. Bewuchsverhinderungszusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Polymereinheiten (d) Polymereinheiten eines blockierten Produkts eines Reaktionsprodukts sind, erhalten durch Umsetzen eines (Meth)acrylats mit einer Hydroxylgruppe mit einem Polyisocyanat in einem derartigen Verhältnis, daß mindestens eine Isocyanatgruppe übrig bleibt.
5. Bewuchsverhinderungszusammensetzung nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, wobei die Polymereinheiten (a) Polymereinheiten eines (Meth)acrylats mit einer Polyfluoralkylgruppe an einem Alkoholrest des (Meth)acrylats sind.
6. Bewuchsverhinderungszusammensetzung nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, wobei die Polymereinheiten (a) Polymereinheiten eines (Meth)acrylats mit einer C<sub>6-16</sub>-Polyfluoralkylgruppe sind.

7. Bewuchsverhinderungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Copolymer von 20 bis 80 Gewichtsteile Polymereinheiten (a), von 10 bis 50 Gewichtsteile Polymereinheiten (b), von 10 bis 50 Gewichtsteile Polymereinheiten (c) und von 0,1 bis 30 Gewichtsteile Polymereinheiten (d), bezogen auf 100 Gewichtsteile des Copolymers, umfaßt.

8. Bewuchsverhinderungszusammensetzung, umfassend ein wässriges Medium und das wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 definierte Copolymer, als eine wirksame Komponente, dispergiert in dem wässrigen Medium.

9. Behandeltes Produkt mit einem Beschichtungsfilm, der auf einer Substratoberfläche durch Auftragen der Bewuchsverhinderungszusammensetzung, wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert, auf die Substratoberfläche, gefolgt von Trocknen, gebildet ist.

10. Behandeltes Produkt nach Anspruch 9, wobei das Substrat eine Faser, ein Faserwebstoff oder eine Fasermaschenware ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen