



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 36 248 T2** 2007.04.05

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 898 011 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 36 248.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 113 785.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **23.07.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.02.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **25.10.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **05.04.2007**

(51) Int Cl.⁸: **D06M 15/263** (2006.01)

D06M 15/277 (2006.01)

D06M 15/248 (2006.01)

C08F 220/24 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

19750497 23.07.1997 JP

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

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

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**Shimada, c/o Asahi Glass Company Ltd.,
Toyomichi, Yokohama-shi, Kanagawa, JP;
Kaneko, c/o Asahi Glass Company Ltd., Kyoichi,
Yokohama-shi, Kanagawa, JP; Sugimoto, c/o
Asahi Glass Company Ltd., Shuichiro,
Yokohama-shi, Kanagawa, JP; Maekawa, c/o
Asahi Glass Company Ltd., Takashige,
Yokohama-shi, Kanagawa, JP**

(54) Bezeichnung: **Wasser- und Ölabweisende Zusammensetzung**

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 wasser- und ölabweisende Zusammensetzung, die eine hervorragende Dauerbeständigkeit der Wasser- und Ölabweisung und eine hervorragende Dauerbeständigkeit der Wasserbeständigkeit aufweist.

[0002] In den vergangenen Jahren wurde die Behandlung von Bekleidung, usw., für eine Wasser- und Ölabweisung und für eine Wasserbeständigkeit gebräuchlich und verschiedene Zusammensetzungen, die Copolymere enthalten, welche Polyfluoralkylgruppen aufweisen, wurden abhängig von den jeweiligen Zwecken vorgeschlagen. (In dieser Beschreibung wird eine Polyfluoralkylgruppe nachstehend als „R^f-Gruppe“ bezeichnet; ferner wird bzw. werden ein Acrylat und/oder ein Methacrylat als „(Meth)acrylat“ bezeichnet. Das Gleiche gilt für andere Alkyl(meth)acrylate.)

[0003] Beispielsweise ist für Sport- und Freizeitbekleidung ein hohes Maß der Dauerbeständigkeit der Wasser- und Ölabweisung und ein hohes Maß der Wasserbeständigkeit gegen ein Waschen, ein Trockenreinigen und einen Abrieb, usw., erforderlich, und als Copolymerkomponente zum Verleihen einer solchen Dauerbeständigkeit wurden ein Copolymer eines (Meth)acrylats mit einer R^f-Gruppe, eines (Meth)acrylats mit einer blockierten Isocyanatgruppe und eines (Meth)acrylats mit einer Polyoxyalkylenkette vorgeschlagen (JP-A-6-279687).

[0004] Ferner wurde ein Copolymer eines Acrylats mit einer R^f-Gruppe mit Vinylchlorid (JP-B-50-3438), ein Polymer eines Acrylats, das sowohl eine R^f-Gruppe als auch eine aromatische blockierte Isocyanatgruppe aufweist (JP-A-3-8873), oder ein Copolymer eines (Meth)acrylats mit einer R^f-Gruppe mit einem (Meth)acrylat mit einer alicyclischen oder heterocyclischen Polyisocyanatgruppe, die eine blockierte Isocyanatgruppe aufweist (JP-A-6-240239), vorgeschlagen.

[0005] Ferner wurde vorgeschlagen, als Vernetzungskomponente zur Verbesserung der Dauerbeständigkeit N-Methylolacrylamid (JP-B-39-2350) oder Glycidylmethacrylat (JP-A-4-68006) zu copolymerisieren.

[0006] Herkömmliche Zusammensetzungen wiesen jedoch alle den Nachteil auf, dass keine angemessene Dauerbeständigkeit gegen ein Waschen erhältlich war. Ein Copolymer, das polymere Einheiten eines Methacrylats mit einer Polyoxyalkylengruppe enthält, wies den Nachteil auf, dass keine angemessene Wasserabweisung oder Wasserbeständigkeit erhalten wurde.

[0007] Um ferner die Dauerbeständigkeit zu verbessern, war auch ein Verfahren bekannt, bei dem eine Verbindung mit einer R^f-Gruppe und ein Melaminharz oder eine Verbindung mit einer blockierten Isocyanatgruppe in einer Kombination zur Behandlung von Fasern verwendet werden. In diesem Fall fand jedoch ein Vergilben des Gewebes oder ein Härten der Textur statt. Ferner war auch ein Verfahren zur Verbesserung der Wasserbeständigkeit durch Aufbringen eines Polyurethanharzes oder eines Acrylharzes bekannt. In diesem Fall besteht jedoch der Nachteil, dass eine Tendenz dahingehend besteht, dass die Textur hart ist.

[0008] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine wasser- und ölabweisende Zusammensetzung bereitzustellen, die eine dauerbeständige Wasser- und Ölabweisung und eine dauerbeständige Wasserbeständigkeit verleihen kann, und die kein Problem wie z.B. ein Vergilben oder Härten der Textur eines Gewebes aufweist.

[0009] Die vorliegende Erfindung stellt eine wasser- und ölabweisende Zusammensetzung bereit, enthaltend, als eine wirksame Komponente, ein Copolymer, bestehend aus den folgenden polymeren Einheiten (a), (b) und mindestens einem Element, ausgewählt aus (c) und (d):

polymere Einheiten (a): polymere Einheiten eines (Meth)acrylats mit einer Polyfluoralkylgruppe,
 polymere Einheiten (b): polymere Einheiten von 2-Isocyanatethyl(meth)acrylat, wobei die Isocyanatgruppe blockiert ist,
 polymere Einheiten (c): polymere Einheiten von Vinylchlorid und
 polymere Einheiten (d): polymere Einheiten eines Alkyl(meth)acrylats.

[0010] Nachstehend wird die vorliegende Erfindung detailliert unter Bezugnahme auf die bevorzugten Ausführungsformen beschrieben.

[0011] Die polymeren Einheiten (a) sind polymere Einheiten eines (Meth)acrylats mit einer R^f-Gruppe. Das (Meth)acrylat mit einer R^f-Gruppe ist eine Gruppe, bei der eine R^f-Gruppe in dem Alkoholrest des

(Meth)acrylats vorliegt.

[0012] Die R^f-Gruppe ist eine Gruppe, bei der mindestens zwei Wasserstoffatome einer Alkylgruppe durch Fluoratome substituiert sind. Die Kohlenstoffanzahl der R^f-Gruppe beträgt vorzugsweise 2 bis 20, besonders bevorzugt 6 bis 16. Ferner ist die R^f-Gruppe vorzugsweise eine geradkettige oder verzweigte Gruppe. Wenn es sich um eine verzweigte Gruppe handelt, ist es bevorzugt, dass der verzweigte Rest an dem Endabschnitt der R^f-Gruppe vorliegt, und es handelt sich um eine kurze Kette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Die R^f-Gruppe kann von Fluoratomen verschiedene Halogenatome enthalten. Als solche anderen Halogenatome sind Chloratome bevorzugt. Ferner kann ein Kohlenstoffatom in der R^f-Gruppe durch ein etherisches Sauerstoffatom substituiert sein.

[0013] Die Anzahl der Fluoratome in der R^f-Gruppe beträgt vorzugsweise mindestens 60%, besonders bevorzugt mindestens 80%, wenn diese durch $[(\text{Anzahl der Fluoratome in der R}^f\text{-Gruppe})/(\text{Anzahl der in der entsprechenden Alkylgruppe mit der gleichen Kohlenstoffanzahl enthaltenen Wasserstoffatome})] \times 100 (\%)$ dargestellt wird. Ferner ist die R^f-Gruppe vorzugsweise eine Gruppe, bei der alle Wasserstoffatome der Alkylgruppe durch Fluoratome substituiert sind (d.h. eine Perfluoralkylgruppe), oder eine Gruppe, die eine Perfluoralkylgruppe an einem Endabschnitt aufweist.

[0014] Die Kohlenstoffanzahl der Perfluoralkylgruppe beträgt vorzugsweise 2 bis 20, besonders bevorzugt 6 bis 16. Wenn die Kohlenstoffanzahl weniger als 6 beträgt, neigen die Wasserabweisung und die Ölabweisung der wasser- und ölabweisenden Zusammensetzung zu einer Abnahme, und wenn sie 16 übersteigt, neigt das Copolymer dazu, bei Raumtemperatur fest zu sein, und die Sublimationseigenschaften neigen zu einer Verstärkung, wodurch eine Tendenz dahingehend besteht, dass die Handhabung schwierig wird.

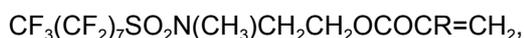
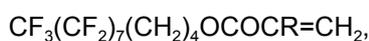
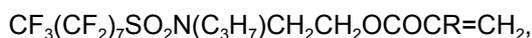
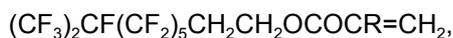
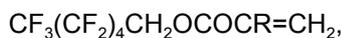
[0015] Als das (Meth)acrylat mit einer R^f-Gruppe ist eine Verbindung der folgenden Formel (1) bevorzugt.

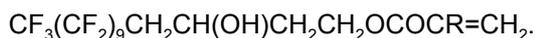
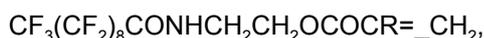
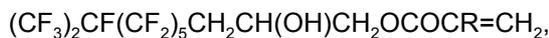
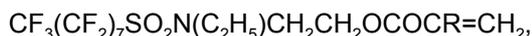


[0016] In der Formel (1) stellt R^f die R^f-Gruppe dar, Q ist eine zweiwertige organische Gruppe und R ist ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe. Die R^f-Gruppe ist vorzugsweise diejenige, die in den folgenden spezifischen Beispielen und in Beispielen beschrieben ist.

[0017] Q kann z.B. vorzugsweise $-(\text{CH}_2)_{p+q}-$, $-(\text{CH}_2)_p\text{CONH}(\text{CH}_2)_q-$, $-(\text{CH}_2)_p\text{OCONH}(\text{CH}_2)_q-$, $-(\text{CH}_2)_p\text{-SO}_2\text{NR}'(\text{CH}_2)_q-$, $-(\text{CH}_2)_p\text{NHCONH}(\text{CH}_2)_q-$ oder $-(\text{CH}_2)_p\text{-CH}(\text{OH})\text{-(CH}_2)_q-$ sein, mit der Maßgabe, dass R' ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe ist. Ferner ist jedes von p und q, die unabhängig voneinander sind, eine ganze Zahl von mindestens 0 und p+q ist eine ganze Zahl von 1 bis 22. Bevorzugt ist eine R^f-Gruppe, bei der Q $-(\text{CH}_2)_{p+q}-$, $-(\text{CH}_2)_p\text{CONH}(\text{CH}_2)_q-$ oder $-(\text{CH}_2)_p\text{-SO}_2\text{NR}'(\text{CH}_2)_q-$ ist und q eine ganze Zahl von mindestens 2 ist, und p+q 2 bis 6 ist. Besonders bevorzugt ist eine R^f-Gruppe, bei der Q $-(\text{CH}_2)_{p+q}-$ ist, wobei p+q 2 bis 6 ist, d.h. von einer Ethylengruppe bis zu einer Hexamethylengruppe. Ferner ist es bevorzugt, dass ein Fluoratom an das Kohlenstoffatom von R^f, das an Q bindet, gebunden ist.

[0018] Nachstehend werden spezielle Beispiele des (Meth)acrylats mit einer R^f-Gruppe angegeben, wobei R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist.





[0019] Das Copolymer der vorliegenden Erfindung kann eine oder mehrere Art(en) von polymeren Einheiten (a) enthalten. Wenn es zwei oder mehr verschiedene Arten von polymeren Einheiten (a) enthält, handelt es sich vorzugsweise um ein Gemisch aus (Meth)acrylaten mit R^f-Gruppen mit unterschiedlicher Kohlenstoffanzahl.

[0020] Die polymeren Einheiten (b) sind polymere Einheiten von 2-Isocyanatethyl(meth)acrylat, wobei die Isocyanatgruppe blockiert ist. Es wurde überraschend gefunden, dass durch das Vorliegen der polymeren Einheiten von 2-Isocyanatethyl(meth)acrylat, wobei die Isocyanatgruppe blockiert ist, nicht nur die Dauerbeständigkeit der Wasser- und Ölabweisung bei natürlichen Fasern, wie z.B. Baumwolle, beträchtlich verbessert wird, sondern auch die Dauerbeständigkeit der Wasser- und Ölabweisung bei einem Substrat, das keine funktionellen Gruppen aufweist, die mit Isocyanatgruppen reaktiv sind, wie z.B. Polyester oder Polypropylen, in hohem Maß verbessert ist.

[0021] Das 2-Isocyanatethyl(meth)acrylat, wobei die Isocyanatgruppe blockiert ist, kann einfach durch Umsetzen der Isocyanatgruppe von 2-Isocyanatethyl(meth)acrylat mit einem bekannten Blockierungsmittel erhalten werden. Als Blockierungsmittel für die Isocyanatgruppe von 2-Isocyanatethyl(meth)acrylat ist ein Alkylketoxim, ein Phenol, ein Alkohol, ein β-Diketon oder ein Lactam bevorzugt. Besonders bevorzugt ist z.B. Methylalkylketoxim, ε-Caprolactam, Phenol, Kresol, Acetylaceton, Diethylmalonat, Isopropanol, t-Butylalkohol oder Maleinsäureimid. Besonders bevorzugt ist ein Blockierungsmittel, das aus einer Verbindung mit einer Dissoziationstemperatur von 120 bis 180°C hergestellt ist, wie z.B. ein Alkylketoxim, wie z.B. Methylalkylketoxim, oder ein Lactam, wie z.B. ε-Caprolactam.

[0022] Die polymeren Einheiten (c) sind polymere Einheiten von Vinylchlorid.

[0023] Die polymeren Einheiten (d) sind polymere Einheiten eines Alkyl(meth)acrylats. Das Alkyl(meth)acrylat ist vorzugsweise eines, das nur eine (Meth)acryloylgruppe in einem Molekül aufweist, und die Alkylgruppe ist vorzugsweise eine lineare, verzweigte oder cyclische C₃₋₂₀-Alkylgruppe. Es ist bevorzugt, dass Wasserstoffatome der Alkylgruppe unsubstituiert sind.

[0024] Insbesondere können z.B. Octadecyl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, Behenyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, t-Butyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat oder n-Butyl(meth)acrylat genannt werden.

[0025] In dem Copolymer der vorliegenden Erfindung steht mindestens ein Element, das aus polymeren Einheiten (c) und (d) ausgewählt ist, für die polymeren Einheiten (c) allein, für die polymeren Einheiten (d) allein oder sowohl für die polymeren Einheiten (c) als auch für die polymeren Einheiten (d).

[0026] In der vorliegenden Erfindung können die polymeren Einheiten (a) zusätzlich zu den R^f-Gruppen andere Gruppen aufweisen. Entsprechend können die polymeren Einheiten (b) zusätzlich zu den blockierten Isocyanatgruppen von der R^f-Gruppe verschiedene Gruppen aufweisen.

[0027] Die Anteile der jeweiligen polymeren Einheiten in dem Copolymer betragen vorzugsweise 9,9 bis 90 Gewichtsteile der polymeren Einheiten (a), 0,1 bis 30 Gewichtsteile der polymeren Einheiten (b) und 9,9 bis 90 Gewichtsteile in Summe der polymeren Einheiten (c) und/oder der polymeren Einheiten (d), pro 100 Gewichts-

teile des Copolymers.

[0028] Wenn die polymeren Einheiten (a) innerhalb des vorstehend genannten Bereichs liegen, wird die Wasser- und Ölabweisung verbessert, und eine angemessene Beschichtungsfilmfestigkeit und eine hohe Dauerbeständigkeit können erhalten werden. Wenn die polymeren Einheiten (b) innerhalb des vorstehend genannten Bereichs liegen, kann eine Dauerbeständigkeit der Wasser- und Ölabweisung erhalten werden, die Haftung an dem Substrat wird hoch sein und bezüglich der Bildung des Beschichtungsfilms wird ein guter Einfluss ausgeübt, wodurch die Wasser- und Ölabweisung verbessert wird. Wenn die polymeren Einheiten (c) und/oder die polymeren Einheiten (d) innerhalb des vorstehend genannten Bereichs liegen, kann eine sehr gute Wasser- und Ölabweisung erhalten werden und eine angemessene Filmbildungseigenschaft auf einem Substrat sowie eine angemessene Beschichtungsfilmfestigkeit können erhalten werden, wodurch ein hohes Maß an Dauerbeständigkeit erhalten wird.

[0029] Als Verfahren zur Herstellung des Copolymers in der vorliegenden Erfindung kann ein Verfahren des Copolymerisierens eines polymerisierbaren Monomergemischs, das aus dem (Meth)acrylat mit einer R^f-Gruppe, dem 2-Isocyanatethyl(meth)acrylat mit blockierter Isocyanatgruppe und mindestens einem Element besteht, das aus Vinylchlorid und einem Alkyl(meth)acrylat ausgewählt ist, in der Gegenwart eines Mediums eingesetzt werden.

[0030] Als Copolymerisationsverfahren kann ein bekanntes Polymerisationsverfahren, wie z.B. eine Massepolymerisation, eine Suspensionspolymerisation, eine Emulsionspolymerisation, eine Strahlungspolymerisation, eine Photopolymerisation oder eine Lösungspolymerisation eingesetzt werden. Beispielsweise kann im Fall einer Emulsionspolymerisation ein Verfahren eingesetzt werden, bei dem die polymerisierbaren Monomere und ein Emulgator in ein Medium eingebracht werden, das aus Wasser oder einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser mit einem wasserlöslichen Lösungsmittel besteht, um die polymerisierbaren Monomere zu emulgieren, worauf polymerisiert wird. In dem Fall einer Lösungspolymerisation kann ein Verfahren eingesetzt werden, bei dem die polymerisierbaren Monomere in einem Medium gelöst und dispergiert sind, das aus einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser mit einem Lösungsmittel besteht, worauf polymerisiert wird.

[0031] Als Lösungsmittel, das für die Polymerisation verwendet wird, kann z.B. ein Alkohol, wie z.B. Isopropylalkohol oder 2-Butanol, ein Glykol, wie z.B. Propylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Propylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Tripropylenglykolmonomethylether oder Ethylenglykolmonomethylether, ein Keton, wie z.B.

[0032] Aceton, Methylethylketon oder Methylisobutylketon, ein Ester, wie z.B. Ethylacetat oder Butylacetat, ein Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie z.B. Hexan, Heptan, Toluol, Xylol oder Lösungsbenzin oder ein halogeniertes Lösungsmittel, wie z.B. ein Fluorkohlenwasserstoff, ein Chlorfluorkohlenwasserstoff oder Methylchlorid verwendet werden.

[0033] Als Polymerisationsinitiierungsquelle kann bzw. können z.B. ein Polymerisationsinitiator, wie z.B. ein Peroxid, eine Azoverbindung oder ein Persulfat, oder Strahlen einer ionisierenden Strahlung, wie z.B. γ -Strahlen, verwendet werden.

[0034] Das Molekulargewicht des durch ein solches Verfahren erhaltenen Copolymers beträgt vorzugsweise 1×10^3 bis 1×10^6 . Die Zusammensetzung, welche das Copolymer und das Medium umfasst, kann zu einer erfindungsgemäßen wasser- und ölabweisenden Zusammensetzung als solche oder gegebenenfalls durch Einstellen der Konzentration ausgebildet werden.

[0035] Die erfindungsgemäße wasser- und ölabweisende Zusammensetzung enthält das vorstehend genannte Copolymer als eine wirksame Komponente und es handelt sich dabei üblicherweise um eine Zusammensetzung, welche das vorstehend genannte Copolymer und ein Medium umfasst. Als Medium ist Wasser, ein Gemisch von Wasser mit einem Lösungsmittel oder ein Lösungsmittel bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Wasser oder ein Gemisch von Wasser mit einem Lösungsmittel. Die Menge des Copolymers in der Zusammensetzung beträgt vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, mehr bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%. Diese Konzentration kann gegebenenfalls abhängig von dem speziellen Zweck der Formulierung während des Gebrauchs verändert werden. Die erfindungsgemäße wasser- und ölabweisende Zusammensetzung kann nach dem Erhalten des Copolymers zu einer optionalen Form, wie z.B. einer Emulsion, einer Suspension, einer Dispersion, einer Lösung, eines Aerosols, eines Gels oder dergleichen gemäß einem herkömmlichen Verfahren formuliert werden.

[0036] Ferner kann die erfindungsgemäße wasser- und ölabweisende Zusammensetzung zusätzlich zu dem vorstehend genannten Copolymer andere Verbindungen enthalten. Als solche anderen Verbindungen können z.B. andere wasserabweisende Substanzen oder ölabweisende Substanzen oder andere Polymerblends, oder Additive, wie z.B. ein Vernetzungsmittel, ein Insektizid, ein Flammverzögerungsmittel, ein Antistatikmittel, ein Antifaltenmittel, usw., genannt werden. Wenn solche andere Verbindungen einbezogen werden, beträgt die Menge solcher anderen Verbindungen vorzugsweise 0,01 bis 500 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das vorstehend genannte Copolymer. Die Arten und Mengen anderer Verbindungen können gegebenenfalls abhängig von dem Substrat oder dem Zweck der Anwendung des wasser- und ölabweisenden Mittels verändert werden.

[0037] Die erfindungsgemäße wasser- und ölabweisende Zusammensetzung kann mit einem optionalen Verfahren auf ein Substrat aufgebracht werden. Wenn die erfindungsgemäße wasser- und ölabweisende Zusammensetzung beispielsweise eine wässrige Dispersion oder eine Lösungsmittellösung ist, kann ein Verfahren eingesetzt werden, bei dem sie auf die Oberfläche eines Substrats durch ein herkömmliches Beschichtungsverfahren, wie z.B. Tauchbeschichten, und anschließend Trocknen aufgebracht wird. Das Trocknen kann bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen durchgeführt werden. Wenn ein Erwärmen durchgeführt wird, beträgt die Temperatur vorzugsweise 40 bis 200°C. Ferner kann gegebenenfalls ein Härten durchgeführt werden.

[0038] Das behandelte Produkt der vorliegenden Erfindung ist ein behandeltes Produkt mit einem Beschichtungsfilm, der auf einer Substratoberfläche durch Aufbringen der wasser- und ölabweisenden Zusammensetzung auf die Substratoberfläche und anschließend Trocknen ausgebildet worden ist.

[0039] Bei dem Substrat, das durch die erfindungsgemäße wasser- und ölabweisende Zusammensetzung behandelt werden soll, kann es sich z.B. um Fasern, Faserstoff, gestrickten Faserstoff, Glas, Papier, Holz, Leder, Wolle, Asbest, Ziegel, Zement, Keramik, Metalle und Metalloxide, Porzellan oder Kunststoffe, vorzugsweise Fasern, Faserstoff oder gestrickten Faserstoff handeln. Die Fasern umfassen z.B. tierische und pflanzliche Naturfasern, wie z.B. Baumwolle, Hanf, Wolle und Seide, synthetische Fasern, wie z.B. Polyamide, Polyester, Polyvinylalkohole, Polyacrylnitrile, Polyvinylchloride und Polypropylen, halbsynthetische Fasern, wie z.B. Rayon und Acetat, anorganische Fasern, wie z.B. Glasfasern und Asbestfasern, und gemischte Fasern davon.

[0040] Nachstehend wird die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf Beispiele weiter detailliert beschrieben. Es sollte jedoch beachtet werden, dass die vorliegende Erfindung keinesfalls auf solche spezifischen Beispiele beschränkt ist.

[0041] Die Beispiele 1 und 2 sind Beispiele zur Herstellung von blockierten 2-Isocyanatethyl(meth)acrylaten, die Beispiele 3 bis 6 sind Arbeitsbeispiele der vorliegenden Erfindung und die Beispiele 7 bis 12 sind Vergleichsbeispiele.

Beispiel 1 (Referenz)

[0042] In einen aus Glas hergestellten Vierhalskolben, der mit einem Rückflusskühler, einem Thermoelement-Thermometer und einem Rührer ausgestattet war, wurden 155 g (1 mol) 2-Isocyanatethylmethacrylat und Methylisobutylketon als Lösungsmittel eingebracht und in einer trockenen Stickstoffatmosphäre auf 80°C erhitzt. Dann wurden 87 g (1 mol) Methylethylketoxim tropfenweise zugesetzt und eine Reaktion wurde für 2 Stunden durchgeführt. Dann wurde mittels IR bestätigt, dass die Absorption durch eine Isocyanatgruppe vollständig verschwunden war. Durch die vorstehend genannte Reaktion wurden 242 g eines Methylethylketoximaddukts von 2-Isocyanatethylmethacrylat (nachstehend als MIE bezeichnet) erhalten.

Beispiel 2 (Referenz)

[0043] In einen aus Glas hergestellten Vierhalskolben, der mit einem Rückflusskühler, einem Thermoelement-Thermometer und einem Rührer ausgestattet war, wurden 155 g (1 mol) 2-Isocyanatethylmethacrylat und Methylisobutylketon als Lösungsmittel eingebracht und in einer trockenen Stickstoffatmosphäre auf 80°C erhitzt. Dann wurden 113 g (1 mol) ϵ -Caprolactam tropfenweise zugesetzt und eine Reaktion wurde für 2 Stunden durchgeführt. Dann wurde mittels IR bestätigt, dass die Absorption durch eine Isocyanatgruppe vollständig verschwunden war. Durch die vorstehend genannte Reaktion wurden 268 g eines ϵ -Caprolactamaddukts von 2-Isocyanatethylmethacrylat (nachstehend als CIE bezeichnet) erhalten.

Beispiel 3

[0044] Einer 100 ml-Glaspolymerisationsampulle wurden 12,0 g (60 Gewichtsteile) $C_nF_{2n+1}(CH_2)_2OCOCH=CH_2$ (worin n eine ganze Zahl von 6 bis 16 ist, wobei der Durchschnitt von n 9 ist, nachstehend als FA bezeichnet), 7,2 g (36 Gewichtsteile Stearylmethacrylat (nachstehend als STA bezeichnet), 0,4 g (2 Gewichtsteile) MIE und 0,4 g (2 Gewichtsteile) 2-Hydroxyethylacrylat (nachstehend als HEA bezeichnet) als polymerisierbare Monomere, 12,0 g Aceton, 35,0 g Wasser, 1,6 g eines nichtionischen grenzflächenaktiven Mittels (Emulgen 920, Handelsbezeichnung, von Kao Corporation hergestellt), 0,6 g Stearyltrimethylammoniumchlorid und 0,1 g 2,2"-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid zugesetzt und 18 Stunden unter Schütteln in einer Stickstoffatmosphäre bei 60°C polymerisiert, so dass eine Copolymer-enthaltende Zusammensetzung erhalten wurde. 18 Stunden später wurde die rohe Reaktionslösung mittels Gaschromatographie analysiert, um zu bestätigen, dass keine polymerisierbaren Monomere zurückgeblieben waren.

[0045] Der erhaltenen, Copolymer-enthaltenden Zusammensetzung wurde Wasser zugesetzt, um ein Behandlungsbad zu erhalten, bei dem die Konzentration des Copolymers auf 0,8 Gew.-% eingestellt war. Als zu behandelndes Gewebe wurde ein aus Polyethylenterephthalat (PET) hergestelltes tropisches Gewebe (in dem Fall der Bewertung der Wasserbeständigkeit ein hochdichter Polyestertaft mit sehr feinen Fasern) in das Behandlungsbad getaucht und dann durch eine Mangel gequetscht, so dass eine Aufnahme von 80% vorlag (62% in dem Fall der Bewertung der Wasserbeständigkeit). Dann wurde das Gewebe 90 s bei 110°C getrocknet und ferner 60 s einer Wärmebehandlung bei 170°C unterzogen. Bezüglich des erhaltenen behandelten Produkts wurde eine Bewertung mit dem folgenden Verfahren durchgeführt.

[0046] Ferner wurde in dem Dauerbeständigkeitstest des behandelten Gewebes zwanzigmal ein Waschen mit einem Wasserwaschverfahren gemäß JIS L0217, separate Tabelle 103, durchgeführt, und nach dem Trocknen des Gewebes in Luft wurde eine Bewertung der Leistung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 gezeigt.

Beispiele 4 bis 10

[0047] Eine Copolymer-enthaltende Zusammensetzung wurde durch eine Polymerisation in der gleichen Weise wie im Beispiel 3 erhalten, jedoch wurden die polymerisierbaren Monomere gemäß der Tabelle 1 in Mengen (Gewichtsteile) gemäß der Tabelle 1 verwendet. Der erhaltenen Copolymer-enthaltenden Zusammensetzung wurde Wasser zugesetzt, so dass ein Behandlungsbad erhalten wurde, bei dem die Konzentration des Copolymers auf 0,8 Gew.-% eingestellt war, und die Bewertung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 3 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 gezeigt. In der Tabelle 1 steht VCL für Vinylchlorid.

Beispiel 11 (Vergleichsbeispiel)

[0048] In einen aus Glas hergestellten Vierhalskolben, der mit einem Rückflusskühler, einem Thermoelement-Thermometer und einem Rührer ausgestattet war, wurden 130 g (1 mol) 2-Hydroxyethylmethacrylat eingebracht und 222 g (1 mol) Isophorondiisocyanat wurden zugesetzt. Das Gemisch wurde in einer trockenen Stickstoffatmosphäre auf 80°C erhitzt und 3 Stunden dabei gehalten. Nach 1 Stunde Rühren wurde durch eine Titration bestätigt, dass 50 der Isocyanatgruppen verbraucht waren. Ferner wurden 87 g (1 mol) Methylethylketoxim tropfenweise zugesetzt und eine Reaktion wurde 2 Stunden durchgeführt. Dann wurde mittels IR bestätigt, dass die Absorption durch eine Isocyanatgruppe vollständig verschwunden war. Durch die vorstehend genannte Reaktion wurden 439 g eines 2-Hydroxyethylmethacrylat/Isophorondiisocyanat/Methylethylketoximaddukts (nachstehend als MIP bezeichnet) erhalten.

Beispiel 12 (Vergleichsbeispiel)

[0049] Der Copolymer-enthaltenden Zusammensetzung, die im Beispiel 9 erhalten worden ist, wurden Wasser und ein emulgiertes Produkt eines Methylethylketoxim-blockierten Diphenylmethandiisocyanats zugesetzt, so dass ein Behandlungsbad erhalten wurde, bei dem die Konzentration des Copolymers auf 0,8 Gew.-% eingestellt war und die Konzentration des Methylethylketoxim-blockierten Diphenylmethandiisocyanats auf 0,5 Gew.-% eingestellt war, und die Bewertung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 3 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 gezeigt.

Bewertung der Wasserabweisung

[0050] Die Bewertung wurde durch einen Sprühtest gemäß JIS L1092 durchgeführt und als Wasserabweis-

sungszahl gemäß der Tabelle 2 angegeben. Das Symbol + (-), das bei der Wasserabweisungszahl angegeben ist, bedeutet, dass die jeweilige Eigenschaft etwas besser (schlechter) ist.

Bewertung der Ölabweisung

[0051] Die Bewertung wurde gemäß AATCC-TM118 durchgeführt und als Ölabweisungszahl gemäß der Tabelle 3 angegeben. Je größer die Ölabweisungszahl ist, desto höher ist die Leistung. Das Symbol + (-), das bei der Ölabweisungszahl angegeben ist, bedeutet, dass die jeweilige Eigenschaft etwas besser (schlechter) ist.

Bewertung der Wasserbeständigkeit

[0052] Die Bewertung wurde gemäß JIS L1092 Wasserbeständigkeit Verfahren A (Verfahren mit niedrigem hydraulischen Druck) (a) Verfahren mit hydrostatischem Druck durchgeführt. Einheit: mm.

Bewertung des Vergilbens

[0053] 15 zufällig ausgewählte Testpersonen verglichen durch visuelle Untersuchung die Farbe des tropischen Polyethylenterephthalatgewebes vor der Behandlung mit der Farbe nach der Behandlung und bewerteten das Vorliegen oder die Abwesenheit einer Farbänderung. Die Bewertung durch die Mehrheit wurde verwendet.

Bewertung der Textur

[0054] Das Vorliegen oder die Abwesenheit einer Härtung wurde gemäß AATCC (1992) Bewertungsverfahren 5 bewertet.

Tabelle 1

Beispiel	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
FA	60	60	70	70	70	70	70	60	60	70
STA	36	38			30	28				
VCL			28	28			28		38	28
HEA	2					2	2			2
MIE	2	2	2					38		
CIE				2				2		
MIP									2	
Wasserabweisung vor dem Waschen	100	100	100	100	90+	100	100	80	100	100
nach dem Waschen	90	90	90+	90+	50	50	50	80	70	80
Ölabweisung vor dem Waschen	6	6	6	7	4	5	5	5	6	5
nach dem Waschen	5	5	5	6	1	1	1	4-	2	3+
Vergilben	-	-	-	-	-	-	-	-	-	festgestellt
Härtung der Textur	-	-	-	-	-	-	-	-	-	festgestellt
Wasserbeständigkeit vor dem Waschen	450	450	460	440	370	360	350	380	400	450
nach dem Waschen	350	360	340	350	260	250	250	320	290	360

Tabelle 2

Wasserabweisungszahl	Zustand
100	Die Oberfläche ist frei von einer Abscheidung oder Benetzung
90	Geringfügige Abscheidung oder Benetzung wird auf der Oberfläche festgestellt
80	Partielle Benetzung wird auf der Oberfläche festgestellt
70	Benetzung wird auf der Oberfläche festgestellt
50	Benetzung wird auf der gesamten Oberfläche festgestellt
0	Sowohl die Vorderfläche als auch die Rückfläche ist vollständig benetzt

Tabelle 3

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

[0055] Es wurde bestätigt, dass die gleichen Ergebnisse wie in der Tabelle 1 selbst dann erhältlich sind, wenn Tripropylenglykolmonomethylether, Propylenglykol oder Dipropylenglykolmonomethylether anstelle von Aceton verwendet wird.

[0056] Mit der erfindungsgemäßen wasser- und ölabweisenden Zusammensetzung können eine hervorragende Wasser- und Ölabweisung und eine hervorragende Wasserbeständigkeit verliehen werden. Ferner unterliegen die Wasser- und Ölabweisung und die Wasserbeständigkeit, die durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung verliehen werden, keiner wesentlichen Änderung bei einem physikalischen Einfluss, wie z.B. einem Waschen, und sind folglich auch im Hinblick auf die Dauerbeständigkeit hervorragend. Ferner werden bezüglich eines Gewebes, das mit der Zusammensetzung behandelt wird, die vorstehend genannten Eigenschaften selbst einem Gewebe verliehen, das aus synthetischen Fasern hergestellt ist, bei denen im Wesentlichen keine reaktiven Gruppen auf der Oberfläche der Fasern vorliegen. Ferner liegt ein Vorteil dahingehend vor, dass das behandelte Gewebe kein Vergilben oder Härten der Textur aufweist.

Patentansprüche

1. Wasser- und ölabweisende Zusammensetzung, enthaltend, als eine wirksame Komponente, ein Copolymer, bestehend aus den folgenden polymeren Einheiten (a), (b) und mindestens einem Element, ausgewählt aus (c) und (d):

polymere Einheiten (a): polymere Einheiten eines (Meth)acrylats mit einer Polyfluoralkylgruppe,

polymere Einheiten (b): polymere Einheiten von 2-Isocyanatethyl(meth)acrylat, wobei die Isocyanatgruppe blockiert ist,

polymere Einheiten (c): polymere Einheiten von Vinylchlorid und

polymere Einheiten (d): polymere Einheiten eines Alkyl(meth)acrylats.

2. Wasser- und ölabweisende Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die polymeren Einheiten (b) polymere Einheiten von 2-Isocyanatethyl(meth)acrylat, blockiert mit Methylethylketoxim oder ϵ -Caprolactam, sind.

3. Wasser- und ölabweisende Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die polymeren Einheiten (a) polymere Einheiten eines (Meth)acrylats sind, wobei eine Polyfluoralkylgruppe in dem Alkoholrest des (Meth)acrylats vorliegt.

4. Wasser- und ölabweisende Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei die polymeren Einheiten (a) polymere Einheiten eines (Meth)acrylats mit einer C₆₋₁₆ Polyfluoralkylgruppe sind.

5. Wasser- und ölabweisende Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, wobei die polymeren Einheiten (d) polymere Einheiten eines Alkyl(meth)acrylats, enthaltend nur eine (Meth)acryloylgruppe in einem Molekül, sind, wobei die Alkylgruppe eine C₃₋₂₀ Alkylgruppe mit unsubstituierten Wasserstoffatomen ist.

6. Wasser- und ölabweisende Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, wobei das Copolymer aus von 9,9 bis 90 Gewichtsteilen der polymeren Einheiten (a), von 0,1 bis 30 Gewichtsteilen der polymeren Einheiten (b) und von 9,9 bis 90 Gewichtsteilen in Summe der polymeren Einheiten (c) und/oder (d), pro 100 Gewichtsteile des Copolymers, besteht.

7. Wasser- und ölabweisende Zusammensetzung nach Anspruch 1, welche ein wässriges Medium und, als eine wirksame Komponente, das Copolymer, bestehend aus den polymeren Einheiten (a), (b) und (c)

und/oder (d), dispergiert in dem wässrigen Medium, umfasst.

8. Verfahren zur Herstellung einer wasser- und ölabweisenden Zusammensetzung, welches das Copolymerisieren eines polymerisierbaren Monomergemisches, bestehend aus einem (Meth)acrylat mit einer Polyfluoralkylgruppe, 2-Isocyanatethyl(meth)acrylat, wobei die Isocyanatgruppe blockiert ist, und mindestens einem Element, ausgewählt aus Vinylchlorid und einem Alkyl(meth)acrylat, in der Gegenwart eines Mediums umfasst.

9. Behandeltes Produkt mit einem Beschichtungsfilm, der auf einer Substratoberfläche durch das Aufbringen der in einem der Ansprüche 1 bis 7 definierten wasser- und ölabweisenden Zusammensetzung auf die Substratoberfläche, gefolgt durch Trocknen, gebildet ist.

10. Behandeltes Produkt nach Anspruch 9, wobei das Substrat Fasern, gewebter Faserstoff oder gestrickter Faserstoff ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen