

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 86105191.0

51 Int. Cl.⁴: **D 06 M 13/42**

22 Anmeldetag: 15.04.86

30 Priorität: 20.04.85 DE 3514373

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.11.86 Patentblatt 86/48

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

71 Anmelder: CASSELLA Aktiengesellschaft
Hanauer Landstrasse 526
D-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

72 Erfinder: Hintermeier, Karl, Dr.
Hünfelder Strasse 18
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

72 Erfinder: Bathelt, Heinrich, Dr.
Beckstrasse 21
D-8262 Altötting(DE)

72 Erfinder: Wehowsky, Frank, Dr.
Talhauser Strasse 27
D-8269 Burgkirchen(DE)

72 Erfinder: Wagener, Hans
Am Lotzenwald 8
D-6238 Hofheim/Taunus(DE)

72 Erfinder: Seidel, Manfred
Völklinger Weg 68
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

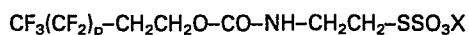
72 Erfinder: Müller, Manfred
Untere Schönau 31
D-6460 Gelnhausen 5(DE)

72 Erfinder: Kaschub, Klaus
Kurmainzer Strasse 55
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

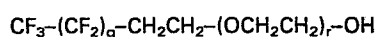
74 Vertreter: Urbach, Hans-Georg, Dr. et al,
Hanauer Landstrasse 526
D-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

54 Wässrige anionische Dispersion.

57 Die wässrige anionische Dispersion, die ein Bis-(2-perfluoralkyl-ethoxy-carbonylamino)-toluol und Produkte aus einer Umsetzung von Tolylen-di-isocyanat mit NMP, ferner z.B. einen Emulgator der Formel



wobei p eine Zahl von 5 bis 15 und X ein einwertiges Kation bedeuten, und z.B. einen Emulgator der Formel



wobei q eine Zahl von 5 bis 15, r eine Zahl von 0 bis 10 bedeuten, und ein Lösungsmittel enthält, wird zur Hydrophob- und Oleophob-ausrüstung von Textilien verwendet.

1 Wäßrige anionische Dispersion

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wäßrige anioni-
sche Dispersion, die ein Bis-(2-perfluoralkyl-ethoxy-car-
5 bonylamino)-toluol enthält, ihre Herstellung und ihre
Verwendung zur Oleophob- und Hydrophob-ausrüstung von
Textilien, sowie den in der Dispersion enthaltenen Wirk-
stoff.

10 Aus der US-P 3 171 861 ist es z.B. bekannt, daß 3-(Per-
fluorooctyl)-propanol mit Toluoldiisocyanat zur dem ent-
sprechenden Diurethan umgesetzt werden kann und daß diese
Verbindung, aus einer Lösung in einem Aceton/1,1,1-Tri-
15 chlorethan-Gemisch auf verschiedene Textilien aufge-
bracht, den behandelten Textilien eine ölabstoßende
Eigenschaft verleiht.

Aus der japanischen Offenlegungsschrift 59 094621 (zi-
tiert nach Textilbericht 10/85) ist es bekannt, daß
20 Synthesefasern schmutzabweisend, wasser- und ölabstoßend
ausgerüstet werden können, wenn auf sie vor dem Ver-
strecken zusammen mit dem Spinnöl eine fluorhaltige Ver-
bindung, z.B. 2,4-Bis(2-perfluoralkyl-ethoxy-carbonyl-
amino)-toluol in solcher Menge aufgebracht wird, daß der
25 aufgebrachte Film mindestens 20 Gew.% Fluor enthält.

Ein Handelsprodukt zur Textilausrüstung enthält derartige
fluorhaltige Bisurethane zusammen mit kationischen Dis-
pergierhilfsmitteln in einer wäßrigen Dispersion. Nach-
30 teilig bei der Anwendung dieser Dispersion ist jedoch,
daß damit behandelte Fasern bzw. Textilien Schmutzparti-
kel anziehen, die normalerweise anionisch geladen sind.
Aus diesem Grund müssen die kationischen Dispersionen der
fluorhaltigen Bisurethane einen speziellen Antistatik-
35 zusatz enthalten, falls man nicht gezwungen sein will,
die ausgerüsteten Waren später einer zusätzlichen Anti-
statik-Ausrüstung zu unterziehen.

1

Aus den genannten Gründen ist es daher wünschenswert, die fluorhaltigen Bisurethane in Form einer anionischen, wäßrigen Dispersion auf die zu behandelnden Textilien aufzubringen. Es war jedoch bisher nicht möglich, fluorhaltige Bisurethane in eine wäßrige anionische Dispersion zu überführen, welche die Forderungen der Praxis, insbesondere der Langzeitstabilität bei Temperaturen von -20°C bis $+40^{\circ}\text{C}$, erfüllte.

10

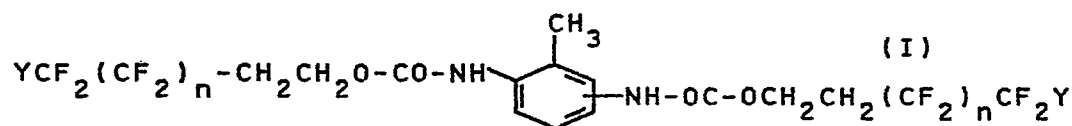
Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich derartige, die Praxisforderungen erfüllende wäßrige anionische Dispersionen von fluorhaltigen Bisurethanen herstellen lassen.

15

Die erfindungsgemäße wäßrige anionische Dispersion enthält:

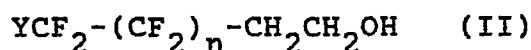
A) a % eines Produktes, das mindestens ein Bis-(2-fluoralkyl-ethoxy-carbonylamino)-toluol der Formel I

20



25

enthält, wobei n eine Zahl von 5 bis 15 und Y = -H oder -F bedeuten, das durch Umsetzung von 2-Perfluoralkylethanol der Formel II



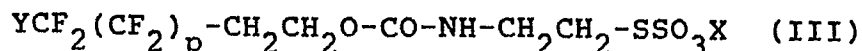
30

wobei n und Y die bereits genannten Bedeutungen besitzen, mit Tolylen-di-isocyanat im Molverhältnis (1,8 bis 2) : 1 in Gegenwart von 2 bis 5 % N-Methyl-pyrrolidon, bezogen auf die Verbindung der Formel II, herstellbar ist,

35

B) b % mindestens eines Emulgators der Formel III

1

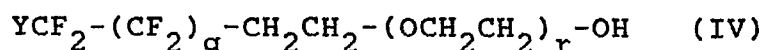


5

wobei p eine Zahl von 5 bis 15, Y = -H oder -F und X ein einwertiges Kation bedeuten,

C) c % mindestens eines nichtionischen Emulgators der Formel IV

10



wobei Y = -H oder -F, q eine Zahl von 5 bis 15, r eine Zahl von 0 bis 10 bedeuten und

15

D) d % eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemischs, wobei a eine Zahl von 5 bis 25, b eine Zahl von 1 bis 14, c eine Zahl von 1 bis 14, d eine Zahl von 5 bis 30 bedeuten und dabei die Zahlenwerte für b und c so gewählt sind, daß die Summe (b + c) = 2 bis 15 beträgt.

20

Die vorstehend angegebenen Prozente stellen Gewichtsprozente dar. Die Prozentangaben für a, b, c und d sind auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Dispersion bezogen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können die vorstehend und nachfolgend erwähnten Perfluoralkyl-reste bzw. Perfluoralkyl-verbindungen nach den vorstehenden Definitionen in ω -Stellung für Y auch ein H-Atom besitzen.

25

Die echten Perfluoralkyl-reste bzw. Perfluoralkyl-verbindungen, d.h. diejenigen Verbindungen der Formeln I bis IV, bei denen Y = -F bedeutet, sind jedoch bevorzugt.

30

Die Verbindungen der Formel II, III und IV können in Form ihrer technischen Gemische eingesetzt werden, die in der Regel mehrere Verbindungen der genannten Art mit verschiedenen Indexzahlen n, p, q und/oder r enthalten.

35

Die Verbindungen der Formel I sind bekannt. Der Wirkstoff A, der erfindungsgemäß zur Herstellung der wäßrigen anionischen Dispersion benutzt wird, ist jedoch neu. Zur Herstellung des unter A angegebenen Produkts wird ein

1 2-Perfluoralkyl-ethanol der Formel I oder ein Gemisch
verschiedener 2-Perfluoralkyl-ethanole der Formel II mit
einem Tolylen-di-isocyanat oder einem Gemisch verschiede-
ner Tolylen-di-isocyanate im Mol-Verhältnis (1,8 bis 2) :
5 1 in Gegenwart von 2 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 3,5
Gew.%, bezogen auf die Verbindung der Formel II, an N-
Methyl-pyrrolidon umgesetzt. Als Ausgangsprodukt sind
dabei technische Gemische von 2-Perfluoralkyl-ethanolen
der Formel II gut geeignet, die Verbindungen mit $n = 5$
10 bis 11 enthalten. Besonders geeignet sind Verbindungen
der Formel II mit $n = 7$ bis 11, und zwar sowohl in Form
der Einzelverbindungen als auch in Form ihrer technischen
Gemische.

15 Als Tolylen-di-isocyanat kommen insbesondere das 2,4-
und/oder das 2,6-Tolylen-di-isocyanat in Betracht, ins-
besondere in Form eines Handelsprodukts, das ca. 80 Gew.%
2,4-Tolylen-di-isocyanat und ca. 20 Gew.% 2,6-Tolylen-
di-isocyanat enthält.

20 Die Umsetzung zur Herstellung des Produkts A wird in der
Regel so durchgeführt, daß die Verbindung II oder das
Gemisch der Verbindungen II aufgeschmolzen und zu der
Schmelze 2 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 3,5 Gew.%,
25 N-Methyl-pyrrolidon zugemischt wird und anschließend bei
einer ca. 5 bis 10°C über dem Schmelzpunkt liegenden Tem-
peratur das Tolylen-di-isocyanat oder das Gemisch der To-
lylen-di-isocyanate unter Rühren zugetropft wird. An-
schließend wird im Verlauf einer Stunde auf Temperaturen
30 von ca. 130°C aufgeheizt, wobei die Reaktion ab Tempera-
turen von ca. 80°C leicht exotherm verläuft. Abschließend
wird die Umsetzung durch eine ca. dreistündige Reaktions-
zeit bei ca. 130°C zum Abschluß gebracht. Das Fortschrei-
ten der Reaktion wird laufend IR-spektroskopisch an ent-
35 nommenen Proben auf das Verschwinden der Isocyanatbanden
kontrolliert. Falls die Reaktion in der angegebenen Zeit

1 noch nicht zum Abschluß gekommen ist, muß die Reaktionszeit, z.B. auf 6 Stunden, verlängert werden.

5 Durch den Zusatz von N-Methylpyrrolidon werden vermutlich Nebenprodukte noch unbekannter Struktur gebildet, die bei der erfindungsgemäßen Dispergierung des Produkts als vorzügliche Dispersionsstabilisatoren wirken. Ein größerer Zusatz von N-Methylpyrrolidon bei der Herstellung des Produkts A beeinflusst den Effekt der Dispersionsstabilisierung nicht ungünstig, vermindert aber unnötigerweise
10 die Ausbeute an der Wirksubstanz der Formel I.

Das einwertige Kation X in den Verbindungen der Formel III stellt in der Regel ein Alkalimetallkation, insbesondere das Natrium- oder Kaliumkation oder das Ammoniumkation dar. Das Ammoniumkation kann gegebenenfalls auch durch organische Reste substituiert sein, beispielsweise Triethanolammonium darstellen. Verbindungen der Formel III sind insbesondere in Form der technischen Gemische mit $p = 5$ bis 11 oder 7 bis 11 handelsüblich. Vorzugsweise werden die Verbindungen der Formel III mit $p = 7$ bis 11 in Form der Einzelverbindungen oder in Form der technischen Gemische verwendet.

25 Auch die Emulgatoren der Formel IV sind im Handel, zumeist in Form ihrer technischen Gemische, erhältlich. Dabei beträgt r insbesondere ca. 6. Es werden Emulgatoren der Formel IV bevorzugt, bei denen $q = 5$ bis 11, insbesondere 7 bis 11, und $r = 4$ bis 8 beträgt, und zwar in
30 Form der Einzelverbindungen oder in Form der technischen Gemische.

Die Zahlen b und c bedeuten vorzugsweise jeweils 1 bis 9, wobei diese Zahlenwerte vorzugsweise so gewählt werden,
35 daß die Summe $(b + c) = 2$ bis 12 beträgt. d bedeutet vorzugsweise eine Zahl von 10 bis 25.

1 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrigen anioni-
schen Dispersionen werden die Komponenten A, B, C und D
in Wasser, unter Zufuhr einer verhältnismäßig großen
Energienmenge, dispergiert. Die Mengenverhältnisse für die
5 Komponenten werden dabei so gewählt, daß nach der Disper-
gierung die angegebene Zusammensetzung für die Dispersion
erreicht wird. Es ist dabei unerlässlich, das Produkt A
zumindest in einem Teil der zur Anwendung kommenden Menge
des Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemischs vorzulösen,
10 und es ist zweckmäßig, die Dispergierung in zwei Teil-
schritte aufzuteilen und zuerst eine Vordispergierung und
anschließend eine Feindispergierung vorzunehmen. Die
Vordispergierung wird zweckmäßigerweise durch Anwendung
hoher Scherkräfte, beispielsweise durch die Verwendung
15 eines schnell laufenden Rührers, wie z.B. bei einer Dis-
pergiermaschine vom Typ Ultraturrax, vorgenommen, und die
dabei erhaltene Vordispersion wird anschließend z.B.
einer Ultraschallbehandlung oder einer Behandlung in
einem Hochdruckhomogenisator unterzogen. Nach der Beendi-
20 gung dieser Behandlung liegt die Teilchengröße in der
Dispersion zu über 80 %, vorzugsweise zu über 95 %, bei
oder unter 1 μm . Für die Lösungsmittelkomponente D
werden wasserlösliche Lösungsmittel, wie z.B. Mono- oder
Di-Alkohole, niedere Ketone, Polyglykolester und Polygly-
25 kolether oder Gemische derartiger Lösungsmittel verwen-
det. Vorteilhafterweise enthält die Komponente D minde-
stens ein hochsiedendes, wasserlösliches Lösungsmittel,
d.h. ein Lösungsmittel, dessen Siedepunkt über ca. 150°C
liegt. Gegebenenfalls kann ein zur Anwendung kommendes
30 Lösungsmittelgemisch auch ein oder mehrere wasserunlös-
liche Lösungsmittel, wie z.B. Ester, Ether und/oder
höhere Ketone, enthalten. Niedrigsiedende Lösungsmittel-
anteile können gegebenenfalls zu einem späteren Zeitpunkt
wieder entfernt, z.B. abdestilliert werden.

35

Als geeignete wasserlösliche, hochsiedende Lösungsmittel
kommen insbesondere die (C₁-C₄) Monoalkyl- und Dialkyl-

1 ether des Diethylenglykols und/oder Dipropylenglykols in
Betracht. Günstig für die Stabilität der Dispersion ist
ferner ein Zusatz von Isopropanol, Glykol oder Glyzerin,
einzeln oder im Gemisch, vorzugsweise in einer Menge von
5 1 bis 5 Gew.%, bezogen auf die EndEinstellung.

Besonders günstige Effekte, insbesondere im Hinblick auf
die schmutzabweisende Wirkung, werden erhalten, wenn die
erfindungsgemäße Dispersion zusätzlich mindestens ein an-
10 ionisch dispergiertes (Meth)Acrylsäureester-polymerisat
oder -copolymerisat in Mengen von e Gew.% enthält, wobei
e eine Zahl von 5 bis 25 bedeutet, die zweckmäßigerweise
so gewählt ist, daß die Summe $(a + e) = 15$ bis 30 be-
trägt. Derartige (Meth)Acrylsäureester-polymerisate bzw.
15 -copolymerisate werden zweckmäßigerweise in Form einer
getrennt hergestellten wäßrigen anionischen Dispersion
den erfindungsgemäßen Dispersionen zugesetzt. Außerdem
ist es zweckmäßig, die Polymerisat-bzw. Copolymerisatdis-
persion unter Verwendung einer Verbindung der Formel III
20 oder eines Gemisches derartiger Verbindungen zu disper-
gieren.

Die (Meth)Acrylsäureester-polymerisate oder -copolymeri-
sate enthalten normalerweise Bausteine von Estern der
25 Acryl- und/oder Methacrylsäure mit C_1 - bis C_{18} -Alkoholen
und können z.B. in an sich bekannter Weise hergestellt
werden. Methacrylester-copolymerisate sind bevorzugt,
insbesondere dann, wenn das zu ihrer Herstellung benutzte
Monomergemisch mindestens 80 Gew.% Ester von C_1 - bis
30 C_4 -Alkoholen enthält. Besonders bevorzugt sind Copolyme-
risate aus Methacrylsäuremethyl- und -isobutylester, ins-
besondere dann, wenn in dem Copolymerisat der Methyl-
esteranteil überwiegt. Ganz besonders bevorzugt ist ein
Copolymerisat, hergestellt aus Methacrylsäuremethylester
35 und -isobutylester im Gewichtsverhältnis 3 : 1. Die Her-
stellung dieses Copolymerisats und seine Dispergierung
ist in Beispiel 3 beschrieben. Andere (Meth)Acrylester-

1 polymerisate und -copolymerisate können analog herge-
stellt und dispergiert werden.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen anionischen Dispersionen
5 erfüllen alle Forderungen der Praxis und zeigen insbeson-
dere eine hervorragende Langzeitstabilität bei Temperatu-
ren von -20 bis +40°C. Sie gefrieren zwar bei Minustempe-
raturen, die Dispersion bleibt aber nach dem Auftauen er-
halten, im Gegensatz zu den bisher bekannten Dispersio-
10 nen. Die erfindungsgemäßen wäßrigen anionischen Disper-
sionen zeigen bei der Textilausrüstung einen hervorragenden
oleophobierenden, hydrophobierenden, schmutzabweien-
senden und leitfähigkeitsverbessernden Effekt. Sie können
sowohl allein für die Textilausrüstung eingesetzt werden,
15 wie auch in Kombination mit anderen Ausrüstungsmitteln,
wie Textilharzen auf der Basis Glyoxal oder deren Deriva-
ten, Weichmachern, PVA und EVA oder ähnlichen Dispersio-
nen.

20 Die erfindungsgemäßen wäßrigen anionischen Dispersionen
sind zur Ausrüstung von Textilien aus natürlichen oder
synthetischen Fasern, insbesondere aus Polyamid, Poly-
ester, Polyacrylnitril und Wolle, oder Gemischen dieser
Faserarten geeignet. Das Textilmaterial kann in beliebiger
25 Form vorliegen, so z.B. als Faden, Faser, Garn,
Flocke, als Gewebe, Gestrick, Gewirk oder Vlies, insbe-
sondere jedoch als Teppich.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen können in der Form auf
30 das Textilmaterial aufgebracht werden, in der sie bei der
Herstellung anfallen. Normalerweise wird man sie jedoch
zur Anwendung mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 1
bis 10 Gew.%, vorzugsweise von 1,5 bis 5 Gew.%, verdün-
nen. Die Aufbringung auf das zu behandelnde Textilmate-
35 rial kann in jeder geeigneten Weise erfolgen, so z.B.
durch Spühen, Pflatschen, Foulardieren ect. Die Auftrags-
menge wird so gewählt, daß auf dem Textilmaterial 0,01

1 bis 1 Gew.% Fluor, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 Gew.% Fluor,
vorhanden sind. Dies entspricht etwa einer Menge von 0,1
bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.% Feststoffgehalt.
Nach dem Aufbringen auf das zu behandelnde Textilmaterial
5 erfolgt eine Trocknung bei Temperaturen bis ca. 120°C,
z.B. bei 100 bis 120°C, und anschließend wird eine Wärme-
behandlung bei Temperaturen von ca. 130 bis 190°C, vor-
zugsweise 140 bis 180°C, durchgeführt, die normalerweise
etwa 4 min bis etwa 30 sec dauert.

10 Es hat den Anschein, als ob die in der Dispersion vor-
zugsweise enthaltenen, hochsiedenden organischen Lösungs-
mittel auch eine wichtige Bedeutung bei der Fixierung des
Wirkstoffs der Formel I auf der Faser im Sinne eines Art
15 Carrier-Effekts besitzen.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten Prozentangaben,
sofern nichts anderes angegeben ist, Gewichtsprocente.

20 Beispiel 1:

Herstellung des Produkts A

1080 g (= 2 mol) eines handelsüblichen Gemisches von 2-
Perfluoralkyl-ethanolen der Formel II, in der Einzelpro-
25 dukte mit $n = 7$ bis 11 enthalten sind und $Y = -F$ bedeu-
tet, werden in einem Reaktionsgefäß über den bei 65°C
liegenden Schmelzpunkt aufgeheizt und 30 g N-Methyl-pyr-
rolidon zugegeben. Bei einer Temperatur von 70 bis 75°C
werden dann im Verlauf von 30 min 174.16 g (= 1 mol)
30 eines technischen Gemisches aus 80 % 2,4- und 20 % 2,6-
Tolylen-di-isocyanat unter Rühren zugetropft. Anschlie-
ßend wird im Verlauf von 1 h auf 130°C aufgeheizt, wobei
die Reaktion ab 80°C leicht exotherm verläuft, und die
Temperatur ca. 3 h bis 130°C gehalten.

35

Das Fortschreiten der Reaktion wird an entnommenen Proben
IR-spektroskopisch auf das Verschwinden der Isocyanatban-

1 den kontrolliert. Gegebenenfalls wird die Reaktionszeit verkürzt oder verlängert.

Es werden 1184 g einer gelbbraunen Schmelze erhalten, die
5 beim Erkalten zu einem leicht bräunlichen Kristallkuchen erstarrt.

Fp: 90 bis 118°C. Durchschnittlicher F-Gehalt: 59 %.

Beispiel 2:

10 (Vergleichsbeispiel)

Das Beispiel 1 wird ohne den Zusatz von N-Methyl-pyrrolidon wiederholt. Es werden 1154 g einer schwach gelblichen Schmelze erhalten, die beim Erkalten zu einem harten,
15 schwach gelblichen Kristallkuchen erstarrt.

Fp: 116 bis 120°C. Durchschnittlicher F-Gehalt: 60,5 %.

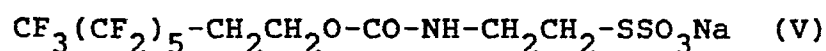
Beispiel 3:

Herstellung eines Methacrylsäureester-Copolymerisats.

20

In einem mit Rührer und Bodenauslauf versehenen 250 ml-Vorratsgefäß werden 75 g Methacrylsäuremethylester und 25 g Methacrylsäure-isobutylester vorgelegt und zu einer homogenen Lösung verrührt, worauf der Rührer abgestellt
25 wird.

In einem 500ml-Polymerisationskolben, ausgerüstet mit Rührer, Thermometer, Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler, Tropftrichter und Zulaufmöglichkeit aus dem Vorratsgefäß
30 werden 130 g Wasser, 30 g einer 25%igen isopropanolischen Lösung eines handelsüblichen Emulgators der Formel V



35 und 22 ml der Monomerenlösung aus dem Vorratsgefäß vorgelegt. Unter Rühren und Einleiten eines schwachen Stickstoffstroms in die Lösung wird der Polymerisations-

1 kolben mittels eines elektrisch beheizten Wasserbads auf
50°C angeheizt (55°C Bad). Nach Erreichen dieser Tempera-
tur werden 0,2 g Kaliumpersulfat in einer Portion zugege-
ben. Die Polymerisationsreaktion wird unmittelbar darauf-
5 hin einsetzen, was an einem Temperaturanstieg bis auf ca.
57°C sowie einer Farbänderung (bläulich fluoreszierend)
festzustellen ist. Beim Überschreiten der Innentemperatur
von 56°C wird mit dem Zutropfen der Monomerenlösung aus
dem Vorratsgefäß sowie einer gesondert hergestellten Ka-
10 talysatorlösung, bestehend aus 0,2 g Natriumpyrosulfit
($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) und 10 g Wasser, begonnen. Gleichzeitig kann
das Einleiten von Stickstoff abgebrochen werden. Die
Monomerenlösung soll nach ca. 1 h, die Katalysatorlösung
etwas später zudosiert sein.

15 Während dieser gesamten Zutropfphase liegt die Reaktions-
temperatur bei 55 bis 60°C bei unveränderter Badtempera-
tur von 55°C. Nach beendetem Zutropfen wird die Polymer-
emulsion auf 60 bis 62°C (65°C Badtemperatur) angeheizt
20 und 1 h unter diesen Bedingungen nachgerührt, anschlie-
ßend auf Raumtemperatur abgekühlt und über einen PE-Sieb-
beutel (105 µm) filtriert. Es werden 270,4 g einer
ca. 40%igen weißlichen, opaken Dispersion erhalten.

25 Beispiel 4:

Herstellung eines Methacrylsäureester-copolymerisats.

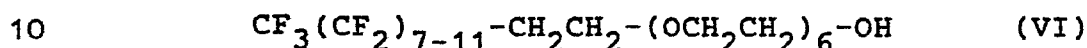
Es wird wie in Beispiel 3 gearbeitet, jedoch werden die
30 g der isopropanolischen Lösung des dort benutzten
Emulgators durch 4 g eines handelsüblichen, als Waschroh-
stoff benutzten Alkansulfonats (z.B. Handelsprodukt
©Warolat U der Firma Bayer AG) ersetzt.

Es werden 244,2 g einer ca. 40%igen weißlichen, opaken
35 Dispersion erhalten.

1 Beispiel 5:

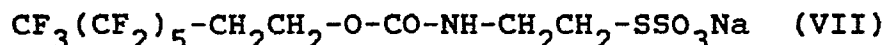
Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion.

5 In einem 200ml-Schliff-Dreihalskolben in Becherform werden 12,1 g des nach Beispiel 1 hergestellten Produkts A, 5 g Diethylenglykol-dimethylether, 5 g Dipropylenglykolmonomethylether und 3 g Perfluoralkylethyl-polyglykol der Formel VI



bei 80 bis 90°C gelöst. Dann werden bei 80°C 5 g einer 25%igen isopropanolischen Lösng einer Verbindung der Formel VII

15



zugemischt.

20 In die Lösung wird bei 80°C unter der Anwendung von starken Scherkräften einer Dispergiermaschine vom Typ Ultraturrax im Laufe von 2 bis 3 min die Lösung von 1,25 g der Verbindung der Formel VII in 48,75 ml Wasser eingetropft, wobei die Temperatur auf 45 bis 50°C abfällt. Bei dieser
25 Temperatur wird noch 10 bis 15 min weiterdispergiert. Hierbei entsteht bereits eine äußerlich ansprechende Emulsion, die aber in dieser Form noch nicht lagerbeständig ist, sondern sich bald absetzt.

30 Die erhaltene Rohdispersion wird dann einer abschließenden Feinbehandlung unterworfen, und zwar durch Beschallung mittels einer Ultraschallmaschine (z.B. vom Typ Sonifier der Firma Branson), bis 90 % der Teilchen eine Größe von 1 µm erreicht oder unterschritten haben.

35 Dies dauert gewöhnlich 10 bis 15 min. Dabei wird die Temperatur zunächst durch Wasserkühlung bei 40 bis 45°C gehalten, gegen Ende durch Kühlung mit Eiswasser auf 20

1 bis 30°C gesenkt.

Zu dieser so erhaltenen Feindispersion werden dann 20 g
des ca. 40%igen, anionisch dispergierten Methacrylester-
5 copolymerisats nach Beispiel 3 hinzugefügt. Die gesamte
Formulierung wird dann nochmals ca 2 min. unter Kühlung
bei 20 bis 30°C mit Ultraschall behandelt. Man erhält
100 g einer feinen, milchig opaken Dispersion mit einem
10 Fluorgehalt von 7 % (bezogen auf Wirksubstanz), die auch
bei Temperaturen von -20°C und +40°C sehr gut lagerstabil
ist.

Nach einem 24stündigem Abkühlen auf -20°C konnte beim
Wiederauftauen keine Veränderung der Dispersion beobach-
15 tet werden.

Beispiel 6:

(Vergleichsbeispiel)

20 Das Beispiel 5 wird wiederholt, dabei wird jedoch das
gemäß Beispiel 1 hergestellte Produkt A durch 11,8 g des
nach Beispiel 2 hergestellten Bisurethans ersetzt.

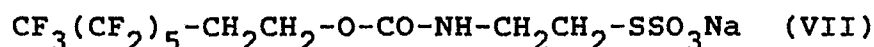
Die erhaltene Dispersion ist nicht lagerbeständig, da
25 sich bereits innerhalb von 24 h ein deutlicher Bodensatz
bildet, der sich im Laufe der Zeit weiter verstärkt.

Beispiel 7:

Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion.

30

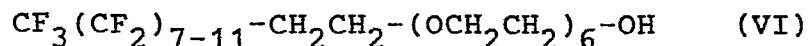
In einem 200 ml-Schliff-Dreihalskolben in Becherform wird
eine Lösung von 1,25 g einer Verbindung der Formel VII



35

in 48,75 ml Wasser und 20 g des ca. 40%igen, anionisch
dispergierten Methacrylester-copolymerisats nach Beispiel

1 4 vorgelegt. In diese Mischung wird unter der starken
Scherwirkung einer Dispergiermaschine von Typ Ultraturrax
eine 80°C heiße Lösung von 12,1 g des nach Beispiel 1
hergestellten Produkts A in 5 g Diethylenglykol-dimethyl-
5 ether, 5 g Dipropylenglykol-monomethylether, 3 g Perfluor-
alkylethyl-polyglykol der Formel VI



10 und 5 g einer 25%igen Lösung der Verbindung der Formel
VII in Isopropanol eingerührt, wobei die Temperatur auf
ca. 35°C abfällt. Man behandelt die Mischung ca. 10 min
lang ohne Kühlung weiter mit dem Ultraturrax, bis die
Temperatur auf 45 bis 50°C angestiegen ist.

15 Hierbei entsteht eine äußerlich ansprechende Emulsion,
die aber in dieser Form noch nicht lagerbeständig ist,
sondern sich bald absetzt.

20 Diese Rohdispersion wird dann einer abschließenden Fein-
behandlung unterworfen, und zwar durch Beschallung mit-
tels einer Ultraschallmaschine (z.B. vom Typ Sonifier der
Firma Branson), bis 90 % der Teilchen eine mittlere Größe
von 1 µm erreicht oder unterschritten haben. Dies
25 dauert gewöhnlich 10 bis 15 min. Dabei wird die Tempe-
ratur zunächst durch Wasserkühlung bei 40 bis 45°C gehal-
ten, gegen Ende durch Kühlung mit Eiswasser auf 20 bis
30°C gesenkt.

30 Man erhält 100 g einer sehr feine, milchig opaken Disper-
sion mit einem Fluorgehalt von 7 % (bezogen auf Wirk-
substanz), die auch bei Temperaturen -20°C und +40°C gut
lagerstabil ist.

35 Beispiel 8:
Haltbarkeitsvergleich bei -20°C.

1 Jeweils 100g-Muster der Dispersionen nach den Beispielen
5 und 7 sowie nach dem Vergleichsbeispiel 6 und sowie zum
Vergleich 100 g eines kationisch dispergierten Handels-
5 produkts werden in einem Kühlschrank 24 h auf -20°C abge-
kühlt. Alle Proben gefrieren dabei. Nach dem Auftauen
sind die Muster der Beispiele 5 und 7 noch einwandfrei
homogen und genauso wirksam wie vor dem Gefriertest. Die
Dispersion des mitgetesteten, kationisch dispergierten
10 Handelsprodukts ist dagegen völlig zerfallen, und auch
die Probe des Vergleichsbeispiels 6 zerfällt beim Auf-
tauen.

Beispiel 9:

15 Anwendung einer erfindungsgemäßen Dispersion.

Die gemäß Beispiel 5 oder 7 hergestellte erfindungsgemäße
Dispersion wird mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von
2 bis 4 Gew.% verdünnt. Durch die so erhaltene Flotte
20 wird zu behandelndes, bahnenförmiges Textilgut hindurch-
geführt und auf einem Foulard abgequetscht. Eine Wieder-
holung dieses Prozesses fördert die Durchdringung des
Substrats und erhöht die Effektivität des erfindungsge-
mäßigen Produkts.

25

Das textile Substrat wird in einem Trockenaggregat bei
Temperaturen bis 120°C getrocknet und anschließend im
gleichen oder einem anderen Aggregat durch eine Wärme-
behandlung bei Temperaturen von 150 bis 180°C 3 min bis 3
30 sek lang fixiert.

Beispiel 10:

Die nach Beispiel 5 hergestellte Dispersion wird mit Was-
ser auf einen Feststoffgehalt von 3 % verdünnt und auf
35 einen PA-Tufted Teppich aufgesprüht. Der Teppich wird
dann bei 110°C getrocknet und anschließend einer 3 min
langen Wärmebehandlung bei 150°C unterzogen.

1

An dem behandelten Teppich werden die Oleophobierung nach der Methode 3M/AATCC 18-1966, die Hydrophobierung/Spray nach der Methode AATCC 22-1952 und die Trockenanschmutzung nach folgender Vorschrift geprüft:

5

In einem zylindrischen, mit einem Deckel verschließbaren Gefäß von 20 cm Länge und einem Durchmesser von 10 cm wird die Teppichprobe ausgelegt. Dann werden 200 g Stahlkugeln von 3 mm Durchmesser und 20 g gesiebter Staubsaugerschmutz hinzugegeben, das Gefäß verschlossen und 1 h auf einem Rollgestell gerollt. Dann wird die Probe entnommen, mit einem Staubsauger abgesaugt und beurteilt.

10

Bei den Ausprüfungen werden die in der nachfolgenden Tabelle I angegebenen Werte erhalten:

15

Tabelle I

F-Auflage bez. auf Pol	Oleopho- bierung 1)	Hydropho- bierung 2)	<u>Trockenanschmutzung</u>	
			AE/ange- schmutzt 3)	AE/angeschmutzt shampooiert 3)
0,05 %	100+5	90/100	4	5
0,1 %	110+6	90/100	4-5	5
0,2 %	120+6	100	5	5
<hr/>				
Feststoff- auflage				
30 bez. auf Pol				
0,5 %	100+6	90	4-5	5
1 %	110+6	90/100	4-5	5
2 %	110+6	90/100	4-5	5

35

Bestmögliche Testresultate:

1. Oleophobierung: 140+8

- 1 2. Hydrophobierung: 100
3. Trockenanschmutzung: 5

5 Die mit einem kationisch dispergierten Handelsprodukt
erzielten Vergleichsergebnisse sind in Tabelle II angege-
ben:

Tabelle II

10	F-Auflage bez. auf Pol	Oleopho- bierung 1)	Hydropho- bierung 2)	Trockenanschmutzung	
				AE/ange- schmutzt 3)	AE/angeschmutzt schamponiert 3)
15	0,05 %	110+6	70/80	2-3	4-5
	0,1 %	110+6	80	2-3	4-5
	0,2 %	110+6	80	3	4-5
20	Feststoff- auflage bez. auf Pol				
	0,5 %	110+6	70	2-3	4-5
	1 %	110+6	70	2-3	4-5
	2 %	110+6	70/80	2-3	4-5

25

(AE = Anfangseffekt)

30

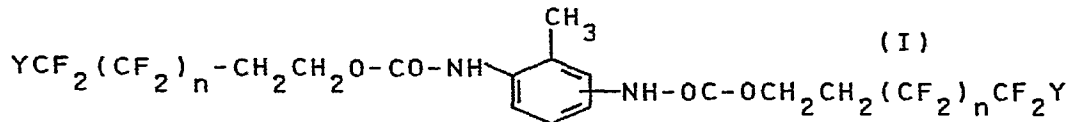
35

1

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Wäßrige anionische Dispersion, enthaltend

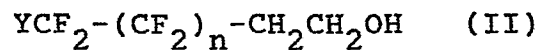
5 A) a % eines Produktes, das mindestens ein Bis-(2-fluoralkyl-ethoxy-carbonylamino)-toluol der Formel I



10

wobei n eine Zahl von 5 bis 15 und Y = -H oder -F bedeuten, enthält, das durch Umsetzung von 2-Perfluoralkylethanol der Formel II

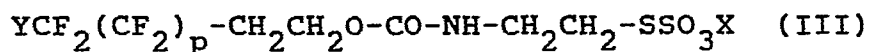
15



wobei n und Y die bereits genannte Bedeutungen besitzen, mit Tolylen-di-isocyanat im Molverhältnis (1,8 bis 2) : 1 in Gegenwart von 2 bis 5 % N-Methyl-pyrrolidon, bezogen auf die Verbindung der Formel II, herstellbar ist,

20

B) b % mindestens eines Emulgators der Formel III

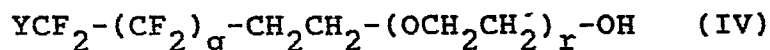


25

wobei p eine Zahl von 5 bis 15, Y -H oder -F und X ein einwertiges Kation bedeuten,

C) c % mindestens eines nichtionischen Emulgators der Formel IV

30



wobei Y -H oder -F, q eine Zahl von 5 bis 15, r eine Zahl von 0 bis 10 bedeuten und

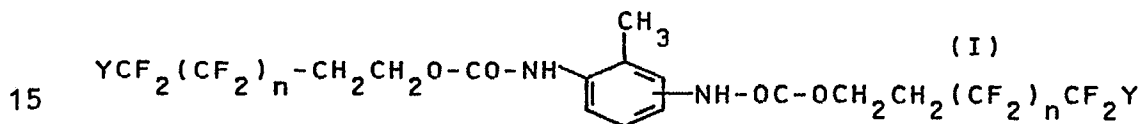
D) d % eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemischs, wobei a eine Zahl von 5 bis 25, b eine Zahl von 1 bis 14, c eine Zahl von 1 bis 14, d eine Zahl von 5 bis 30 bedeu-

35

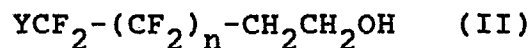
1 ten und dabei die Zahlenwerte für b und c so gewählt sind, daß die Summe $(b + c) = 2$ bis 15 beträgt.

2. Wäßrige anionische Dispersion nach Anspruch 1, dadurch
5 gekennzeichnet, daß $b = 1$ bis 9 und $c = 1$ bis 9 bedeuten und so gewählt sind, daß die Summe $b + c = 2$ bis 12 und/oder $d = 10$ bis 25 bedeutet.

3. Wäßrige anionische Dispersion nach Anspruch 1 und/oder
10 2, enthaltend ein Produkt das mindestens ein Bis-(2-fluoralkyl-ethoxy-carbonylami-
no)-toluol der Formel I



wobei n eine Zahl von 5 bis 15 und $Y = -\text{H}$ oder $-\text{F}$ bedeu-
20 ten, enthält, das durch Umsetzung von 2-Perfluoralkyl-
ethanol der Formel II



wobei n und Y die bereits genannten Bedeutungen besitzen,
25 mit Toluol-diisocyanat im Molverhältnis (1,8 bis 2) : 1
in Gegenwart von 2 bis 3,5 Gew.% N-Methyl-pyrrolidon,
bezogen auf die Verbindung II, herstellbar ist.

4. Wäßrige anionische Dispersion nach einem oder mehreren
30 der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in den
Verbindungen der Formeln I, II, III und/oder IV $Y = -\text{F}$
und/oder daß in den Verbindungen der Formel I $n = 5$ bis
11, vorzugsweise 7 bis 11, in den Verbindungen der Formel
III $p = 5$ bis 11, vorzugsweise 7 bis 11, und/oder in den
35 Verbindungen der Formel IV $q = 5$ bis 11, vorzugsweise 7
bis 11, und $r = 4$ bis 8 bedeutet.

1

5. Wäßrige anionische Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion mindestens einen (C₁-C₄) Monoalkyl- oder Dialkylether des Diethylenglykols oder Dipropylenglykols und/oder 1 bis 5 Gew.% Isopropanol, Glykol und/oder Glycerin enthält.

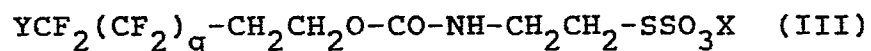
10

6. Wäßrige anionische Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 5 bis 25 Gew.% mindestens einer anionischen Dispersion eines (Meth)Acrylester-polymerisats oder -copolymerisats, vorzugsweise eines Mischpolymerisat aus Methacrylsäure-methylester und Methacrylsäureisobutylester enthält.

15

7. Wäßrige anionische Dispersion nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, daß die anionische Dispersion des (Meth)Acrylesterpolymerisats als Emulgator eine Verbindung der Formel III

20

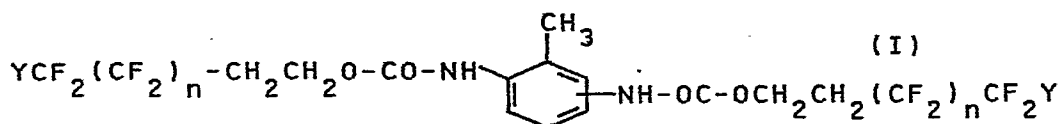


enthält, wobei Y -H oder -F, q 5 bis 15 und X ein Kation bedeuten.

25

8. Produkt, das mindestens ein Bis-(2-fluoralkyl-ethoxy-carbonylamino)-toluol der Formel I

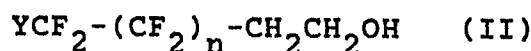
30



wobei n eine Zahl von 5 bis 15 und Y = -H oder -F bedeuten, enthält, das durch Umsetzung von 2-Perfluoralkylethanol der Formel II

35

1

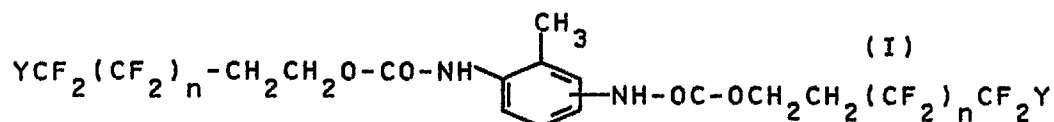


wobei n und Y die bereits genannte Bedeutungen besitzen,
 5 mit Tolylen-di-isocyanat im Molverhältnis (1,8 bis 2) : 1
 in Gegenwart von 2 bis 5 %, vorzugsweise 2 bis 3,5 %, N-
 Methyl-pyrrolidon, bezogen auf die Verbindung der Formel
 II, herstellbar ist.

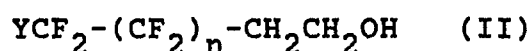
10 9. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen anionischen
 Dispersionen eines oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 7,
 dadurch gekennzeichnet, daß

A) ein Produkt, das mindestens ein Bis-(2-fluoralkyl-
 ethoxy-carbonylamino)-toluol der Formel I

15

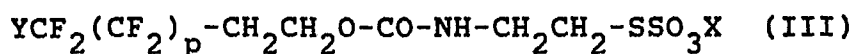


wobei n eine Zahl von 5 bis 15 und Y = -H oder -F bedeu-
 20 ten, enthält, das durch Umsetzung von 2-Perfluoralkyl-
 ethanol der Formel II



25 wobei n und Y die bereits genannte Bedeutungen besitzen,
 mit Tolylen-di-isocyanat im Molverhältnis (1,8 bis 2) : 1
 in Gegenwart von 2 bis 5 %, vorzugsweise 2 bis 3,5 %, N-
 Methyl-pyrrolidon, bezogen auf die Verbindung der Formel
 II, herstellbar ist, in einem organischen Lösungsmittel
 30 oder Lösungsmittelgemisch gelöst und mit

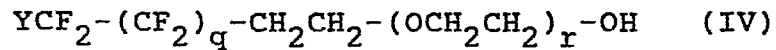
B) mindestens einem Emulgator der Formel III



35

1 wobei p eine Zahl von 5 bis 15, Y -H oder -F und X ein
einwertiges Kation bedeuten, und
C) mindestens einem nichtionischen Emulgator der Formel
IV

5



wobei Y = -H oder -F, q eine Zahl von 5 bis 15, r eine
Zahl von 0 bis 10 bedeuten und gegebenenfalls weiterem
10 organischen Lösungsmittel in Wasser dispergiert werden,
wobei die Mengenverhältnisse so gewählt werden, daß Dis-
persionen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7
entstehen.

15 10. Verwendung der wäßrigen anionischen Dispersion eines
oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 7 zur Oleophob- und
Hydrophob-ausrüstung von Textilien.

20

25

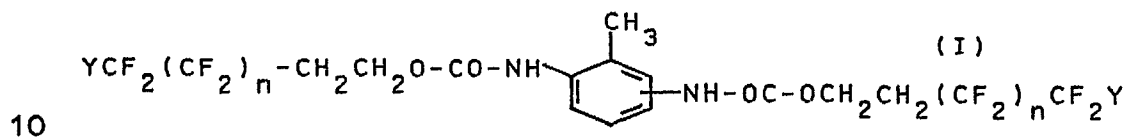
30

35

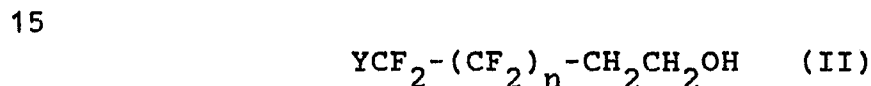
1 P A T E N T A N S P R Ü C H E für den Vertragsstaat AT

1. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen anionischen
Dispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß

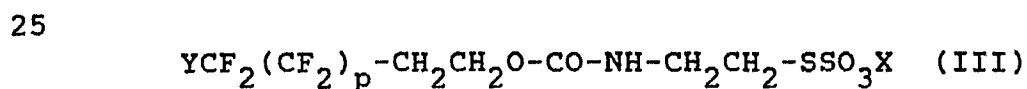
5 A) ein Produkt, das mindestens ein Bis-(2-fluoralkyl-
ethoxy-carbonylamino)-toluol der Formel I



wobei n eine Zahl von 5 bis 15 und Y = -H oder -F bedeu-
ten, enthält, das durch Umsetzung von 2-Perfluoralkyl-
ethanol der Formel II

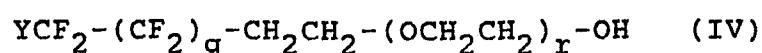


wobei n und Y die bereits genannte Bedeutungen besitzen,
mit Tolylen-di-isocyanat im Molverhältnis (1,8 bis 2) : 1
20 in Gegenwart von 2 bis 5 %, vorzugsweise 2 bis 3,5 %, N-
Methyl-pyrrolidon, bezogen auf die Verbindung der Formel
II, herstellbar ist, in einem organischen Lösungsmittel
oder Lösungsmittelgemisch gelöst und mit
B) mindestens einem Emulgator der Formel III



wobei p eine Zahl von 5 bis 15, Y -H oder -F und X ein
einwertiges Kation bedeuten, und

30 C) mindestens einem nichtionischen Emulgator der Formel
IV



35 wobei Y = -H oder -F, q eine Zahl von 5 bis 15, r eine
Zahl von 0 bis 10 bedeuten und gegebenenfalls weiterem

1 organischen Lösungsmittel in Wasser dispergiert werden,
wobei die Mengenverhältnisse so gewählt werden, daß Dis-
persionen entstehen, die 5 bis 25 Gew.% des Produktes A,
1 bis 14 Gew.% des Produktes B, 1 bis 14 Gew.% des Pro-
5 duktes C, 5 bis 30 Gew.% eines organischen Lösungsmittels
oder Lösungsmittelgemischs enthalten, wobei die Summe für
die Produkte B und C 2 bis 15 Gew.% beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
10 bei der Herstellung die Mengenverhältnisse so gewählt
werden, daß Dispersionen entstehen, die 1 bis 9 Gew.% des
Produktes B und 1 bis 9 Gew.% des Produktes C enthalten,
wobei die Summe für die Produkte B und C 2 bis 12 Gew.%
beträgt.

15

3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß bei der Herstellung der Dispersion ein Pro-
dukt A verwendet wird, das durch Umsetzung einer Verbin-
dung der Formel I mit einer Verbindung der Formel II im
20 Molverhältnis (1,8 bis 2) : 1 in Gegenwart von 2 bis 3,5
Gew.% N-Methyl-pyrrolidon, bezogen auf die Verbindung II,
herstellbar ist.

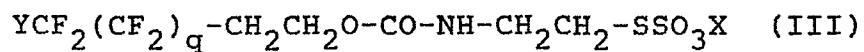
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
25 3, dadurch gekennzeichnet, daß solche Verbindungen einge-
setzt werden, bei denen $Y = -F$ und/oder $n = 5$ bis 11,
vorzugsweise 7 bis 11, und/oder $p = 5$ bis 11, vorzugswei-
se 7 bis 11 und/oder $q = 5$ bis 11, vorzugsweise 7 bis 11,
und/oder $r = 4$ bis 8 bedeuten.

30

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
4, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsprodukte so
ausgewählt werden, daß die Dispersion mindestens einen
(C_1-C_4)Monoalkyl- oder Dialkylether des Diethylenglykols
35 oder Dipropylenglykols und/oder 1 bis 5 Gew.% Isopropa-
nol, Glykol und/oder Glycerin enthält.

1 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
5, dadurch gekennzeichnet, daß Ausgangsprodukte so ausge-
wählt werden, daß die Dispersion zusätzlich 5 bis 25
Gew.% mindestens einer anionischen Dispersion eines
5 (Meth)Acrylesterpolymerisats oder -copolymerisats, vor-
zugsweise eines Mischpolymerisat aus Methacrylsäure-
methylester und Methacrylsäureisobutylester enthält.

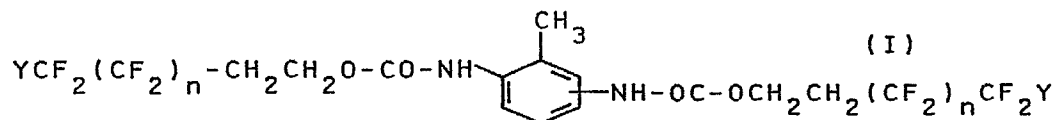
7. Verfahren nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, daß
10 die Ausgangsprodukte so ausgewählt werden, daß die an-
ionische Dispersion des (Meth)Acrylesterpolymerisats als
Emulgator eine Verbindung der Formel III



15

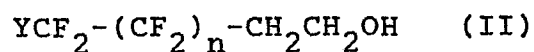
enthält, wobei Y -H oder -F, q 5 bis 15 und X ein Kation
bedeuten.

8. Verfahren zur Herstellung eines ein Bis-(2-fluoralkyl-
20 ethoxy-carbonylamino)-toluol der Formel I



25

wobei n eine Zahl von 5 bis 15 und Y = -H oder -F bedeu-
ten, enthaltenden Produkts, dadurch gekennzeichnet, daß
2-Perfluoralkyl-ethanol der Formel II



30

wobei n und Y die bereits genannte Bedeutungen besitzen,
mit Tolylen-di-isocyanat im Molverhältnis (1,8 bis 2) : 1
in Gegenwart von 2 bis 5 %, vorzugsweise 2 bis 3,5 %, N-
Methyl-pyrrolidon, bezogen auf die Verbindung der Formel
35 II umgesetzt wird.

1

9. Verwendung der nach einem oder mehreren der Ansprüche
1 bis 7 herstellbaren wäßrigen anionischen Dispersion zur
Oleophob- und Hydrophob-ausrüstung von Textilien.

5

10

15

20

25

30

35