



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2005 000 316 T5** 2007.02.08

(12)

## Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der  
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2005/090420**  
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)  
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2005 000 316.7**  
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2005/005114**  
(86) PCT-Anmeldetag: **22.03.2005**  
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **29.09.2005**  
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung  
in deutscher Übersetzung: **08.02.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08F 20/24** (2006.01)  
**C08F 2/30** (2006.01)  
**C09K 3/18** (2006.01)

(30) Unionspriorität:  
**2004-086082 24.03.2004 JP**

(71) Anmelder:  
**Unimatec Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP**

(74) Vertreter:  
**HOFFMANN & EITLE, 81925 München**

(72) Erfinder:  
**Horiuchi, Masayoshi, Kitaibaraki, Ibaraki, JP;  
Sagawa, Toshimasa, Kitaibaraki, Ibaraki, JP;  
Tatsu, Haruyoshi, Kitaibaraki, Ibaraki, JP**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Acrylcopolymers**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Erzeugung eines Acrylcopolymers, das die Emulsionspolymerisation einer Monomermischung von (a) 30 bis 70 Gew.-% eines Perfluoralkylalkyl(meth)acrylats, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel:



(worin R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, R' ist eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und Rf ist eine Perfluoralkylgruppe mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen), (b) 25 bis 60 Gew.-% Stearyl(meth)acrylat, (c) 0,1 bis 5 Gew.-% (Meth)acrylamid, und (d) 0,1 bis 5 Gew.-% N-Methylol(meth)acrylamid in Gegenwart eines nicht-ionischen und/oder kationischen Tensids umfasst, gekennzeichnet durch die Verwendung einer auf Polypropylenglykol-basierenden Verbindung als Emulgatorshilfe zur selben Zeit.

**Beschreibung**

## Technisches Gebiet

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung eines Acrylcopolymers und insbesondere ein Verfahren zur Erzeugung eines Acrylcopolymers durch Emulsionspolymerisation, das als effektive Komponente eines Wasser- und Ölrepellent usw. verwendet werden kann.

## Stand der Technik

**[0002]** Die gegenwärtige Anmelderin hat soweit ein Wasser- und Ölrepellent vorgeschlagen, umfassend ein Acrylcopolymer als effektiven Bestandteil, hergestellt durch Copolymerisation von (a) Perfluoralkylethyl(meth)acrylat, (b) Stearyl(meth)acrylat, (c) 2-Chlorethylvinylether, (d) N-Methylol(meth)acrylamid, und falls nötig, (e) Hydroxyalkyl(meth)acrylat. Bei der Herstellung des Acrylcopolymers durch Emulsionspolymerisation weist die Monomermischung zur Verwendung in der Polymerisationsreaktion Probleme im Hinblick auf die mechanische Emulgationsfähigkeit und Polymerisationsstabilität auf und die resultierende Emulsion kann der Emulsionsstabilität, Konservierungsstabilität und weiter der Waschstabilität bei einer Verwendung als Wasser- und Ölrepellent nicht vollständig entsprechen.

Patentliteratur 1: JP-A-10-237133

**[0003]** Ein Verfahren zur Erzeugung eines Fluorpolymers durch Emulgation einer Monomermischung, umfassend ein fluoriertes (Meth)acrylsäuremonomer und Acrylamid als essentielle Bestandteile durch ein kräftige Emulgationsmittel und durch eine Miniemulsionspolymerisation, stabilisiert mit einem nicht-ionischen, anionischen oder kationischen Tensid, beispielsweise Sulfobernsteinsäure, wie Natriumbis(tridecyl)sulfosuccinat oder ein quaternäres Ammoniumsalz, im wesentlichen in Abwesenheit eines Lösungsmittels, wurde ebenfalls vorgeschlagen. Die resultierende Fluorpolymeremulsion übt jedoch keinerlei Wasserabstoßung bei Fasern aus.

Patentliteratur 2: JP-A-2002-530443

**[0004]** Wenn N-Methylolacrylamid als Acrylamid verwendet wird, zeigt die resultierende Fluorpolymeremulsion jedoch eine gute Wasser- und Ölabstoßung bei Polyamidfasern, jedoch hat die resultierende Emulsion größere Teilchengrößen und eine schlechte Konservierungsstabilität. Tatsächlich ist es ein Polymerisationsreaktionsprodukt, das leicht Schaum oder Präzipitate bildet.

## Offenbarung der Erfindung

## Durch die Erfindung zu lösendes Problem

**[0005]** Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Erzeugung eines Acrylpolymer mit ausgezeichneter mechanischer Emulgationsfähigkeit der Monomermischung, einer ausgezeichneten Emulsionsstabilität zum Zeitpunkt der Polymerisation und Bildung und einer guten Wasser- und Ölabstoßung bereitzustellen.

## Mittel zur Lösung des Problems

**[0006]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung kann durch Erzeugung eines Acrylpolymer erreicht werden, wobei eine auf Polypropylenglykol basierende Verbindung mit einem Molekulargewicht von 250 bis 5.000 als Emulgationshilfe und simultan bei der Emulsionspolymerisation eine Monomermischung, umfassend (a) 30 bis 70 Gew.-% eines Perfluoralkylalkyl(meth)acrylats, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel:



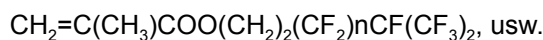
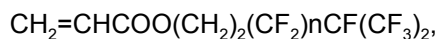
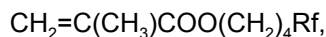
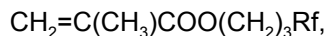
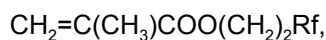
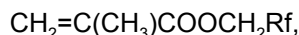
(worin R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, R' ist eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und Rf ist eine Perfluoralkylgruppe mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen), (b) 25 bis 60 Gew.-% Stearyl(meth)acrylat, (c) 0,1 bis 5 Gew.-% (Meth)acrylamid, und (d) 0,1 bis 5 Gew.-% N-Methylol(meth)acrylamid in Gegenwart eines nicht-ionischen und/oder kationischen Tensids verwendet wird, wobei die Bezeichnung "(Meth)acrylat" Acrylat oder Methacrylat bedeutet und "(Meth)acrylamid" Acrylamid oder Methacrylamid bedeutet.

## Wirkung der Erfindung

**[0007]** Gemäß dem vorliegenden Verfahren zur Erzeugung eines Acrylcopolymers können solche Wirkungen erhalten werden, dass das als wässrige Dispersion erhaltene Acrylcopolymer eine ausgezeichnete Wasser- und Ölabstoßung aufweist und dass die wässrige Dispersion geringe Werte jeweils im prozentualen Gewichtsverhältnis an Präzipitaten und 10 %, 50 % und 90 Teilchengrößen aufweist und auch eine ausgezeichnete Konservierungsstabilität aufweist.

## Beste Ausführungsformen der Erfindung

**[0008]** Perfluoralkylalkyl(meth)acrylat, wie z.B.



können in einem Anteil von ungefähr 30 bis ungefähr 70 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 35 bis ungefähr 65 Gew.-%, in dem Copolymer als Bestandteil (a) copolymerisiert werden. Wenn der Copolymerisationsanteil weniger als ungefähr 30 Gew.-% beträgt, kann die Wasser- und Ölabstoßung nicht vollständig ausgeübt werden. Als Perfluoralkylgruppe Rf können Mischgruppen mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen verwendet werden.

**[0009]** Die Stearyl(meth)acrylatgruppe als Bestandteil (b) kann in einem Anteil von ungefähr 25 bis ungefähr 60 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 30 bis ungefähr 60 Gew.-%, in dem Copolymer copolymerisiert werden. Wenn der Copolymerisationsanteil weniger als ungefähr 25 Gew.-% beträgt, kann keine gute Wasserabstoßung mehr erreicht werden.

**[0010]** (Meth)acrylamid als Bestandteil (c) kann in einem Anteil von ungefähr 0,1 bis ungefähr 5 Gew.-% copolymerisiert werden, vorzugsweise ungefähr 1 bis ungefähr 4 Gew.-% in dem Copolymer. Wenn der Copolymerisationsanteil weniger als ungefähr 0,1 Gew.-% beträgt, wird die Monomeremulgationsfähigkeit schlecht, was zu einer Verminderung der Wasser- und Ölabstoßung führt, wie auch der Emulsionskonservierungsstabilität.

**[0011]** N-Methylol(meth)acrylamid als Bestandteil (d) kann in dem Copolymer in einem Anteil von ungefähr 0,1 bis ungefähr 5 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 0,5 bis ungefähr 3 Gew.-% copolymerisiert werden. Wenn der Copolymerisationsanteil weniger als ungefähr 0,1 Gew.-% beträgt, kann keine Verbesserung der Wasser- und Ölabstoßung und der Haltbarkeit erreicht werden.

**[0012]** Im Fall der Copolymerisation dieser Bestandteile (c) und (d) kann eine simultane Verwendung eines Vernetzungsmittels, wie z.B. methyliertes Melamin, blockiertes Isocyanat usw., die Haltbarkeit weiter verbessern.

**[0013]** Andere copolymerisierbare Monomere können in dem Copolymer in einem solchen Bereich copolymerisiert werden, um die Eigenschaften nicht zu verschlechtern, beispielsweise in einem Anteil von nicht mehr als 30 Gew.-% in dem Copolymer. Solche copolymerisierbaren Monomere beinhalten beispielsweise Vinylverbin-

dungen, wie z.B. Styrol, Vinyltoluol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinylnaphthalin, Acrylonitril, Methacrylonitril, Acetonacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 2-Hydroxy-3-chlorpropyl(meth)acrylat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Chlorethylvinylether, Hydroxyethylvinylether, Hydroxybutylvinylether, Pentafluorpropyl(meth)acrylat, Trifluorethyl(meth)acrylat usw., und Dienverbindungen, wie z.B. Isopren, Pentadien, Butadien, usw.

**[0014]** Wenn nötig, kann ein polyfunktionelles Monomer oder ein Oligomer ebenfalls in einem Anteil von nicht mehr als 30 Gew.-% in dem Copolymer copolymerisiert werden. Ein solches polyfunktionelles Monomer oder Oligomer beinhaltet beispielsweise Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Propylenglykoldi(meth)acrylat, 1,4-Butandiol-di(meth)acrylat, 1,6-Hexandiol-di(meth)acrylat, 1,9-Nonandiol-di(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldi(meth)acrylat, Polypropylenglykoldi(meth)acrylat, Bisphenol A-Ethylenoxidaddukt-diacrylat, Dimethyloltricyclodecandiacrylat, Glycerinmethacrylatacrylat, 3-Acryloyloxyglycerinmonomethacrylat, usw.

**[0015]** Um die Emulsionsdispersionsfähigkeit des Copolymers zu erleichtern, können ein hydrophiles Monomer, wie z.B. ein quaternäres Salz von N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Polyethylenglykolmono(meth)acrylat, Polypropylenglykolmono(meth)acrylat, Polyethylenglykolpolypropylenglykolmono(meth)acrylat usw. weiter in einem Anteil von nicht mehr als 1 Gew.-% in dem Copolymer, umfassend diese individuellen Monomerbestandteile, copolymerisiert werden.

**[0016]** Das Copolymer kann durch ein Emulsionspolymerisationsverfahren erzeugt werden. Bei dem Emulsionspolymerisationsverfahren werden die individuellen Monomere in einem wässrigen Medium durch verschiedene Tenside emulsionsdispertiert, vorzugsweise einem nicht-ionischen Tensid, einem kationischen Tensid oder einer Mischung daraus, und die Polymerisationsreaktion wird bei ungefähr 65 bis ungefähr 75°C in der Gegenwart eines radikalischen Initiators, wie z.B. 2,2'-Azobis(2-aminopropan)-dihydrochlorid, Azobisisobutyramidinhydrochlorid usw. durchgeführt. Vor der Emulsionspolymerisationsreaktion kann die Monomermischung in dem wässrigen Medium durch kräftige Emulgationsmittel, wie z.B. einen Hochdruckhomogenisator, eine Kolloidmühle, einen Ultraschalldispersionsapparat usw. emulsionsdispertiert werden.

**[0017]** Das heißt, diese individuellen Monomere können in Gegenwart eines oberflächenaktiven Emulgators, vorzugsweise eines auf Polyethylenoxid-basierenden nicht-ionischen Tensids oder eines kationischen Tensids copolymerisiert werden und mit einer auf Polypropylenglykol-basierenden Verbindung mit einem Molekulargewicht von 250 bis 5.000, vorzugsweise 300 bis 3.000, als Emulgationshilfe. Die gegenwärtige Anmelderin hat bereits eine Polymerisationsreaktion in Polypropylenglykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von nicht mehr als ungefähr 1.000 bei der Herstellung eines Antischimmel-Verarbeitungsmittels vorgeschlagen, durch Copolymerisation eines Fluoralkylgruppen-haltigen Monomers mit einem hydrophilen Gruppen-haltigen Monomer, wobei das niedermolekulare Polypropylenglykol als Lösungsmittel für die Lösungspolymerisationsreaktion verwendet wird, jedoch nicht als Emulgationshilfe für das Emulsionspolymerisationsverfahren. Patentreferenz 3: JP-A-2001-106711

**[0018]** Als Tensid, das als Emulgator wirkt, kann vorzugsweise mindestens eines aus auf Polyethylenoxid-basierenden nichtionischen Tensiden und kationischen Tensiden in einem Anteil von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, auf der Basis der Menge der gesamten Monomere verwendet werden. Das auf Polyethylenoxid-basierende nicht-ionische Tensid für die Verwendung hier beinhaltet beispielsweise Kondensationsprodukte von Polyethylenoxid mit Hexylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, polycyclischem Phenylether, Hexadecanol, Ölsäure, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylaminen, Sorbitanmonofettsäure usw., und vorzugsweise ein Kondensationsprodukt von Polyethylenoxid mit Octylphenol oder Nonylphenol. Das kationische Tensid für die Verwendung hier beinhaltet beispielsweise quaternäre Ammoniumsalze, wie z.B.

Stearyltrimethylammoniumchlorid,  
Distearyldimethylammoniumchlorid,  
Dodecyltrimethylammoniumacetat,  
Dodecyltrimethylammoniumchlorid,  
Tetradecyltrimethylammoniumchlorid,  
Hexadecyltrimethylammoniumchlorid,  
Octadecyltrimethylammoniumchlorid,  
Dodecylbenzyltrimethylammoniumchlorid,  
Dodecylmethyldi(polyoxyethylen)ammoniumchlorid,  
Diocadecyldimethylammoniumchlorid etc., und  
Alkylpyridiniumsalze.

**[0019]** Als auf Polypropylenglykol-basierende Verbindung zur Verwendung als Emulgationshilfe in Kombination mit diesen Emulgatoren können Polypropylenglykol, Polypropylenglykolterminierter Monomethylether, Propylenglykoladdukte von Glycerin etc. in einem Anteil von 10 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 70 Gew.-%, auf der Basis der Menge der Gesamtmonomere verwendet werden. In dem Fall der Verwendung von keinerlei solchen auf Polypropylenglykol-basierenden Verbindungen oder bei der Verwendung von Dipropylenglykol (Molekulargewicht: 134) oder 1,6-Hexandiol anstelle davon, wird sich die Emulsionsstabilität der wässrigen Dispersion, angegeben durch das Prozentgewichtsverhältnis von Präzipitaten, und 10, 50 und 90 % Teilchengrößen erniedrigen. Im Fall der Verwendung von auf Polypropylenglykol-basierenden Verbindungen mit einem Molekulargewicht von mehr als 5.000 wird sich die Emulsionsstabilität auch erniedrigen.

**[0020]** Das Emulsionspolymerisationsprodukt kann als Wasser- und Ölrepellent nach weiterer Verdünnung einer wässrigen Dispersion mit einer Konzentration von Feststoffen von ungefähr 10 bis ungefähr 40 Gew.-% auf ungefähr 0,05 bis ungefähr 5 Gew.-% mit Wasser verwendet werden.

**[0021]** Die Copolymerlösung oder die wässrige Dispersion, verdünnt auf eine solche Konzentration, kann auf Materialien angewandt werden, die durch solche Mittel zu behandeln sind, wie Sprühen, Eintauchen, Schaumbeschichten usw. Die zu behandelnden Materialien beinhalten beispielsweise Faserprodukte, Leder, Glas, Keramiken, Metalle, Kunststoffe usw., und das gegenwärtige Wasser- und Ölrepellent kann insbesondere effektiv auf Produkte natürlicher Fasern von Baumwolle, Hanf, Seide usw., synthetische Fasern von Polyamid, Polyester usw., semi-synthetische Fasern von Rayon, Acetat usw. oder ihre Mischfasern angewandt werden.

#### Beispiele

**[0022]** Die vorliegende Erfindung wird im Detail unten beschrieben, wobei auf die Beispiele Bezug genommen wird.

#### Beispiel 1

|                                                                                                                                                                                                                                                        | Gew.-Teile |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Perfluoralkylethylacrylat,<br>(eine Mischung aus insgesamt 91 % Rf-Gruppen:<br>6 % C <sub>6</sub> , 52 % C <sub>8</sub> , 24 % C <sub>10</sub> , 7 % C <sub>12</sub> und 2 % C <sub>14</sub> ,<br>durchschnittliche Zahl der Kohlenstoffatome:<br>8,8) | 133,5      |
| Stearylacrylat                                                                                                                                                                                                                                         | 82,4       |
| Stearylmethacrylat                                                                                                                                                                                                                                     | 66,1       |
| Laurylmercaptan                                                                                                                                                                                                                                        | 0,9        |
| Propylenglykol                                                                                                                                                                                                                                         | 57,0       |
| (Uniol D-400, ein Produkt der NOF Corp.;<br>Molekulargewicht: 400)                                                                                                                                                                                     |            |
| Polyoxyethylen-(n:20)-mono(octylphenyl)ether                                                                                                                                                                                                           | 9,0        |
| Stearyltrimethylammoniumchlorid                                                                                                                                                                                                                        | 7,3        |
| Distearyldimethylammoniumchlorid                                                                                                                                                                                                                       | 17,4       |
| deionisiertes Wasser                                                                                                                                                                                                                                   | 400,1      |

**[0023]** Die vorstehenden Bestandteile wurden in einen Reaktor geladen und einer Emulgationsbehandlung fünfmal bei 60 MPa unterzogen, wobei ein Hochdruckhomogenisator verwendet wurde. Die resultierende Emulsion wurde mit Stickstoffgas 30 Minuten gespült, und dann wurde die Innentemperatur des Reaktors langsam auf 40°C angehoben, gefolgt von sukzessiver Zugabe von

- 7,8 Gew.-Teilen Acrylamid und 4,0 Gew.-Teilen N-Methylolacrylamid, gelöst in 100 Gew.-Teilen deionisiertem Wasser;
- 5,9 Gew.-Teilen 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)Dihydrochlorid, gelöst in 100 Gew.-Teilen deionisiertem Wasser

woraufhin eine weitere langsame Anhebung der Innentemperatur auf 70°C stattfand, um die Reaktion 4 Stunden durchzuführen. Nach der Reaktion wurden 978 Gew.-Teile einer wässrigen Dispersion mit einer Konzentration von Feststoffen von 32 Gew.-% bei Abkühlung erhalten.

## Beispiel 2

**[0024]** In Beispiel 2 wurde dieselbe Menge einer Mischung von Perfluoralkylethylacrylaten mit insgesamt 91 % Rf-Gruppen: 2 % C<sub>6</sub>, 39 % C<sub>8</sub>, 37 % C<sub>10</sub>, 10 % C<sub>12</sub>, 2 % C<sub>14</sub>, 0,6 % C<sub>16</sub> und 0,1 % C<sub>18</sub> und einer durchschnittlichen Zahl von Kohlenstoffatomen: 9,4 verwendet.

## Vergleichsbeispiel 1

|                                                                                                                                                                                                                                                         | Gew.-Teile |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Perfluoralkylethylacrylat,<br>(eine Mischung aus insgesamt 91 % Rf-Gruppen:<br>6 % C <sub>6</sub> , 52 % C <sub>8</sub> , 24 % C <sub>10</sub> , 7 % C <sub>12</sub> und 2 % C <sub>14</sub> ,<br>durchschnittliche Zahl der Kohlenstoffatome:<br>8, 8) | 150,0      |
| Stearylacrylat                                                                                                                                                                                                                                          | 75,0       |
| 2-Chlorethylvinylether                                                                                                                                                                                                                                  | 15,0       |
| 2-Hydroxyethylmethacrylat                                                                                                                                                                                                                               | 3,0        |
| Laurylmercaptan                                                                                                                                                                                                                                         | 0,9        |
| Aceton                                                                                                                                                                                                                                                  | 30,0       |
| Polyoxyethylen-(n:20)-mono(octylphenyl)ether                                                                                                                                                                                                            | 1,0        |
| Stearyltrimethylammoniumchlorid                                                                                                                                                                                                                         | 1,0        |
| deionisiertes Wasser                                                                                                                                                                                                                                    | 510,0      |

**[0025]** Die vorstehenden Bestandteile wurden in einen Reaktor geladen und einer Emulgationsbehandlung fünfmal bei 60 MPa unterzogen, wobei ein Hochdruckhomogenisator verwendet wurde und die resultierende Emulsion wurde mit Stickstoffgas 30 Minuten gespült. Dann wurde die Innentemperatur des Reaktors langsam auf 40°C angehoben, gefolgt von sukzessiver Zugabe von

- 3,0 Gew.-Teilen Acrylamid, gelöst in 100 Gew.-Teilen deionisiertem Wasser;
- 5,9 Gew.-Teilen 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)Dihydrochlorid, gelöst in 100 Gew.-Teilen deionisiertem Wasser

woraufhin eine weitere langsame Anhebung der Innentemperatur auf 70°C stattfand, um die Reaktion 4 Stunden durchzuführen. Nach der Reaktion wurden 968 Gew.-Teile einer wässrigen Dispersion mit einer Konzentration von Feststoffen von 25 Gew.-% bei Abkühlung erhalten.

## Vergleichsbeispiel 2

|                                                                                                                                                                                                                                                        | Gew.-Teile |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Perfluoralkylethylacrylat,<br>(eine Mischung aus insgesamt 91 % Rf-Gruppen:<br>6 % C <sub>6</sub> , 52 % C <sub>8</sub> , 24 % C <sub>10</sub> , 7 % C <sub>12</sub> und 2 % C <sub>14</sub> ,<br>durchschnittliche Zahl der Kohlenstoffatome:<br>8,8) | 8,3        |
| Natriumbis(tridecyl)sulfosuccinat                                                                                                                                                                                                                      | 4,0        |
| Borax                                                                                                                                                                                                                                                  | 0,1        |
| deionisiertes Wasser                                                                                                                                                                                                                                   | 480,0      |

**[0026]** Die vorstehenden Bestandteile wurden in einen Reaktor geladen und bei 65°C 30 Minuten gerührt. Dann wurden die folgenden Bestandteile hinzugefügt, während das Rühren fortgesetzt wurde:

|                                         | Gew.-Teile |
|-----------------------------------------|------------|
| das genannte Perfluoralkylethylacrylat, | 59,8       |
| 2-Ethylhexylmethacrylat                 | 58,6       |
| N-Methylolacrylamid                     | 1,3        |
| Methacrylsäure                          | 0,4        |

**[0027]** Nach der Zugabe wurde die Mischung einer Emulgationsbehandlung sechsmal bei 60 MPa unter Verwendung eines Hochdruckhomogenisators unterworfen und die resultierende Emulsion wurde 30 Minuten mit einem Stickstoffgas gespült. Dann wurde die Innentemperatur des Reaktors langsam auf 88°C angehoben, während weiterhin mit Stickstoffgas gespült wurde, gefolgt von einer Zugabe von

- 0,8 Gew.-Teilen Kaliumpersulfat, gelöst in 7,0 Gew.-Teilen deionisiertem Wasser,

und die Innentemperatur wurde langsam auf 70°C angehoben, und dann wurde dieselbe Menge der Initiatorlösung kontinuierlich für 1 Stunde zugefügt, um die Reaktion für eine weitere Stunde durchzuführen. Nach der Reaktion wurden 610 Gew.-Teile einer wässrigen Dispersion mit einer Konzentration von Feststoffen von 20 Gew.-% bei Abkühlung erhalten.

### Vergleichsbeispiel 3

|                                                                                                                                                                                                                          |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Perfluoralkylethylacrylat,                                                                                                                                                                                               | Gew.-Teile |
| (eine Mischung aus insgesamt 91 % Rf-Gruppen:<br>6 % C <sub>6</sub> , 52 % C <sub>8</sub> , 24 % C <sub>10</sub> , 7 % C <sub>12</sub> und 2 % C <sub>14</sub> ,<br>durchschnittliche Zahl der Kohlenstoffatome:<br>8,8) | 200,0      |
| Stearylacrylat                                                                                                                                                                                                           | 65,0       |
| N-Methylolacrylamid                                                                                                                                                                                                      | 4,1        |
| N-Methylolmethacrylamid                                                                                                                                                                                                  | 5,5        |
| Laurylmercaptan                                                                                                                                                                                                          | 0,3        |
| Polyoxyethylen-(n:20)-mono(octylphenyl)ether                                                                                                                                                                             | 12,0       |
| Distearyldimethylammoniumchlorid                                                                                                                                                                                         | 13,0       |
| deionisiertes Wasser                                                                                                                                                                                                     | 670,0      |

**[0028]** Die vorstehenden Bestandteile wurden in einen Reaktor geladen und einer Emulgationsbehandlung fünfmal bei 60 MPa unterzogen, wobei ein Hochdruckhomogenisator verwendet wurde, und die resultierende Emulsion wurde mit Stickstoffgas 30 Minuten gespült. Dann wurde die Innentemperatur des Reaktors langsam auf 40°C angehoben. Dann wurden

– 2,0 Gew.-Teile 2,2'-Azobis(2-amidinopropan) Dihydrochlorid, gelöst in 20 Gew.-Teilen deionisiertem Wasser

hinzugefügt und die Innentemperatur des Reaktors wurde langsam auf 70°C angehoben, um die Reaktion für 4 Stunden durchzuführen. Nach der Reaktion wurden nach Abkühlung 970 Gew.-Teile einer wässrigen Dispersion mit einer Konzentration von Feststoffen von 33 Gew.-% erhalten.

**[0029]** Die Konzentrationen der Feststoffe der wässrigen Dispersionen, erhalten in den vorstehenden Beispielen und Vergleichsbeispielen, wurden auf eine Konzentration von 0,5 Gew.-% mit deionisiertem Wasser verdünnt und ein Baumwolltuch, ein gemischtes Gewebe aus Baumwolle/Polyester und ein Polyestertuch wurden eingetaucht, um die Wasserabstoßung und die Ölstoßung zu bestimmen. Nach einem Ausquetschen lag die Feuchtigkeitsaufnahme bei 90 % für das Baumwolltuch, 65 % für das gemischte Gewebe aus Baumwolle/Polyester und 60 % für das Polyestertuch, und die Trocknungs-Härtungsbedingungen lagen bei 3 Minuten bei 180°C.

Wasserabstoßung: durch das Sprühverfahren gemäß JIS L-1092 (je höher der Grad der Wasserabstoßung, desto besser die Wasserabstoßung)

| Grad der Wasserabstoßung | feuchter Zustand                                                                                                                         |
|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0                        | feucht durch Oberflächenseite und Rückseite hindurch                                                                                     |
| 50                       | feucht durch die Oberflächenseite hindurch                                                                                               |
| 70                       | Anfeuchtung auf einer Hälfte der Oberflächenseite mit kleinen individuellen Punkten einer Anfeuchtung, die durch das Tuch permeiert sind |
| 80                       | kleine individuelle Wassertröpfchen-ähnliche Punkte einer Anfeuchtung auf der Oberflächenseite                                           |
| 90                       | keine Anfeuchtung auf der Oberflächenseite, aber kleine Punkte von Wassertröpfchen darauf                                                |
| 100                      | es gibt weder eine Anfeuchtung, noch Wassertröpfchen auf der Oberflächenseite                                                            |

Ölabstoßung: die Ölabstoßungseinteilungen gemäß AATCC TM-118 (Einteilungen der Testflüssigkeiten, wenn Tröpfchen einer Testflüssigkeit für mindestens 30 Sekunden gehalten werden können) (je höher der Ölabstoßungsgrad, desto besser die Ölabstoßung)

| Grad der Ölabstoßung | Testflüssigkeit                                               |
|----------------------|---------------------------------------------------------------|
| 0                    | Permeation von Kaydol (flüssiges Paraffin, ein Witco-Produkt) |
| 1                    | Kaydol                                                        |
| 2                    | Kaydol/n-Hexadecan-Flüssigmischung (Volumenverhältnis: 65:35) |
| 3                    | n-Hexadecan                                                   |
| 4                    | n-Tetradecan                                                  |
| 5                    | n-Dodecan                                                     |
| 6                    | n-Decan                                                       |
| 7                    | n-Octan                                                       |
| 8                    | n-Heptan                                                      |

**[0030]** 80 g der wässrigen Dispersionen vor der Verdünnung mit deionisiertem Wasser wurden in Zentrifugenröhrchen aufgenommen und dann einer Zentrifugentrennung bei 3.000 U/min für 30 Minuten unterworfen. Prozentuale Gewichtsverhältnisse der Präzipitate wurden aus dem Gewicht der Präzipitate, getrocknet 3 Stunden bei 120°C, berechnet. Teilchengrößen für kumulative Frequenzen 10 %, 50 % und 90 in der Reihenfolge von kleineren zu größeren Teilchengrößen wurden als 10 %, 50 % (durchschnittliche Teilchengröße), 90 Teilchengröße korrespondierend unter Verwendung einer Teilchengrößenverteilungsmessvorrichtung, MICROTRAC UPA150, bestimmt.

**[0031]** 70 g der wässrigen Dispersionen vor der Verdünnung mit deionisiertem Wasser wurden in Schraubenröhrchen aufgenommen, in einen Thermostaten bei 55°C platziert, um sie dort eine Woche stehen zu lassen, und die Konservierungsstabilität wurde aus dem Präzipitationszustand am Boden der Schraubenröhrchen und dem oberen flüssigen Zustand bewertet. Die Bewertung wurde in 6 Einteilungen, wie unten angegeben, durchgeführt, wobei je kleiner die Zahl, desto besser die Einteilung.

| Einteilung | Zustand                                                                                                                                                               |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1          | Keine Präzipitate am Boden, ohne irgendeine Veränderung des oberen Flüssigkeitszustands.                                                                              |
| 2          | Auf dem Boden existieren teilweise Präzipitate, ohne eine Veränderung des oberen Flüssigkeitszustands.                                                                |
| 3          | Präzipitate existieren dünn auf dem Boden, ohne irgendeine Veränderung des oberen Flüssigkeitszustands                                                                |
| 4          | Präzipitate existieren auf dem gesamten Boden, während die Flüssigkeit von der Bodenseite beobachtbar ist. Keine Veränderung des oberen Flüssigkeitszustands.         |
| 5          | Präzipitate existieren auf dem gesamten Boden, während die Flüssigkeit von der Bodenseite her nicht beobachtbar ist. Keine Veränderung im oberen Flüssigkeitszustand. |
| 6          | Die obere Flüssigkeit geliert oder ist in Schichten getrennt, und der obere Flüssigkeitszustand ist verändert.                                                        |

**[0032]** Die Ergebnisse der Bestimmung von Beispielen 1 und 2 und Vergleichsbeispielen 1 bis 3 sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle

| Punkte der Bestimmung                                        | Bsp.1  | Bsp.2  | Vgl.<br>Bsp. 1 | Vgl.<br>Bsp. 2 | Vgl.<br>Bsp. 3 |
|--------------------------------------------------------------|--------|--------|----------------|----------------|----------------|
| [Wasserabstoßung]                                            |        |        |                |                |                |
| Baumwolltuch                                                 | 90     | 90     | 80             | 0              | 70             |
| gemischtes Gewebe<br>aus Baumwolle/Polyester                 | 100    | 100    | 100            | 50             | 90             |
| Polyestertuch                                                | 100    | 100    | 100            | 50             | 90             |
| [Ölabstoßung]                                                |        |        |                |                |                |
| Baumwolltuch                                                 | 6      | 5      | 4              | 1              | 2              |
| gemischtes Gewebe<br>aus Baumwolle/Polyester                 | 8      | 7      | 5              | 2              | 4              |
| Polyestertuch                                                | 7      | 7      | 6              | 2              | 5              |
| [wässrige Dispersion]                                        |        |        |                |                |                |
| prozentuales Gewichts-<br>verhältnis von Präzipitaten<br>(%) | 0,002  | 0,011  | 0,429          | 0,362          | 0,643          |
| 10 % Teilchengröße (µm)                                      | 0,0274 | 0,0291 | 0,0370         | 0,0611         | 0,0775         |
| 50 % Teilchengröße (µm)                                      | 0,0441 | 0,0456 | 0,0697         | 0,1322         | 0,1538         |
| 90 % Teilchengröße (µm)                                      | 0,0732 | 0,0827 | 0,1210         | 0,2163         | 0,2649         |
| Konservierungsstabilität                                     | 2      | 3      | 5              | 5              | 5              |

## Gewerbliche Anwendbarkeit

**[0033]** Ein Wasser- und Ölrepellent, basierend auf dem gegenwärtigen Copolymer kann effektiv in verschied-

denen Faserprodukten, einschließlich natürlichen Fasern, verwendet werden, ohne irgendeine Verschlechterung des Gefühls oder einer Gelbfärbung, und eine Niedrigtemperaturaushärtung oder Kurzzeitaushärtung können durchgeführt werden.

## ZUSAMMENFASSUNG

### Verfahren zur Herstellung eines Acrylcopolymers

**[0034]** Bei der Herstellung eines Acrylcopolymers durch Emulsionspolymerisation einer Monomermischung, umfassend (a) 30 bis 70 Gew.-% eines Perfluoralkylalkyl(meth)acrylats, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel:  $\text{CH}_2=\text{CRCOOR}'\text{Rf}$  (worin R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, R' ist eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und Rf ist eine Perfluoralkylgruppe mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen), (b) 25 bis 60 Gew.-% Stearyl(meth)acrylat, (c) 0,1 bis 5 Gew.-% (Meth)acrylamid, und (d) 0,1 bis 5 Gew.-% N-Methylol(meth)acrylamid in Gegenwart eines nicht-ionischen und/oder kationischen Tensids wird eine auf Polypropylenglykolbasierende Verbindung mit einem Molekulargewicht von 250 bis 5.000 als Emulgationshilfe zur gleichen Zeit verwendet. Die resultierende wässrige Dispersion des Acrylcopolymers hatte eine ausgezeichnete Konservierungsstabilität und Wasser- und Ölabstoßung.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung eines Acrylcopolymers, das die Emulsionspolymerisation einer Monomermischung von (a) 30 bis 70 Gew.-% eines Perfluoralkylalkyl(meth)acrylats, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel:



(worin R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, R' ist eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und Rf ist eine Perfluoralkylgruppe mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen), (b) 25 bis 60 Gew.-% Stearyl(meth)acrylat, (c) 0,1 bis 5 Gew.-% (Meth)acrylamid, und (d) 0,1 bis 5 Gew.-% N-Methylol(meth)acrylamid in Gegenwart eines nicht-ionischen und/oder kationischen Tensids umfasst, gekennzeichnet durch die Verwendung einer auf Polypropylenglykol-basierenden Verbindung als Emulgationshilfe zur selben Zeit.

2. Verfahren zur Erzeugung eines Acrylcopolymers gemäß Anspruch 1, worin nach der Emulgierung der Monomermischung und Dispersion durch ein Emulgationsmittel unter Verwendung eines Hochdruckhomogenisators, einer Kolloidmühle oder eines Ultraschalldispersionsapparats die Emulsionspolymerisation durch Zugabe eines Polymerisationsinitiators dazu durchgeführt wird.

3. Emulsions-polymerisiertes Acrylcopolymer, erzeugt durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2.

4. Wasser- und Ölpellent, das ein Emulsions-polymerisiertes Acrylcopolymer gemäß Anspruch 3 als effektive Komponente umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen