



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 14 855 T2** 2004.12.30

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 001 073 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 14 855.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 122 020.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **12.11.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.05.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **18.02.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.12.2004**

(51) Int Cl.⁷: **D06M 15/277**

D06M 13/428, D06M 15/576

(30) Unionspriorität:

32388498 13.11.1998 JP

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

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

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**Shimada, Toyomichi, Yokohama-shi, Kanagawa
221-8755, JP; Maekawa, Takashige,
Yokohama-shi, Kanagawa 221-8755, JP**

(54) Bezeichnung: **Wäßrige schmutzabweisende Zusammensetzung vom Dispersionstyp und damit behandelte Textilfasern**

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 wässrige schmutzabweisende Zusammensetzung des Dispersionstyps, die für eine Wasser- und Ölabweisungsbehandlung oder eine Schmutzabweisungsbehandlung von Teppichen oder Stoffen für Polsterbezüge geeignet ist.

[0002] Um Fasern schmutzabweisende Eigenschaften zu verleihen, ist es verbreitete Praxis, die Fasern mit einem wasser- und ölabweisenden Mittel des Fluortyps zu behandeln. Teppiche und Stoffe für Polsterbezüge müssen jedoch nicht nur wasser- und ölabweisend sein, sondern sie müssen auch schmutzabweisende Eigenschaften gegen festen Schmutz wie z. B. Schlamm oder Staub aufweisen, d. h. eine Trockenschmutzbeständigkeit und eine Schmutzentfernungseigenschaft, wodurch der Schmutz leicht entfernt werden kann. Wenn ein herkömmliches wasser- und ölabweisendes Mittel des Fluortyps auf diesem Gebiet als schmutzabweisende Zusammensetzung verwendet wird, kann eine Wasser- und Ölabweisung in einem gewissen Maß erreicht werden. Es ist jedoch schwierig, eine angemessene Trockenschmutzbeständigkeit oder eine Dauerhaftigkeit derselben zu erhalten, da die Härte einer Beschichtung, die auf der Faseroberfläche gebildet wird, unzureichend ist.

[0003] Daher wurden die folgenden Behandlungsmittel (1) bis (6), d. h. Zusammensetzungen, die eine Fluor-enthaltende Verbindung und eine andere Verbindung zur Verbesserung der Beschichtungshärte umfassen, oder Behandlungsmittel vorgeschlagen, die z. B. aus einem Fluor-enthaltenden Copolymer mit einer hohen Beschichtungshärte hergestellt sind.

- (1) Ein Gemisch, das ein Polymerhauptmittel zur Verleihung wasser- und ölabweisender Eigenschaften und ein Polymer zur Verleihung einer Trockenschmutzbeständigkeit umfasst,
- (2) ein Gemisch, das ein Polymer, das kein Fluoratom enthält, und eine Polyfluoralkylgruppen-enthaltende Urethanverbindung umfasst (JP-A-55-128075),
- (3) ein Gemisch, das ein Polymer, welches eine Polyfluoralkylgruppe aufweist, und einen wasserunlöslichen Ester umfasst, der sowohl ein Fluoratom als auch ein Chloratom aufweist (JP-A-58-134143),
- (4) ein Copolymer aus einer polymerisierbaren Perfluoralkylgruppen-enthaltenden Urethanverbindung mit einem Monomer zum Verleihen einer Trockenschmutzbeständigkeit,
- (5) ein Garnbehandlungsmittel, das eine Perfluoralkylgruppen-enthaltende Urethanverbindung oder eine Carbodiimidverbindung umfasst,
- (6) ein Gemisch, das eine Fluor-enthaltende Verbindung mit einer bestimmten spezifischen Urethanbindung und ein Polymethylmethacrylat umfasst (JP-B-4-28829).

[0004] Die vorstehend genannten Behandlungsmittel weisen jedoch verschiedene Probleme auf. Beispielsweise stellen die Behandlungsmittel (1), (2) und (3) keine ausreichende Leistung bereit, solange sie nicht in hohen Konzentrationen verwendet werden. Das Copolymer (4) erfordert viele Schritte für seine Synthese und die Durchführung solcher Schritte ist mühsam. Das Behandlungsmittel (5) kann keine angemessenen schmutzabweisenden Eigenschaften verleihen. Das Gemisch (6) ist ein Behandlungsmittel für eine Flammverzögerung. Es ist jedoch bezüglich der Grundleistung wie z. B. der Trockenschmutzbeständigkeit oder der Schmutzentfernungseigenschaften unzureichend und dessen Textur zum Zeitpunkt der Behandlung ist nicht zufrieden stellend.

[0005] Die WO-A-96 30 584 beschreibt öl- und wasserabweisende Zusammensetzungen zur Behandlung von Faser-enthaltenden Substraten wie z. B. Stoffen und dergleichen, Substrate, die mit diesen Zusammensetzungen behandelt worden sind, und Verfahren zur Behandlung von Substraten.

[0006] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine schmutzabweisende Zusammensetzung bereitzustellen, die sowohl wasser- und ölabweisend ist als auch eine Trockenschmutzbeständigkeit aufweist (Dauerhaftigkeit der schmutzabweisenden Eigenschaften und der Schmutzentfernungseigenschaften). Insbesondere ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine schmutzabweisende Zusammensetzung bereitzustellen, bei der die Härte einer gebildeten Beschichtung hoch ist, die Dauerhaftigkeit der schmutzabweisenden Eigenschaften gegen festen Schmutz wie z. B. Schlamm oder Steinstaub hoch ist, und der abgelagerte Schmutz leicht entfernt werden kann.

[0007] Die vorliegende Erfindung stellt eine wässrige schmutzabweisende Zusammensetzung vom Dispersionstyp bereit, umfassend ein wässriges Medium und feine Teilchen des folgenden Reaktionsprodukts (A) und feine Teilchen des folgenden Additionspolymers (B), welche in dem wässrigen Medium dispergiert sind, oder ein wässriges Medium und feine Teilchen, welche das Reaktionsprodukt (A) und das Additionspolymer (B) umfassen und in dem wässrigen Medium dispergiert sind:

Reaktionsprodukt (A): ein Reaktionsprodukt der Verbindungen (a1), (a2) und (a3),

Verbindung (a1): ein (Perfluoralkyl)alkylalkohol,

Verbindung (a2): eine Verbindung, dargestellt durch die Formel R^1OH (worin R^1 eine C_{1-22} Alkylgruppe ist), oder Glycidol,

Verbindung (a3): Tris-biuret von Hexamethylendiisocyanat,

Additionspolymer (B): ein Copolymer, umfassend Polymereinheiten eines Polyfluoralkylgruppen-enthaltenden (Meth)acrylats und Polymereinheiten von Methylmethacrylat.

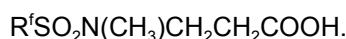
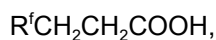
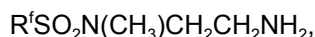
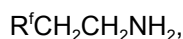
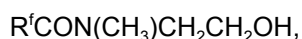
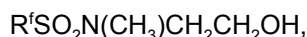
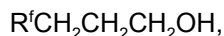
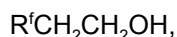
[0008] Nachstehend wird die vorliegende Erfindung detailliert unter Bezugnahme auf die bevorzugten Ausführungsformen beschrieben.

[0009] In der nachstehenden Beschreibung wird „eine Polyfluoralkylgruppe“ durch „eine R^F -Gruppe“, „eine Perfluoralkylgruppe“ durch „eine R^F -Gruppe“ und „eine Gruppe mit einem aktiven Wasserstoffatom, das mit einer Isocyanatgruppe reaktiv ist“ durch „eine aktiven Wasserstoffenthaltende Gruppe“ dargestellt. Ferner wird „Acrylat und/oder Methacrylat“ durch „(Meth)acrylat“ dargestellt. Entsprechendes gilt für andere Ausdrücke wie z. B. „(Meth)acrylsäure“.

[0010] Das Reaktionsprodukt (A) in der vorliegenden Erfindung ist ein Reaktionsprodukt der Verbindungen (a1), (a2) und (a3) und gewöhnlich ein Reaktionsprodukt, das durch eine Kondensationsreaktion solcher Verbindungen erhalten wird.

[0011] Die Verbindung (a1), ein (Perfluoralkyl)alkylalkohol, ist eine Verbindung mit einer R^F -Gruppe und einer aktiven Wasserstoff-enthaltenden Gruppe. Ferner ist die R^F -Gruppe eine Gruppe, bei der alle Wasserstoffatome in der Alkylgruppe durch Fluoratome substituiert sind, d. h. eine R^F -Gruppe der Formel C_mF_{2m+1} - (worin m eine ganze Zahl von 4 bis 20 ist), und eine lineare R^F -Gruppe, bei welcher der Durchschnitt von m 6 bis 16 ist, ist besonders bevorzugt.

[0012] Spezielle Beispiele der Verbindung (a1), eines (Perfluoralkyl)alkylalkohols, sind nachstehend angegeben, jedoch ist die Verbindung (a1) nicht auf solche speziellen Beispiele beschränkt.



[0013] Die Verbindung (a2) ist eine Verbindung der Formel R^1OH (worin R^1 eine C_{1-22} -Alkylgruppe ist) oder Glycidol.

[0014] Als Verbindung (a2) sind z. B. Butanol, Octylalkohol oder Octadecylalkohol bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Glycidol oder ein linearer Alkylalkohol mit mindestens 16 Kohlenstoffatomen (wie z. B. Octadecylalkohol). Zwei oder mehr solcher Verbindungen (a2) können kombiniert verwendet werden.

[0015] Die Verbindung (a3) ist das Tris-biuret von Hexamethylendiisocyanat.

[0016] Die Menge der Verbindung (a2) beträgt vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Verbindung (a1) und es ist bevorzugt, eine Menge zu verwenden, durch die alle Isocyanatgruppen der Verbindung (a3) durch die Reaktion der Verbindung (a1) mit der Verbindung (a3) umgesetzt werden können. Gewöhnlich enthält das Reaktionsprodukt (A) keine nicht umgesetzte Isocyanatgruppe. Die Menge der Verbindung (a3) beträgt vorzugsweise 30 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 80 Gew.-% bezogen auf die Verbindung

(a1).

[0017] Das Reaktionsprodukt (A) wird vorzugsweise durch Erhitzen in Gegenwart eines Lösungsmittels gemäß einem der folgenden Verfahren (a), (b) oder (c) hergestellt.

(a) Ein Verfahren, bei dem eine Überschuss-Äquivalentmenge der Verbindung (a3) mit der Verbindung (a1) umgesetzt wird und die Verbindung (a2) mit nicht umgesetzten Isocyanatgruppen umgesetzt wird.

(b) Ein Verfahren, bei dem eine Überschuss-Äquivalentmenge der Verbindung (a3) mit der Verbindung (a2) umgesetzt wird und dann die Verbindung (a1) mit nicht umgesetzten Isocyanatgruppen umgesetzt wird.

(c) Ein Verfahren, bei dem die Verbindungen (a1) und (a2) mit der Verbindung (a3) umgesetzt werden.

[0018] In jedem Verfahren können zwei oder mehr Verbindungen (a1) umgesetzt werden, und wenn zwei oder mehr Verbindungen umgesetzt werden, dann handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen, die in den jeweiligen R^F-Gruppen eine unterschiedliche Anzahl von Kohlenstoffatomen aufweisen. Auch bezüglich der Verbindung (a2) können zwei oder mehr verschiedene Verbindungen umgesetzt werden.

[0019] Die Reaktionstemperatur beträgt vorzugsweise 60 bis 90°C. Die Reaktionszeit beträgt vorzugsweise 4 bis 8 Stunden.

[0020] Das für die Reaktion einzusetzende Lösungsmittel ist vorzugsweise ein nicht-wässriges organisches Lösungsmittel ohne aktives Wasserstoffatom, wie z. B. Methylisobutylketon, Diethylsuccinat, Ethylacetat oder Butylacetat. Ansonsten kann es sich um ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel ohne aktives Wasserstoffatom handeln, wie z. B. Methylethylketon.

[0021] Die Reaktion kann in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt werden. Als Katalysator ist ein Zinn- oder Kupfer-enthaltender Katalysator bevorzugt und das leicht verfügbare Dibutylzinndilaurat ist besonders bevorzugt. Die Menge des Katalysators beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Gewichtsteile pro 1 Gewichtsteil der Isocyanatgruppen.

[0022] Das Molekulargewicht des Reaktionsprodukts (A) beträgt vorzugsweise 500 bis 5000, besonders bevorzugt 1000 bis 3000.

[0023] Ein wässriges Medium, bei dem feine Teilchen des Reaktionsprodukts (A) dispergiert sind („ein wässriges Medium, in dem feine Teilchen dispergiert sind“ wird nachstehend als „wässrige Dispersion“ bezeichnet) wird durch Herstellen einer Lösungsmittellösung, die das Reaktionsprodukt (A) umfasst, und anschließend Emulgieren erhalten. Eine solche Emulgierung wird vorzugsweise in der Gegenwart von Wasser, einem Emulgator und einem organischen Lösungsmittel durchgeführt. Die Wassermenge in der wässrigen Dispersion beträgt vorzugsweise 50 bis 800 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 100 bis 400 Gew.-% bezogen auf das Reaktionsprodukt (A).

[0024] Der Emulgator ist nicht speziell beschränkt und mindestens ein Emulgator des nichtionischen, anionischen, kationischen oder amphoteren Typs kann verwendet werden. Wenn die Behandlung jedoch in dem gleichen Behandlungsbad wie für eine anionische Substanz wie z. B. ein Fleckenblockiermittel durchgeführt wird, dann ist ein kationischer Emulgator nicht erwünscht, da dieser die Stabilität des Behandlungsbads beeinträchtigt.

[0025] Spezielle Beispiele des Emulgators werden nachstehend angegeben, jedoch ist der Emulgator nicht auf solche speziellen Beispiele beschränkt. In den nachstehenden Beispielen des Emulgators ist der Alkylgruppenrest eine lineare oder verzweigte gesättigte aliphatische C₄₋₂₆-Gruppe, wie z. B. eine Octylgruppe, eine Dodecylgruppe, eine Tetradecylgruppe, eine Hexadecylgruppe, eine Octadecylgruppe, eine Behenylgruppe oder eine sekundäre Alkylgruppe. Ferner kann der Alkylgruppenrest durch einen Alkenylgruppenrest wie z. B. eine Oleylgruppe ersetzt werden.

[0026] Der nichtionische Emulgator kann z. B. ein Polyoxyethylenalkylphenylether, ein Polyoxyethylenalkylether, ein Poly(oxyalkylen-oxyethylen)alkylether, ein höherer Fettsäureester, ein Polyoxyethylenalkylamin, ein Polyoxyethylenalkylamid, ein Poly(oxyethylen-oxypropylen)alkylamin oder ein Alkylaminoxid sein.

[0027] Der Polyoxyethylenalkylphenylether kann z. B. ein Polyoxyethylennonylphenylether oder ein Polyoxyethylenoctylphenylether sein.

[0028] Der Poly(oxyalkylen-oxyethylen)alkylether kann z. B. ein Polyoxypropylenpolyoxyethylenalkylether

oder ein Polyoxybutylenpolyoxyethylenalkylether sein.

[0029] Der anionische Emulgator kann z. B. ein höheres Fettsäuresalz, ein α -Olefinsulfonat, eine Alkylbenzolsulfonsäure oder deren Salz, ein Alkylsulfat, ein Alkylethersulfat, ein Alkylphenylethersulfat, ein Methyltaurinsalz oder ein Alkylsulfosuccinat sein.

[0030] Der kationische Emulgator kann z. B. ein Aminsatz, ein quartäres Ammoniumsalz oder ein Ammoniumchlorid des Oxyethylen-Additionstyps und insbesondere ein Trimethylmonoalkylammoniumhydrochlorid, ein Dimethyldi-langkettiges Alkylammoniumhydrochlorid, ein Monolangkettiges Alkylaminacetat oder ein Mono-langkettiges Alkylmonomethyldipoly(oxyethylen)ammoniumhydrochlorid sein.

[0031] Bei dem amphoteren Emulgator kann es sich z. B. um Alanine, Imidazoliniumbetaine, Amidbetaine oder Betainacetat handeln. Insbesondere können z. B. Dodecylcarboxymethylhydroxyethylimidazoliniumbetain, Dodecyldimethylaminoacetatbetain oder ein Fettsäureamidpropyldimethylaminoacetatbetain genannt werden.

[0032] Die Menge des Emulgators beträgt vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Reaktionsprodukt (A). Zwei oder mehr Emulgatoren können kombiniert verwendet werden.

[0033] Das organische Lösungsmittel kann mit dem Lösungsmittel identisch sein, das zur Herstellung des Reaktionsprodukts (A) verwendet wird, oder es kann ein davon verschiedenes Lösungsmittel sein. Ansonsten können zwei oder mehr Lösungsmittel kombiniert verwendet werden. Die Menge des Lösungsmittels ist nicht speziell beschränkt, jedoch beträgt sie vorzugsweise 10 bis 150 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 100 Gew.-% bezogen auf das Reaktionsprodukt (A).

[0034] Als organisches Lösungsmittel ist ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel bevorzugt, da es die Stabilität der resultierenden wässrigen Dispersion verbessert. Als wasserlösliches organisches Lösungsmittel ist ein Glykol bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Propylenglykol, Propylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonoethylether, Dipropylenglykol, Dipropylenglykolmonomethylether oder Dipropylenglykolmonoethylether. Die Menge des wasserlöslichen organischen Lösungsmittels beträgt vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% bezogen auf das Reaktionsprodukt (A).

[0035] Eine stabilere wässrige Dispersion kann durch mechanisch erzwungenes Emulgieren eines Gemischs, das Wasser, einen Emulgator und ein organisches Lösungsmittel umfasst, mit einem Homogenisator erhalten werden. Die Temperatur der erzwungenen Emulgierung ist mindestens die Erweichungstemperatur des Reaktionsprodukts (A) und beträgt besonders bevorzugt 60 bis 100°C. Nach der Herstellung der wässrigen Dispersion kann ein Teil des organischen Lösungsmittels oder das gesamte organische Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt werden.

[0036] Die durchschnittliche Teilchengröße der feinen Teilchen des Reaktionsprodukts (A) in der wässrigen Dispersion des Reaktionsprodukts (A) beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,3 μm .

[0037] Die erfindungsgemäße wässrige schmutzabweisende Zusammensetzung des Dispersionstyps enthält ein Additionspolymer (B).

[0038] Das Additionspolymer (B) ist ein Copolymer, das Polymereinheiten aus einem R^{f} -Gruppenenthaltenden (Meth)acrylat und Polymereinheiten aus Methylmethacrylat umfasst. Der Fluorgehalt in dem Additionspolymer (B) beträgt vorzugsweise 3 bis 30 Gew.-%, mehr bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%. Wenn der Fluorgehalt des Additionspolymers (B) innerhalb des vorstehend genannten Bereichs liegt, dann wird dessen Verträglichkeit mit dem Reaktionsprodukt (A) gut sein, wodurch die Filmbildung auf den Fasern erleichtert wird, und die gebildete Beschichtung selbst wird flexibel sein, wodurch die Trockenschmutzbeständigkeit verbessert wird.

[0039] Das R^{f} -Gruppen-enthaltende (Meth)acrylat für das Additionspolymer (B) kann aus einem R^{f} -Gruppen-enthaltenden Alkohol hergestellt werden. Als R^{f} -Gruppe für den R^{f} -Gruppenenthaltenden Alkohol ist eine lineare Gruppe bevorzugt und eine $\text{C}_{4-16}\text{-R}^{\text{f}}$ -Gruppe ist besonders bevorzugt. Der R^{f} -Gruppen-enthaltende Alkohol wird vorzugsweise aus den vorstehend genannten R^{f} -Gruppen-enthaltenden Alkoholen ausgewählt, die bezüglich der Verbindung (a1) beschrieben sind. Der R^{f} -Gruppen-enthaltende Alkohol kann mit der Verbindung (a1) identisch oder davon verschieden sein.

[0040] Als R^f -Gruppen-enthaltendes (Meth)acrylat ist $F(CF_2)_qCH_2CH_2OCOCH=CH_2$ bevorzugt (ein Gemisch von Substanzen, bei dem q den Wert 6, 8, 10, 12, 14 und 16 hat und der Durchschnitt von q 9 ist und das nachstehend als FA bezeichnet wird).

[0041] Die Menge der Polymereinheiten des R^f -Gruppen-enthaltenden (Meth)acrylats in dem Additionspolymer (B) beträgt vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, mehr bevorzugt 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-%.

[0042] Die Menge der Polymereinheiten des Methylmethacrylats in dem Additionspolymer (B) beträgt vorzugsweise 50 bis 98 Gew.-%, insbesondere 70 bis 90 Gew.-%.

[0043] Das Additionspolymer (B) kann zusätzlich zu den vorstehend genannten essentiellen Komponenten Polymereinheiten anderer polymerisierbarer Monomere enthalten, um die Dauerhaftigkeit der Textur einzustellen. Als solche anderen polymerisierbaren Monomere sind Carbonsäuren, die ungesättigte Gruppen enthalten, wie z. B. (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylate, Vinylverbindungen, Vinylhalogenidverbindungen, Olefine und Styrole bevorzugt und ganz besonders bevorzugt sind (Meth)acrylate von C_{3-5} -Alkoholen und Styrolen.

[0044] Die nachstehenden Verbindungen können als spezielle Beispiele solcher anderer polymerisierbarer Monomere genannt werden.

[0045] Trimethoxysilylpropyl(meth)acrylat, Aziridinyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat, Ethylen-di(meth)acrylat, Hydroxyalkyl(meth)acrylat, 3-Chlor-2-hydroxypropyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, ein Mono- oder Di(meth)acrylat eines Polyoxypropylendiols, ein (Meth)acrylat mit einem Organopolysiloxanrest, N-Methylol(meth)acrylamid, Diaceton(meth)acrylamid, Methylol-modifiziertes Diaceton(meth)acrylamid, (Meth)acrylamid, Butyl(meth)acrylat, usw.

[0046] Die wässrige Dispersion des Additionspolymers (B) wird vorzugsweise durch Emulsionscopolymerisation des R^f -Gruppen-enthaltenden (Meth)acrylats und des Methylmethacrylats gegebenenfalls zusammen mit anderen polymerisierbaren Monomeren hergestellt. Eine solche Emulsionscopolymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart von Wasser, eines Emulgators und eines Polymerisationsstarters durchgeführt. Die Wassermenge in der wässrigen Dispersion beträgt vorzugsweise 50 bis 900 Gew.-%, besonders bevorzugt 100 bis 400 Gew.-% bezogen auf das Additionspolymer (B).

[0047] Als Emulgator kann der vorstehend genannte Emulgator verwendet werden und dieser kann mit dem Emulgator, der zur Herstellung der wässrigen Dispersion der Verbindung (A) verwendet wird, identisch oder davon verschieden sein. Der Polymerisationsstarter ist nicht speziell beschränkt und es kann ein bekannter Polymerisationsstarter verwendet werden. Beispielsweise kann vorzugsweise ein organisches Peroxid, eine Azoverbindung, ein Persulfat oder ionisierende Strahlung, wie z. B. γ -Strahlung, genannt werden.

[0048] Die durchschnittliche Teilchengröße der feinen Teilchen des Additionspolymers (B) in der wässrigen Dispersion des Additionspolymers (B) beträgt vorzugsweise 0,05 bis 0,5 μm .

[0049] Die erfindungsgemäße wässrige schmutzabweisende Zusammensetzung des Dispersionstyps kann durch Mischen der vorstehend genannten wässrigen Dispersion des Reaktionsprodukts (A) und der vorstehend genannten wässrigen Dispersion des Additionspolymers (B) hergestellt werden. Ansonsten kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung auch mit einem Verfahren hergestellt werden, bei dem das vorstehend genannte Additionspolymer (B) in der wässrigen Dispersion des Reaktionsprodukts (A) gebildet wird, z. B. durch eine Emulsionspolymerisation, oder mit einem Verfahren, bei dem das vorstehend genannte Reaktionsprodukt (A) in der wässrigen Dispersion des Additionspolymers (B) emulgiert wird.

[0050] Wenn das Additionspolymer (B) beispielsweise durch eine Emulsionspolymerisation unter Verwendung der wässrigen Dispersion des Reaktionsprodukts (A) als Medium gebildet wird, wird angenommen, dass feine Teilchen gebildet werden, die sowohl das Reaktionsprodukt (A) als auch das Additionspolymer (B) enthalten. Natürlich können auch feine Teilchen gebildet werden, die nur aus dem Additionspolymer (B) zusammengesetzt sind, und es ist auch vorstellbar, dass feine Teilchen des Reaktionsprodukts (A) verbleiben, ohne dass das Additionspolymer (B) darin eingeschlossen ist. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann eine Zusammensetzung sein, die feine Teilchen, die nur aus dem Reaktionsprodukt (A) zusammengesetzt sind, und feine Teilchen umfasst, die nur aus dem Additionspolymer (B) zusammengesetzt sind, oder eine Zusammensetzung, die feine Teilchen umfasst, die sowohl das Reaktionsprodukt (A) als auch das Additionspolymer (B) umfassen. Die durchschnittliche Teilchengröße der feinen Teilchen, die sowohl das Reaktionsprodukt (A) als

auch das Additionspolymer (B) umfassen, beträgt vorzugsweise 0,03 bis 0,5 μm .

[0051] Die erfindungsgemäße wässrige schmutzabweisende Zusammensetzung des Dispersionstyps ist vorzugsweise eine wässrige schmutzabweisende Zusammensetzung des Dispersionstyps, bei der feine Teilchen des Reaktionsprodukts (A) und feine Teilchen des Additionspolymers (B) in einem wässrigen Medium jeweils als zwei unabhängige Arten feiner Teilchen dispergiert sind.

[0052] Nach ihrer Herstellung z. B. durch Mischen kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung mit Wasser oder einem wässrigen Medium verdünnt werden, um die Zusammensetzung einzustellen. Gewöhnlich wird die Verdünnung durchgeführt und durch Verdünnen der Zusammensetzung mit Wasser kann die Menge des schließlich verwendeten organischen Lösungsmittels in der schmutzabweisenden Zusammensetzung des Wassertyps vermindert werden.

[0053] Der Anteil der Komponente des Reaktionsprodukts (A) und der Anteil der Komponente des Additionspolymers (B), die in der wässrigen schmutzabweisenden Zusammensetzung des Dispersionstyps enthalten sind, sind derart, dass das Gewichtsverhältnis Reaktionsprodukt (A)/Additionspolymer (B) vorzugsweise 20/80 bis 80/20 und insbesondere 25/75 bis 75/25 beträgt.

[0054] Die erfindungsgemäße wässrige schmutzabweisende Zusammensetzung des Dispersionstyps kann zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Komponenten zusätzliche Komponenten enthalten. Als solche zusätzlichen Komponenten können beispielsweise andere schmutzabweisende Mittel, ein wasserabweisendes Mittel, ein ölabweisendes Mittel, ein Vernetzungsmittel, ein Insektizid, ein Flammverzögerungsmittel, ein Antistatikmittel, ein Farbstoffstabilisator oder Antiknittermittel genannt werden.

[0055] Die Konzentration der erfindungsgemäßen wässrigen schmutzabweisenden Zusammensetzung des Dispersionstyps kann abhängig von dem zu behandelnden Substrat oder von der Art der Formulierung eingestellt werden. Es ist gewöhnlich bevorzugt, die Fluormenge auf einem Niveau von 100 bis 1000 ppm bezogen auf das zu behandelnde Substrat einzustellen.

[0056] Die erfindungsgemäße wässrige schmutzabweisende Zusammensetzung des Dispersionstyps kann auf ein zu behandelndes Substrat abhängig von der Art des zu behandelnden Substrats oder der Art der Formulierung mit einem optionalen Verfahren aufgebracht werden. Beispielsweise kann ein Verfahren verwendet werden, bei dem die Zusammensetzung auf die Oberfläche des Substrats durch ein Beschichtungsverfahren wie z. B. ein Tauchbeschichtungsverfahren und anschließendem Trocknen aufgebracht wird. Gegebenenfalls kann eine Härtung durchgeführt werden. Ansonsten kann die Behandlung durch Sprühen oder auf der Stufe des Spinnens durchgeführt werden.

[0057] Nach der Behandlung wird das mit der erfindungsgemäßen wässrigen schmutzabweisenden Zusammensetzung des Dispersionstyps behandelte Substrat vorzugsweise einer Wärmebehandlung unterworfen. Die Wärmebehandlung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 80 bis 150°C für 5 bis 30 min durchgeführt.

[0058] Das mit der durch die erfindungsgemäße wässrige schmutzabweisende Zusammensetzung des Dispersionstyps zu behandelnde Substrat ist nicht speziell beschränkt. Es kann sich z. B. um Fasern, Faserstoffe, gestrickte Faserprodukte, Glas, Papier, Holz, Leder, Wolle, Asbest, Ziegel, Zement, Keramik, Metalle, Metalloxide, Porzellanprodukte oder Kunststoffe handeln. Als Fasern können vorzugsweise gewebte Fasern oder Faserstoffe, tierische oder pflanzliche Naturfasern wie z. B. Baumwolle, Hanf, Wolle oder Seide, Kunstfasern wie z. B. Polyamid, Polyester, Polyvinylalkohol, Polyacrylnitril, Polyvinylchlorid oder Polypropylen, halbsynthetische Fasern wie z. B. Rayon oder Acetat, anorganische Fasern wie z. B. Glasfasern oder Kohlefasern, oder Stoffe oder gestrickte Produkte aus gemischten Fasern davon genannt werden.

[0059] Das mit der erfindungsgemäßen wässrigen schmutzabweisenden Zusammensetzung des Dispersionstyps zu behandelnde Substrat kann vorzugsweise in Form von Teppichen, Vorhängen oder gepolsterten Stühlen vorliegen.

[0060] Nachstehend wird die vorliegende Erfindung detaillierter unter Bezugnahme auf Herstellungsbeispiele (Beispiele 1 bis 16), Arbeitsbeispiele (Beispiele 17 bis 28 und 32 bis 34) und Vergleichsbeispiele (Beispiele 29 bis 31 und 35 bis 37) beschrieben. Es sollte jedoch beachtet werden, dass die vorliegende Erfindung durch solche spezifischen Beispiele keinesfalls beschränkt wird.

[0061] Die Wasserabweisung, die Ölabweisung und die Trockenschmutzbeständigkeit wurden mit den fol-

genden Verfahren bewertet.

Wasserabweisung

[0062] Eine wässrige Lösung von Isopropylalkohol (IPA) gemäß Tabelle 1 wurde auf einen Teststoff (Durchmesser: etwa 4 mm) aufgebracht und die Wasserabweisung wurde gemäß AATCC-TM118-1966 bewertet und als der maximale Wasserabweisungsgrad dargestellt, bei dem während 3 min keine Benetzung sichtbar war. Je größer der Zahlenwert ist, desto besser ist die Wasserabweisung.

Tabelle 1

Wasserabweisungsgrad	Testflüssigkeit (Gew.-%)
12	IPA
11	IPA90/Wasser 10
10	IPA80/Wasser 20
9	IPA70/Wasser 30
8	IPA60/Wasser 40
7	IPA50/Wasser 50
6	IPA40/Wasser 60
5	IPA30/Wasser 70
4	IPA20/Wasser 80
3	IPA10/Wasser 90
2	IPA5/Wasser 95
1	IPA2/Wasser 98
0	weniger als 1

Ölabweisung

[0063] Gemäß AATCC-TM118-1966 wurden wenige Tropfen (Durchmesser: etwa 4 mm) einer Testflüssigkeit gemäß der Tabelle 2 auf zwei Abschnitte eines Teststoffs aufgebracht und die Ölabweisung wurde durch das Eindringen der Testflüssigkeit nach 30 s bewertet und durch den Ölabweisungsgrad gemäß der Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Ölabweisungsgrad	Testflüssigkeit	Oberflächenspannung 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	35 Teile n-Hexadecan/65 Teile Nujol	29,6
1	Nujol	31,2
0	weniger als 1	---

Trockenschmutzbeständigkeit

[0064] Unter Verwendung eines Nujol-enthaltenden Schmutzes (von 3M Co. hergestellt) und eines Teppichs wurde ein Test, der das menschliche Gehen simulierte, mit einem Schrittestgerät des Rotationstyps durchgeführt. Einmal am Tag wurde der Teppich mit einem Staubsauger gereinigt und nach einem Zeitraum, der drei Monaten Gehen entsprach, wurde die Farbart und Farbsättigung des Teppichs mit einem Farbdifferenzmessgerät gemessen. Die Trockenschmutzbeständigkeit wurde aufgrund der Farbdifferenz zu dem nicht-verschmutzten Stoff bewertet. Je kleiner der Zahlenwert der Farbdifferenz ist, desto besser ist die Trockenschmutzbeständigkeit.

Beispiel 1: Herstellung des Reaktionsprodukts (A)

[0065] In einen 2-Liter-Glasreaktor, der mit einem Thermometer, einem Tropftrichter, einem Rührer und einem Dimrothkühler ausgestattet war, wurden 100 g Methylisobutylketon (nachstehend als MIBK bezeichnet) und 220 g Hexamethylendiisocyanatrisbiuret ($\text{NCO} = 23\%$) eingebracht und es wurde mit Stickstoff gespült. Anschließend wurden nach dem Erhöhen der Temperatur auf 70°C 0,08 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator zugegeben und dann wurden nacheinander aus dem Tropftrichter 41 g Octadecylalkohol während 2 Stunden, 17 g Glycidol während 1 Stunde und 422 g $\text{C}_t\text{F}_{2t+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ein Gemisch von Substanzen, bei dem t den Wert 6, 8, 10, 12, 14 und 16 hat und der Durchschnitt von t 9 ist und das nachstehend als FE bezeichnet wird) während 3 Stunden zugegeben. Das Rühren wurde weitere 30 min fortgesetzt, um eine MIBK-Lösung des Reaktionsprodukts (A) zu erhalten. Die Lösung wurde mittels Infrarotspektrophotometrie analysiert, wobei das Verschwinden der charakteristischen Absorption durch eine Isocyanatgruppe bestätigt wurde.

Beispiel 2: Herstellung einer wässrigen Dispersion des Reaktionsprodukts (A)

[0066] In einen 3-Liter-Behälter wurden 400 g der MIBK-Lösung des Reaktionsprodukts (A), das im Beispiel 1 erhalten wurde (Feststoffgehalt: 88 Gew.-%), 80 g MIBK, 950 g entionisiertes Wasser, 32 g eines nichtionischen Emulgators („Emulgen 950“, Handelsname, von Kao Corporation hergestellt), 8,0 g eines anionischen Emulgators („Emal 10“, Handelsname, von Kao Corporation hergestellt) und 80 g Dipropylenglykolmonomethylether eingebracht und auf 85°C erhitzt. Das Gemisch wurde 5 min bei einer Drehzahl von 3000 U/min mit einem Homomischer gerührt, worauf mit einem Hochdruckhomogenisator, der von Golin Co. hergestellt worden ist, emulgiert wurde, um eine Voremulsion mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von $0,3\ \mu\text{m}$ zu erhalten.

[0067] 1500 g der erhaltenen Voremulsion wurden in einen 3-Liter-Autoklaven eingebracht, der mit einem Rührer und einem Entlüftungsventil ausgestattet war, und MIBK und ein Teil des entionisierten Wassers wurden unter vermindertem Druck (100 mm Hg) destilliert. 15 Stunden später wurden 550 g eines Destillats erhalten und in dem Autoklaven wurden 949 g einer Emulsion mit einer Feststoffgehaltkonzentration von 40 Gew.-% erhalten. Die erhaltene Emulsion wurde mit entionisiertem Wasser auf eine Feststoffgehaltkonzentration von 30 verdünnt, um eine wässrige Dispersion des Reaktionsprodukts (A) zu erhalten.

Beispiel 3: Herstellung einer wässrigen Dispersion des Reaktionsprodukts (A)

[0068] Die Herstellung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 2 durchgeführt, jedoch wurden anstelle des anionischen Emulgators 12,7 g eines kationischen Emulgators („ARQUAD 18-63“, Handelsname, von Lion Corporation hergestellt) verwendet. Die durchschnittliche Teilchengröße der Voremulsion, die durch eine Hochdruckemulgierung erhalten wurde, betrug $0,25\ \mu\text{m}$. Durch einen Lösungsmittelentfernungsvorgang wurden 960 g einer Emulsion mit einer Feststoffgehaltkonzentration von 39,5 Gew.-% erhalten. Die erhaltene Emulsion wurde mit entionisiertem Wasser auf eine Feststoffgehaltkonzentration von 30% verdünnt, um eine wässrige Dispersion des Reaktionsprodukts (A) zu erhalten.

Beispiel 4: Herstellung einer wässrigen Dispersion des Additionspolymers (B)

[0069] In einen 1-Liter-Behälter wurden 29,5 g FA, 265,2 g Methylmethacrylat (nachstehend als MMA bezeichnet), 8,8 g Natrium-n-dodecylbenzolsulfonat, 0,9 g n-Dodecylmercaptan und 445 g entionisiertes Wasser eingebracht und auf 60°C erhitzt. Das Gemisch wurde 5 min bei einer Drehzahl von 3000 U/min mit einem Homomischer gerührt und dann mit einem Hochdruckhomogenisator, der von Golin Co. hergestellt worden ist, emulgiert, um eine Voremulsion zu erhalten.

[0070] 700 g der erhaltenen Voremulsion wurden in einen 1-Liter-Autoklaven eingebracht, der mit einem Rührer ausgestattet war, und der Autoklav wurde mit Stickstoff gespült. Anschließend wurden 0,6 g Ammoniumpersulfat zugesetzt, worauf 8 Stunden bei 60°C polymerisiert wurde. Die erhaltene Emulsion war derart, dass der Fluorgehalt in dem Polymer 6,1 Gew.-%, die durchschnittliche Teilchengröße $0,28\ \mu\text{m}$ und die Feststoffgehaltkonzentration 38 Gew.-% betrug. Die erhaltene Emulsion wurde mit entionisiertem Wasser auf eine Feststoffgehaltkonzentration von 30% verdünnt, um eine stabile wässrige Dispersion des Additionspolymers (B) zu erhalten.

Beispiele 5 bis 13: Herstellung wässriger Dispersionen des Additionspolymers (B)

[0071] Stabile wässrige Dispersionen des Additionspolymers (B) mit einer Feststoffgehaltkonzentration von

30% wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel 4 erhalten, jedoch wurde als Monomer das in der Tabelle 3 angegebene Monomer verwendet.

Beispiele 14 bis 16

[0072] Stabile wässrige Dispersionen des Additionspolymers (B) mit einer Feststoffgehaltkonzentration von 30% wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel 4 erhalten, jedoch wurde als Monomer das in der Tabelle 3 angegebene Monomer verwendet, anstelle von 8,8 g Natrium-n-dodecylbenzolsulfonat wurden 6,0 g eines kationischen Emulgators („ARQUAD 18-63“, Handelsname, von Lion Corporation hergestellt) und 24,0 g eines nichtionischen Emulgators („Emulgen 930“, Handelsname, von Kao Corporation hergestellt) verwendet und anstelle von Ammoniumpersulfat wurde ein Polymerisationsstarter des Azotyps („V-50“, Handelsname, von Wako Junyaku Kogyo K. K. hergestellt) verwendet.

Tabelle 3

Beispiel-Nr.	Zusammensetzung der Monomere (Gew.-%)	Fluorgehalt im Polymer (Gew.-%)	Durchschnittliche Teilchengröße (µm)	Feststoffgehaltkonzentration (Gew.-%)
5	FA/MMA (5/95)	3,2	0,29	36,0
6	FA/MMA (15/85)	9,5	0,22	36,2
7	FA/MMA (20/80)	12,6	0,19	35,8
8	FA/MMA (40/60)	24,7	0,17	35,6
9	FA/MMA/MAA (10/85/5)	6,3	0,28	36,0
10	FA/MMA/ST/MAA (10/60/25/5)	6,3	0,31	36,0
11	MMA/IBMA/MAA (50/45/5)	0,0	0,28	36,2
12	MMA/MAA (90/10)	0,0	0,25	36,1
13	FA/MMA (85/15)	53,5	0,12	35,5
14	FA/MMA (5/95)	2,9	0,32	35,5
15	FA/MMA (15/85)	8,6	0,25	35,8
16	FA/MMA (20/80)	11,5	0,22	35,8
ST: Styrol, MAA: Methacrylsäure, IBMA: Isobutylmethacrylat				

Beispiel 17

[0073] 10 g der wässrigen Dispersion des im Beispiel 2 erhaltenen Reaktionsprodukts (A) und 10 g der wässrigen Dispersion des im Beispiel 4 erhaltenen Additionspolymers (B) wurden gemischt, um eine Behandlungsvorratsflüssigkeit zu erhalten. Die Behandlungsvorratsflüssigkeit hatte eine Feststoffgehaltkonzentration von 30 Gew.-% und das Gewichtsverhältnis des Reaktionsprodukts (A) zum Additionspolymer (B) bezüglich des Feststoffgehalts betrug 50/50. Unter Verwendung dieser Behandlungsvorratsflüssigkeit wurde die folgende Behandlungszusammensetzung hergestellt.

[0074] Behandlungszusammensetzung: 5,0 g der Behandlungsvorratsflüssigkeit, 0,75 g DIMAFIX (mehrwertiges Phenol-Sulfonsäure-enthaltendes Behandlungsmittel), das von Meisei Kagaku K. K. hergestellt worden ist, und 244,25 g entionisiertes Wasser.

[0075] Die vorstehend genannte Behandlungszusammensetzung wurde mittels Sprühbeschichtung auf einen 6,6-Nylont Teppich aufgebracht und dann 5 min bei 130°C getrocknet, und danach wurde der Teppich 24 Stunden bei 25°C und einer relativen Feuchtigkeit von 65% stehengelassen, um einen Teststoff zu erhalten, der bewertet wurde. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 gezeigt. Bei dem unbehandelten Teppich betrug die Trockenschmutzbeständigkeit 25,0, die Wasserabweisung betrug 0 und die Ölabweisung betrug 0.

Beispiele 18 und 32

[0076] Der Vorgang wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 17 durchgeführt, jedoch wurden 10 g der wässrigen Dispersion des im Beispiel 2 oder 3 erhaltenen Reaktionsprodukts (A) und der wässrigen Dispersion

des in einem der Beispiele 5 bis 16 erhaltenen Additionspolymers (B) in der Kombination und dem Anteil verwendet, wie sie in der Tabelle 4 angegeben sind. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

Beispiel-Nr.	Reaktionsprodukt (A)	Additionspolymer (B)	A/B (Gewichtsverhältnis)	Trockenschmutzbeständigkeit (Farbdifferenz)	Wasserabweisung	Ölabweisung
17	Bsp. 2	Bsp. 4	50/50	11,0	2	5
18	Bsp. 2	Bsp. 5	50/50	11,2	4	3
19	Bsp. 2	Bsp. 5	20/80	12,2	5	4
20	Bsp. 2	Bsp. 5	70/30	11,0	4	3
21	Bsp. 2	Bsp. 6	50/50	11,6	4	4
22	Bsp. 2	Bsp. 7	50/50	11,8	5	5
23	Bsp. 2	Bsp. 8	50/50	12,2	5	5
24	Bsp. 2	Bsp. 9	50/50	11,4	4	4
25	Bsp. 2	Bsp. 10	50/50	11,8	5	4
26	Bsp. 3	Bsp. 14	50/50	11,3	4	4
27	Bsp. 3	Bsp. 15	50/50	12,1	4	4
28	Bsp. 3	Bsp. 16	50/50	11,1	4	3
29	Bsp. 2	Bsp. 5	0/100	19,0	6	6
30	Bsp. 2	Bsp. 11	50/50	17,0	1	1
31	Bsp. 2	Bsp. 12	50/50	17,2	1	1
32	Bsp. 2	Bsp. 13	50/50	19,2	7	6

Beispiel 33

[0077] 100 g der wässrigen Dispersion des im Beispiel 2 erhaltenen Reaktionsprodukts (A), 2 g FA und 18 g MMA wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel 4 eingebracht und umgesetzt, um eine stabile Emulsion zu erhalten. Die Umwandlung von FA und MMA zu dem Additionspolymer betrug mindestens 99%. Die erhaltene Emulsion wurde mit entionisiertem Wasser auf eine Feststoffgehaltkonzentration von 30% eingestellt, um eine Behandlungsvorratsflüssigkeit zu erhalten, und die Bewertung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 17 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 gezeigt.

Beispiel 34

[0078] 100 g des im Beispiel 1 erhaltenen Reaktionsprodukts (A), 8 g FA, 72 g MMA und 50 g MIBK wurden eingebracht, worauf bei 70°C gelöst wurde, um eine Lösung herzustellen. Anschließend wurden 8 g eines nichtionischen Emulgators („Emulsion 920“, Handelsname, von Kao Corporation hergestellt) und 2,4 g eines kationischen Emulgators (ein Acetat von „FARMEEN DMC“, Handelsname, von Kao Corporation hergestellt) zugesetzt, worauf auf 85°C erhitzt wurde. Anschließend wurde das Gemisch 5 min bei 3000 U/min mit einem Homomischer gerührt, worauf mit einem Hochdruckhomogenisator, der von Golin Co. hergestellt worden ist, emulgiert wurde, um eine Emulsion mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,4 µm zu erhalten.

[0079] Anschließend wurden 0,1 g Azobisisobutyronitril als Polymerisationsstarter zugesetzt und das Gemisch wurde 20 Stunden bei 60°C umgesetzt. Die Umwandlung von FA und MMA betrug mindestens 99%. MIBK und nicht umgesetzte Monomere wurden unter vermindertem Druck abdestilliert, um eine stabile Emulsion zu erhalten, die kein Lösungsmittel enthielt. Die erhaltene Emulsion wurde mit entionisiertem Wasser auf eine Feststoffgehaltkonzentration von 30% eingestellt, um eine Behandlungsvorratsflüssigkeit zu erhalten, und die Bewertung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 17 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 gezeigt.

Beispiel 35

[0080] 100 g einer wässrigen Dispersion des im Beispiel 4 erhaltenen Additionspolymers (B) und 100 g einer wässrigen Dispersion (Feststoffgehaltkonzentration: 20%) eines Homopolymers von MMA wurden gemischt, um eine Behandlungsvorratsflüssigkeit zu erhalten, und die Bewertung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 17 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 gezeigt.

Beispiel 36

[0081] 99 Gewichtsteile FA, 1 Gewichtsteil n-Dodecylmercaptan, 4 Gewichtsteile Polyoxyethylen-nonylphenyl-ether (20 mol zugesetztes Ethylenoxid), 60 Gewichtsteile Aceton, 140 Gewichtsteile entionisiertes Wasser und 2 Gewichtsteile Azobisisobutyronitril wurden gemischt und unter Rühren auf 35°C erwärmt. Anschließend wurde dieses Gemisch mit einem Hochdruckhomogenisator, der von Golin Co. hergestellt worden ist, emulgiert und dann in einen mit einem Rührer ausgestatteten 1-Liter-Autoklaven eingebracht und die Innenluft wurde durch Stickstoffgas ersetzt. Es wurde 5 Stunden bei 70°C gerührt, um eine Emulsion mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,1 µm zu erhalten.

[0082] Diese Emulsion wurde mit entionisiertem Wasser auf eine Feststoffgehaltkonzentration von 20 Gew.-% eingestellt und 100 g der eingestellten Emulsion wurden 2 g FA und 18 g MMA zugesetzt, worauf in der gleichen Weise wie im Beispiel 4 polymerisiert wurde. Die Umwandlung von FA und MMA betrug nach 20 Stunden mindestens 99%. Das Produkt wurde auf Raumtemperatur gekühlt, um eine stabile Behandlungsvorratsflüssigkeit zu erhalten, und die Bewertung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 17 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 gezeigt.

Beispiel 37

[0083] In einen 2-Liter-Glasreaktor, der mit einem Thermometer, einem Tropftrichter, einem Rührer und einem Dimrothkühler ausgestattet war, wurden 320 g MIBK und 174 g Toluylendiisocyanat eingebracht und die Innenluft wurde durch Stickstoff ersetzt. Anschließend wurde die Temperatur unter Rühren auf 50°C erhöht und 510 g FE, das auf 70°C erhitzt worden ist, wurden während eines Zeitraums von 2 Stunden tropfenweise aus dem Tropftrichter zugegeben. Anschließend wurden 130 g 2-Hydroxyethylmethacrylat während eines Zeitraums von 1 Stunde tropfenweise zugesetzt und das Rühren wurde weitere 3 min fortgesetzt. Die rohe Reaktionsflüssigkeit wurde mittels Infrarotspektrometrie analysiert, wobei das Verschwinden einer Absorption bestätigt wurde, die einer Isocyanatgruppe zugeordnet werden kann. Die Feststoffgehaltkonzentration der rohen Reaktionsflüssigkeit betrug 67 Gew.-%.

[0084] 100 g der rohen Reaktionsflüssigkeit wurden 20 g MMA und 111 g MIBK zugesetzt und auf 70°C erhitzt, um eine Lösung zu erhalten. Dieser Lösung wurden 300 g entionisiertes Wasser, 8 g eines nichtionischen Emulgators („Emulgen 920“, Handelsname, von Kao Corporation hergestellt) und 2,4 g eines kationischen Emulgators („FARMEEN DMC“, Handelsname, von Kao Corporation hergestellt) zugesetzt und das Gemisch wurde auf 70°C erwärmt. Das Gemisch wurde 5 min bei 300 U/min mit einem Homomischer gerührt und dann mit einem Hochdruckhomogenisator, der von Golin Co. hergestellt worden ist, emulgiert.

[0085] 600 g des emulgierten Produkts wurden auf 30°C abgekühlt und in einen mit einem Rührer ausgestatteten 1-Liter-Autoklaven eingebracht, und 2 g Azobisisobutyronitril wurden als Polymerisationsstarter zugesetzt. Die Innenluft wurde durch Stickstoffgas ersetzt und es wurde 5 Stunden bei 70°C gerührt. Die mit einem Gaschromatographen gemessene Umwandlung von MMA betrug mindestens 99%. MIBK wurde unter vermindertem Druck abdestilliert, um eine lösungsmittelfreie stabile Behandlungsvorratsflüssigkeit mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,1 µm zu erhalten. Unter Verwendung der erhaltenen Behandlungsvorratsflüssigkeit wurde eine Bewertung in der gleichen Weise wie im Beispiel 17 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 gezeigt.

Tabelle 5

Beispiel-Nr.	Trockenschmutzbeständigkeit (Farbdifferenz)	Wasserabweisung	Ölabweisung
33	11,0	4	4
34	10,8	4	4
35	17,0	1	1
36	19,5	4	4
37	17,2	1	1

[0086] Die erfindungsgemäße wässrige schmutzabweisende Zusammensetzung des Dispersionstyps ist eine hervorragende wässrige schmutzabweisende Zusammensetzung des Dispersionstyps, die sowohl eine hohe Trockenschmutzbeständigkeit als auch eine hohe Wasser- und Ölabweisung aufweist. Ferner ist sie einfach

handhabbar und im Hinblick auf den Umweltschutz vorteilhaft, da sie vom wässrigen Dispersionstyp ist.

[0087] Ferner bildet die erfindungsgemäße wässrige schmutzabweisende Zusammensetzung des Dispersionstyps eine Beschichtung mit großer Härte, wodurch es möglich ist, Beschädigungen der Beschichtung zu minimieren, wenn Steine, Schlamm, usw., damit in Kontakt gebracht werden. Demgemäß stellt sie schmutzabweisende Eigenschaften über einen langen Zeitraum bereit, wenn sie als schmutzabweisende Zusammensetzung beispielsweise auf einen Teppich oder einen Vorhang aufgebracht wird, der wiederholt einer physikalischen Kraft ausgesetzt wird.

Patentansprüche

1. Wässrige schmutzabweisende Zusammensetzung vom Dispersionstyp, umfassend ein wässriges Medium und feine Teilchen des folgenden Reaktionsprodukts (A) und feine Teilchen des folgenden Additionspolymers (B), welche in dem wässrigen Medium dispergiert sind, oder ein wässriges Medium und feine Teilchen, welche das Reaktionsprodukt (A) und das Additionspolymer (B) umfassen und in dem wässrigen Medium dispergiert sind:

Reaktionsprodukt (A): ein Reaktionsprodukt der Verbindungen (a1), (a2) und (a3),

Verbindung (a1): ein (Perfluoralkyl)alkylalkohol,

Verbindung (a2): eine Verbindung, dargestellt durch die Formel R^1OH (worin R^1 eine C_{1-22} Alkylgruppe ist), oder Glycidol,

Verbindung (a3): Tris-biuret von Hexamethylendiisocyanat,

Additionspolymer (B): ein Copolymer, umfassend Polymereinheiten eines Polyfluoralkylgruppen-enthaltenden (Meth)acrylats und Polymereinheiten von Methylmethacrylat.

2. Wässrige schmutzabweisende Zusammensetzung vom Dispersionstyp nach Anspruch 1, wobei die Verbindung (a2) ein linearer Alkylalkohol mit mindestens 16 Kohlenstoffatomen ist.

3. Wässrige schmutzabweisende Zusammensetzung vom Dispersionstyp nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Fluorgehalt in dem Additionspolymer (B) von 3 bis 30 Gew.-% beträgt.

4. Wässrige schmutzabweisende Zusammensetzung vom Dispersionstyp nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei das Gewichtsverhältnis von Reaktionsprodukt (A)/Additionspolymer (B) von 20/80 bis 80/20 beträgt.

5. Wässrige schmutzabweisende Zusammensetzung vom Dispersionstyp nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, welche weiter einen Emulgator enthält.

6. Faserprodukt, welches mit der wässrigen schmutzabweisenden Zusammensetzung vom Dispersionstyp, wie in Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5 definiert, behandelt ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen