



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 17 663 T2** 2008.10.30

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 507 814 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 65/00** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 17 663.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/16342**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 734 155.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/099904**

(86) PCT-Anmeldetag: **23.05.2003**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **04.12.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.02.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **21.11.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.10.2008**

(30) Unionspriorität:

383349 P 24.05.2002 US

(73) Patentinhaber:

3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR

(72) Erfinder:

AUDENAERT, Frans A., Saint Paul, MN 55133-3427, US; DAMS, Rudolf J., Saint Paul, MN 55133-3427, US; BUCKANIN, Richard S., Saint Paul, MN 55133-3427, US; FLYNN, Richard M., Saint Paul, MN 55133-3427, US; VITCAK, Daniel R., Saint Paul, MN 55133-3427, US

(54) Bezeichnung: **FLUORCHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG ENTHALTEND EINEN FLUORIERTEN POLYETHER UND DESSEN VERWENDUNG ZUR BEHANDLUNG VON FASERMATERIALIEN**

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

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine fluorchemische Zusammensetzung, um faserige Substrate Öl abstoßend, Wasser abstoßend und/oder Schmutz abstoßend zu machen. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung fluorchemische Zusammensetzungen, die eine Dispersion eines bestimmten fluorierten Polymers in Wasser oder eine Dispersion oder Lösung davon in einem organischen Lösemittel enthalten. Die Erfindung betrifft ferner Verfahren zum Behandeln des faserigen Substrats mit der fluorchemischen Zusammensetzung. Die Erfindung betrifft auch bestimmte fluorierte Polyethermonomere und davon abgeleitete fluorierte Polymere.

2. Hintergrund

[0002] Zusammensetzungen, um Substrate, insbesondere faserige Substrate, wie Textilien, Öl und Wasser abstoßend zu machen, sind auf dem Fachgebiet seit langem bekannt. Wenn faserige Substrate und insbesondere Textilien, wie Kleidung, behandelt werden, ist es erwünscht, dass die Textilien ihr Aussehen und ihren Griff so weit wie möglich behalten. Deshalb sollte die Zusammensetzung normalerweise keine Komponenten enthalten, die das Aussehen des Produkts beeinträchtigen würden, d. h. die Behandlung sollte mit dem bloßen menschlichen Auge im Wesentlichen unsichtbar sein. Ebenso sollte der Griff des Substrats vorzugsweise im Wesentlichen unbeeinträchtigt sein. Typischerweise bedeutet dies, dass lediglich geringe Mengen der Feststoffe der Zusammensetzung aufgebracht werden können. Demgemäß sollte eine Öl und/oder Wasser abstoßende Zusammensetzung hochgradig wirksam dabei sein, ein Substrat abstoßend zu machen.

[0003] Im Handel erhältliche Öl und/oder Wasser abstoßende Zusammensetzungen basieren typischerweise auf fluorierten Verbindungen, die einen perfluorierten aliphatischen Rest aufweisen. Solche Zusammensetzungen werden auch in beispielsweise US 5,276,175 und EP 435 641 beschrieben. Der kommerzielle Erfolg dieses Typs von Zusammensetzungen kann ihrer hohen Wirksamkeit zugeschrieben werden. Fluorierte Verbindungen, die auf perfluorierten Ethereinheiten basieren, sind auch im Stand der Technik beschrieben worden, um faserige Substrate Öl und/oder Wasser abstoßend zu machen. Beispielsweise sind perfluorierte Polyetherverbindungen in EP 1 038 919, EP 273 449, JP-A-04-146917, JP-A-10-081873, US 3,536,710, US 3,814,741, US 3,553,179 und US 3,446,761 offenbart worden.

[0004] US 3,553,179 offenbart Ester des Acrylattyps von Perfluorpolyoxa-alkanamidoalkyl-alkoholen und Homo- und Copolymere, die sich davon ableiten, und die Behandlung von Gewebe damit, um letzteres Öl und/oder Wasser abstoßend zu machen. Gemäß der Lehre dieses Patents werden die besten Ergebnisse erhalten, wenn sich das Polymer von Monomeren ableitet, bei denen die perfluorierte Polyethereinheit ein ziemlich niedriges Molekulargewicht aufweist. Solche Verbindungen weisen jedoch den Nachteil auf, dass sich perfluorierte Abbauprodukte bilden können oder perfluorierte Reste aus der Herstellung des Polymers vorhanden sein können, die ein niedriges Molekulargewicht aufweisen. Diese Verbindungen können in beträchtlichen Mengen vorliegen und können nicht rasch aus lebenden Organismen ausgeschieden werden und sind deshalb aus Umweltgesichtspunkten weniger erwünscht. Außerdem legen die Beispiele in diesem Patent nahe, dass ziemlich hohe Gehalte an dem fluorierten Polymer auf das Gewebe aufgebracht werden müssen und selbst dann die Zusammensetzungen nicht immer die Öl- und Wasserabstoßungseigenschaften bereitzustellen scheinen.

[0005] Demgemäß besteht ein Wunsch, fluorchemische Zusammensetzungen zu finden, die auf einer perfluorierten Polyetherverbindung basieren, die einem faserigen Substrat gute bis ausgezeichnete Öl- und/oder Wasserabstoßungseigenschaften bereitstellen können. Vorzugsweise ist die fluorchemische Zusammensetzung in der Lage, einem faserigen Substrat dauerhafte Öl- und/oder Wasserabstoßungseigenschaften bereitzustellen, so dass ein behandeltes faseriges Substrat die Abstoßungseigenschaften selbst nach mehreren Waschzyklen im Wesentlichen beibehalten kann. Vorzugsweise weist ein faseriges Substrat, das mit der fluorchemischen Zusammensetzung behandelt wurde, einen weichen Griff auf, vorzugsweise ist der Griff eines behandelten faserigen Substrats im Vergleich zum unbehandelten faserigen Substrat entweder derselbe oder weicher. Es besteht ein weiterer Wunsch, dass die fluorchemischen Zusammensetzungen einfach und effektiv bei geringen Kosten hergestellt werden können. Es ist weiter erwünscht, Zusammensetzungen zu finden, die aus Umweltgesichtspunkten günstige Eigenschaften aufweisen.

3. Kurzdarstellung der Erfindung

[0006] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind fluorchemische Zusammensetzungen nach Anspruch 1 und Verfahren zum Behandeln von faserigen Substraten nach Anspruch 17.

[0007] Gemäß einem Gesichtspunkt stellt die vorliegende Erfindung eine fluorchemische Zusammensetzung bereit, umfassend ein fluoriertes Polymer, das in Wasser dispergiert oder in einem organischen Lösemittel dispergiert oder gelöst ist, wobei das fluorierte Polymer Einheiten umfasst, die sich von (i) einem Gemisch von zwei oder mehreren fluorierten Polyethermonomeren, die sich mindestens in ihrem Molekulargewicht unterscheiden, wobei die fluorierten Polyethermonomere eine ethylenisch ungesättigte Gruppe und eine perfluorierte Polyethergruppe aufweisen und wobei mindestens 90 Gew.-% und vorzugsweise mindestens 95 Gew.-% des Gemischs aus fluorierten Polyethermonomeren besteht, die eine perfluorierte Polyethergruppe mit einem Molekulargewicht von mindestens 750 g/mol aufweisen, und (ii) einer oder mehreren Einheiten, die sich von einem oder mehreren anderen Comonomeren als einem fluorierten Polyethermonomer ableiten und wobei die Comonomeren mindestens ein nicht fluoriertes Monomer umfassen, ableiten. Die Begriffe „Dispersion“ und „dispergieren“, wie sie hier verwendet werden, sollen sowohl eine Dispersion von Feststoffen in einer Flüssigkeit als auch Flüssigkeit-in-Flüssigkeit-Dispersionen, die oft als Emulsionen bezeichnet werden, einschließen.

[0008] In einem weiteren Gesichtspunkt stellt die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Behandlung eines faserigen Substrats mit der fluorchemischen Zusammensetzung bereit. Es wurde festgestellt, dass die fluorchemische Zusammensetzung dem Substrat selbst bei niedrigen Niveaus des Aufbringens von beispielsweise zwischen 0,1 Gew.-% und 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Substrats, gute Öl- und/oder Wasserabstoßungseigenschaften bereitstellen kann. Außerdem kann eine umweltfreundlichere fluorchemische Zusammensetzung auf bequeme Weise und bei vernünftigen Kosten hergestellt werden. Hinweise zeigen, dass perfluorierte Polyetherverbindungen, die eine perfluorierte Polyethereinheit mit einem Molekulargewicht von mindestens 750 g/mol aufweisen, und perfluorierte Polyether-Abbauprodukte, die sich daraus bilden können, gut aus dem Körper von lebenden Organismen ausgeschieden würden. Insbesondere Verbindungen mit perfluorierten Polyethereinheiten mit einem Molekulargewicht von mindestens 750 g/mol, die auf einer Polykondensation von Hexafluorpropylenoxid basieren, würden im Vergleich zu langkettigen perfluoraliphatischen Verbindungen leichter aus dem Körper von lebenden Organismen ausgeschieden werden. Somit können, indem die Menge an Monomeren, die fluorierte Polyethereinheiten mit niedrigem Molekulargewicht aufweisen, bei der Herstellung des fluorierten Polymers minimiert wird, umweltfreundlichere Zusammensetzungen auf eine bequeme und kostengünstige Weise hergestellt werden.

[0009] Geeignete fluorierte Polyethermonomere entsprechen der Formel:



wobei R^1_f für eine perfluorierte Alkylgruppe steht, n eine ganze Zahl von 3 bis 25 ist, R für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, Q^2 eine zweiwertige verknüpfende Gruppe ist, ausgewählt aus:

$^*-CH_2-L^1-$ und $^*-COO-L^2-$,

wobei L^1 für eine chemische Bindung oder eine organische zweiwertige verknüpfende Gruppe steht, L^2 für eine organische zweiwertige verknüpfende Gruppe steht und * die Position angibt, an der die verknüpfende Gruppe mit der perfluorierten Polyethergruppe verbunden ist; und der Formel:



wobei PF für eine perfluorierte Polyethergruppe steht, L^3 und L^4 jeweils unabhängig voneinander für eine nicht fluorierte organische zweiwertige verknüpfende Gruppe stehen, X^3 und X^4 unabhängig voneinander für 0 oder NR^a stehen, wobei R^a Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, Z für einen Rest eines Polyisocyanats steht, der die Valenz p aufweist und wobei p mindestens 2 ist, und R^b für Wasserstoff oder Methyl steht.

[0010] Fluorierte Polymere, einschließlich sowohl Homopolymere als auch Copolymere, können aus den vorstehend erwähnten Monomeren der Formel (II) oder (III) hergestellt werden. Von fluorchemischen Zusammensetzungen dieser fluorierten Polymere wurde festgestellt, dass sie gute Abstoßungseigenschaften ergeben, selbst wenn keine Einheiten, die sich von nicht fluorierten Monomeren ableiten, im Polymer vorhanden sind.

4. Ausführliche Beschreibung der veranschaulichenden Ausführungsformen der Erfindung

[0011] Die fluorierten Polyethermonomere zur Herstellung des fluorierten Polymers entsprechen vorzugsweise der Formel:



wobei PF für eine perfluorierte Polyethergruppe steht, R Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, beispielsweise Methyl oder Ethyl, und Q für eine nicht fluoridierte organische zweiwertige verknüpfende Gruppe steht. Vorzugsweise ist Q eine zweiwertige verknüpfende Gruppe, ausgewählt aus:

*-CH₂-L¹-, *-COO-L²- und *-CONR^a-L²-,

wobei L¹ für eine chemische Bindung oder eine organische zweiwertige verknüpfende Gruppe steht, L² für eine organische zweiwertige verknüpfende Gruppe steht und R^a Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und * die Position angibt, an der die verknüpfende Gruppe mit der Gruppe PF in Formel (I) verbunden ist. Beispiele für organische zweiwertige verknüpfende Gruppen L¹ schließen eine Oxygruppe, eine Amidogruppe, eine Carboxygruppe, eine Carbonylgruppe, eine Arylgruppe, die substituiert sein kann, und eine Alkylgruppe, die substituiert sein kann und/oder die von einem oder mehreren Heteroatomen oder von einer Amidogruppe, einer Carboxygruppe, einer Urethangruppe oder einer Carbonylgruppe unterbrochen sein kann, ein. Beispiele für zweiwertige verknüpfende Gruppen L² schließen eine Arylgruppe, die substituiert sein kann, und eine Alkylgruppe, die substituiert sein kann und/oder die von einem oder mehreren Heteroatomen oder von einer Amidogruppe, einer Carboxygruppe, einer Urethangruppe oder einer Carbonylgruppe unterbrochen sein kann, ein.

[0012] Die perfluorierte Polyethereinheit PF des fluorierten Polyethermonomers der Formel (I) entspricht vorzugsweise der Formel:



wobei R_f¹ für eine perfluorierte Alkylgruppe steht, R_f² für eine perfluorierte Polyalkylenoxygruppe, die aus perfluorierten Alkylenoxygruppen mit 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen besteht, oder ein Gemisch solcher perfluorierter Alkylenoxygruppen steht, R_f³ für eine perfluorierte Alkylgruppe steht und q 0 oder 1 ist. Die perfluorierte Alkylgruppe R_f¹ in der vorstehenden Formel (Ia) kann linear oder verzweigt sein und kann 1 bis 10 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome umfassen. Eine typische perfluorierte Alkylgruppe ist CF₃-CF₂-CF₂-. R_f³ ist eine lineare oder verzweigte perfluorierte Alkylgruppe, die typischerweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist. Beispielsweise ist R_f³ -CF₂- oder -CF(CF₃)-. Beispiele für Perfluoralkylenoxygruppen der perfluorierten Polyalkylenoxygruppe R_f² schließen ein:

-CF₂-CF₂-O-,
 -CF(CF₃)-CF₂-O-,
 -CF₂-CF(CF₃)-O-,
 -CF₂-CF₂-CF₂-O-,
 -CF₂-O-,
 -CF(CF₃)-O- und
 -CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-O.

[0013] Die Perfluoralkylenoxygruppe kann aus denselben Perfluoralkylenoxyeinheiten oder aus einem Gemisch unterschiedlicher Perfluoralkylenoxyeinheiten bestehen. Wenn die Perfluoralkylenoxygruppe aus unterschiedlichen Perfluoralkylenoxyeinheiten besteht, können sie in einer zufälligen Konfiguration, alternierenden Konfiguration vorliegen oder sie können als Blocks vorliegen. Typische Beispiele für perfluorierte Polyalkylenoxygruppen schließen -[CF₂-CF₂-O]_r-, -[CF(CF₃)-CF₂-O]_n-, -[CF₂CF₂-O]_i-[CF₂O]_j- und -[CF₂-CF₂-O]_r-[CF(CF₃)-CF₂-O]_m- ein; wobei r eine ganze Zahl von 4 bis 25 ist, n eine ganze Zahl von 3 bis 25 ist und i, 1, m und j jeweils ganze Zahlen von 2 bis 25 sind. Eine bevorzugte perfluorierte Polyethergruppe, die der Formel (Ia) entspricht, ist CF₃-CF₂-CF₂-O-[CF(CF₃)-CF₂O]-CF(CF₃)-, wobei n eine ganze Zahl von 3 bis 25 ist. Diese perfluorierte Polyethergruppe weist ein Molekulargewicht von 783 auf, wenn n gleich 3 ist, und kann aus einer Oligomerisation von Hexafluorpropylenoxid abgeleitet werden. Diese perfluorierte Polyethergruppe wird auf Grund ihrer umweltfreundlichen Eigenschaften bevorzugt.

[0014] Somit entspricht in einer speziellen Ausführungsform der Erfindung das fluoridierte Polyethermonomer der Formel:



wobei R_f¹ für eine perfluorierte Alkylgruppe steht, n eine ganze Zahl von 3 bis 25 ist, R für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, Q² eine zweiwertige verknüpfende Gruppe ist, ausgewählt aus:

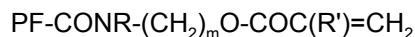
*-CH₂-L¹- und *-COO-L²-,

wobei L¹ für eine chemische Bindung oder eine organische zweiwertige verknüpfende Gruppe steht, L² für eine organische zweiwertige verknüpfende Gruppe steht und * die Position angibt, an der die verknüpfende Gruppe

mit der perfluorierten Polyethergruppe verbunden ist.

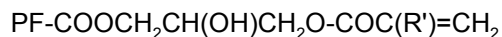
[0015] Spezifische Beispiele für fluoriierte Polyethermonomere der Formel (I) oder (II) schließen ein:

A.



wobei m 2, 3, 4, 6, 8, 10 oder 11 ist; R eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffen ist; und R' H oder Methyl ist;

B.



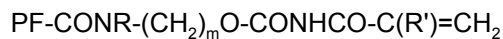
wobei R' H oder Methyl ist;

C.



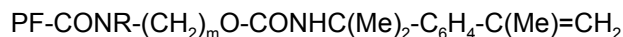
wobei m 2, 3, 4, 6, 8, 10 oder 11 ist; R eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffen ist; und R' H oder Methyl ist;

D.



wobei m 2, 3, 4, 6, 8, 10 oder 11 ist; R eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffen ist; und R' H oder Methyl ist; und

E.



wobei m 2, 3, 4, 6, 8, 10 oder 11 ist; und R eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffen ist. In den vorstehend veranschaulichten Verbindungen weist PF die vorstehend definierte Bedeutung auf und ist vorzugsweise $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)-$.

[0016] Die fluoriierten Polyetherverbindungen der vorstehenden Formel (I) und (II) können leicht erhalten werden, indem von z. B. mit Säure, Ester oder Säurehalogenid terminiertem perfluoriertem Polyether ausgegangen und mit einem passenden Reaktanten umgesetzt wird, um die ethylenisch ungesättigte Gruppe und verknüpfende Gruppe Q oder Q² einzuführen. Diese Reaktionen sind Fachleuten bekannt und Beispiele für geeignete Reaktionen und Reaktanten, um die ethylenisch ungesättigte Gruppe und verknüpfende Gruppe Q oder Q² einzuführen, können beispielsweise in EP 870 778 gefunden werden. Beispielsweise führt die folgende Tabelle einige Endgruppen -Q-C(R)=CH₂ auf, die aus einer Reaktion eines mit einer Säure oder einem Ester terminierten perfluorierten Polyethers mit dem angeführten Reaktanten erhalten werden können:

	Reaktant
-CONHCH ₂ -CH=CH ₂	H ₂ NCH ₂ -CH=CH ₂
-CONH-C ₆ H ₄ -CH ₂ CH=CH ₂	H ₂ N-C ₆ H ₄ -CH ₂ CH=CH ₂
-COOCH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ =CH-CH ₂ -OH
-CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	1) Reduktion mit LiAlH ₄ zu CH ₂ OH 2) CH ₂ =CHCH ₂ Br
-CH ₂ OOC-C(CH ₃)=CH ₂	1) Reduktion mit LiAlH ₄ zu CH ₂ OH 2) Methacrylolchlorid
-CH ₂ OOCNH-CH ₂ CH ₂ -OOC-CH=CH ₂	1) Reduktion mit LiAlH ₄ zu CH ₂ OH 2) OCN-CH ₂ CH ₂ -OOC-CH=CH ₂

[0017] Noch weitere geeignete fluoriierte Monomere schließen diejenigen ein, die der folgenden allgemeinen Formel (III) entsprechen:



wobei PF für eine perfluorierter Polyethergruppe steht, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht von mindes-

tens 750 g/mol, z. B. eine vorstehend beschriebene perfluorierte Polyethergruppe, L^3 und L^4 jeweils unabhängig voneinander für eine nicht fluorierte organische zweiwertige verknüpfende Gruppe stehen, X^3 und X^4 unabhängig voneinander für 0 oder NR^a stehen, wobei R^a Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, Z für einen Rest eines Polyisocyanats steht, der die Valenz p aufweist und wobei p mindestens 2 ist, und R^b für Wasserstoff oder Methyl steht. Beispiele für nicht fluorierte zweiwertige verknüpfende Gruppen L^3 schließen Alkylen, Arylen, Carboxyalkylen, Carbonamidoalkylen und Oxyalkylen ein. In einer speziellen Ausführungsform ist L^3 eine organische zweiwertige verknüpfende Gruppe, ausgewählt aus $^*-CH_2-L^1$, $^*-COO-L^2$ und $^*-CONR^a-L^2$

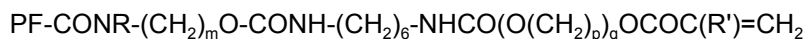
wobei * die Position angibt, an der die verknüpfende Gruppe mit der perfluorierten Polyethergruppe verbunden ist und wobei L^1 und L^2 wie vorstehend definiert sind. Beispiele für verknüpfende Gruppen L^4 schließen Alkylen, Arylen, Alkylenoxycarbonyl, Alkylenoxy, Alkylenamido ein. Eine bevorzugte verknüpfende Gruppe L^3 ist Carboxyalkylen und eine bevorzugte verknüpfende Gruppe L^4 ist Alkylenoxycarbonyl. L^3 und/oder L^4 können Urethan- oder Urylenverknüpfungen enthalten.

[0018] Fluorierte Polyethermonomere der Formel (III) können erhalten werden, indem zuerst ein Di- bzw. Triisocyanat mit einer äquimolaren bzw. doppelt molaren Menge eines perfluorierten Polyethers, der eine mit Isocyanat reaktive Gruppe, wie eine Hydroxygruppe, Thiol oder Amin, in seiner Endgruppe aufweist, kondensiert wird. Diese Reaktion wird typischerweise bei Temperaturen zwischen 50 und 80°C durch langsame Zugabe des perfluorierten Polyetheralkohols, -thiols oder -amins zu einer Lösung des Polyisocyanats in einem wasserfreien organischen Lösemittel ohne Zerewitinoff-Wasserstoffe, wie Ethylacetat oder Isobutylmethylketon, das ferner geringe Mengen an Radikalinhibitoren, wie Hydrochinonmonoalkylether oder Phenothiazin (50–200 ppm), enthält, durchgeführt. Gegebenenfalls kann eine geringe Menge eines Zinn- oder anderen geeigneten Urethankatalysators zugegeben werden, um die Reaktion zu beschleunigen. Nach dem Ende dieses ersten Schritts wird eine äquimolare Menge einer monofunktionellen polymerisierbaren Verbindung zugegeben und umgesetzt, bis alle restlichen Isocyanatgruppen verschwunden sind. Zur Beendigung des zweiten Schritts kann manchmal zusätzlicher Katalysator und ein geringfügiger Überschuss an der polymerisierbaren Verbindung erforderlich sein. Bevorzugte polymerisierbare Verbindungen schließen Acrylate, Methacrylate, Acrylamide oder Methacrylamide ein, die mit einer Hydroxy-, Carboxyl-, Amino- oder Thiolgruppe funktionalisiert wurden. An der Kondensationsreaktion kann ferner ein Kettenverlängerer, wie ein Diol oder ein Diamin, beteiligt sein. Beispiele für Kettenverlängerer schließen Alkandiole und Alkandiamine ein.

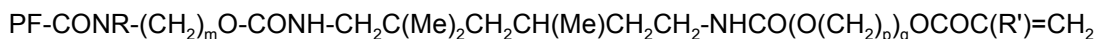
[0019] Beispiele für Polyisocyanate zum Herstellen der Monomere der Formel (III) schließen sowohl aromatische als auch aliphatische Polyisocyanate ein. Geeignete Polyisocyanate zur Herstellung der blockierten Polyisocyanat-Streckmittel sind vorzugsweise sowohl Di- oder Triisocyanate als auch Gemische davon. Spezifische Beispiele sind aromatische Diisocyanate, wie 4,4'-Methyldiphenylendiisocyanat, 4, 6-Di-(trifluormethyl)-1,3-benzoldiisocyanat, 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, o-, m- und p-Xylylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodiphenylether, 3,3'-Dichlor-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan, 4,5'-Diphenylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodibenzyl, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diisocyanatodiphenyl, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenyl, 2,2'-Dichlor-5,5'-dimethoxy-4,4'-diisocyanatodiphenyl, 1,3-Diisocyanatobenzol, 1,2-Naphthylendiisocyanat, 4-Chlor-1,2-naphthylendiisocyanat, 1,3-Naphthylendiisocyanat und 1,8-Dinitro-2,7-naphthylendiisocyanat, und aromatische Triisocyanate, wie Polymethylenpolyphenylisocyanat.

[0020] Noch weitere Isocyanate, die verwendet werden können, schließen alicyclische Diisocyanate, wie 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat; aliphatische Diisocyanate, wie 1,6-Hexamethyldiisocyanat, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexamethyldiisocyanat und 1,2-Ethyldiisocyanat; aliphatische Triisocyanate, wie 1,3,6-Hexamethyltriisocyanat; aromatische Triisocyanate, wie Polymethylenpolyphenylisocyanat (PAPI); cyclische Diisocyanate, wie Isophorondiisocyanat (IPDI) und Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, ein. Ebenso sind Isocyanate verwendbar, die interne, von Isocyanat abgeleitete Einheiten enthalten, wie Biuret enthaltende Triisocyanate, wie das von Bayer als DESMODURTM N-100 erhältliche, Isocyanurat enthaltende Triisocyanate, wie das von Huls AG, Deutschland, als IPDI-1890 erhältliche, und Azetendindion enthaltende Diisocyanate, wie das von Bayer als DESMODURTM TT erhältliche. Ebenso sind andere Di- oder Triisocyanate, wie diejenigen, die von Bayer als DESMODURTM L und DESMODURTM W erhältlich sind, und Tri-(4-isocyanatophenyl)methan (erhältlich von Bayer als DESMODURTM R) und DDI 1410 von Henkel geeignet.

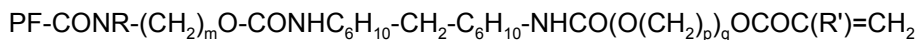
[0021] Beispiele für fluorierte Makromonomere der Formel (III) schließen die folgenden ein:



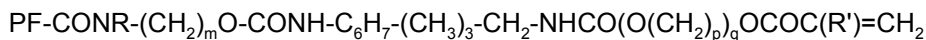
wobei m 2, 3, 4, 6, 8, 10 oder 11 ist; p 2, 3 oder 4 ist; q 1 bis 20 ist; R eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist; und R' H oder Methyl ist;



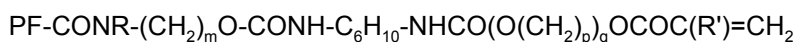
wobei m 2, 3, 4, 6, 8, 10 oder 11 ist; p 2, 3 oder 4 ist; q 1 bis 20 ist; R eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffen ist; und R' H oder Me ist;



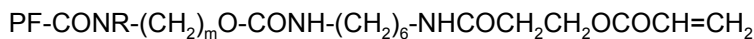
wobei m 2, 3, 4, 6, 8, 10 oder 11 ist; p 2, 3 oder 4 ist; q 1 bis 20 ist; R eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffen ist; und R' H oder Me ist;



wobei m 2, 3, 4, 6, 8, 10 oder 11 ist; p 2, 3 oder 4 ist; q 1 bis 20 ist; R eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffen ist; und R' H oder Me ist;



wobei m 2, 3, 4, 6, 8, 10 oder 11 ist; p 2, 3 oder 4 ist; q 1 bis 20 ist; R eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffen ist; und R' H oder Me ist;



wobei m 2, 3, 4, 6, 8, 10 oder 11 ist; und R eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffen ist; PF-CONR-(CH₂)_mO-CONH-(CH₂)₆-NHCOOCH₂NCOCR'=CH₂ wobei m 2, 3, 4, 6, 8, 10 oder 11 ist; R eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffen ist; und R' H oder Me ist; und



wobei m 2, 3, 4, 6, 8, 10 oder 11 ist; R Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Hexyl ist; und R' H oder Me ist.

[0022] In den vorstehend aufgeführten Beispielen hat PF die vorstehend definierte Bedeutung und ist vorzugsweise CF₃CF₂CF₂O-(CF(CF₃)CF₂O)_nCF(CF₃)- und Me steht für Methyl.

[0023] In einem Gesichtspunkt der Erfindung wird, um das fluorierte Polymer der fluorchemischen Zusammensetzung herzustellen, ein Gemisch von zwei oder mehreren fluorierten Polyethermonomeren, typischerweise ein Gemisch von fluorierten Polyethermonomeren, die sich im Molekulargewicht unterscheiden, mit einem oder mehreren Comonomeren copolymerisiert, wovon mindestens eines ein nicht fluoriertes Monomer ist. Nicht fluorierte Monomere schließen beispielsweise ein Monomer, das eine Kohlenwasserstoffgruppe enthält, ein, wie Monomere, die durch die Formel:



wiedergegeben werden können, wobei R_n für eine aliphatische Gruppe mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen steht, L für eine organische zweiwertige verknüpfende Gruppe steht und Z für eine ethylenisch ungesättigte Gruppe steht. Die Kohlenwasserstoffgruppe wird vorzugsweise aus einer linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe, einer Aalkylgruppe, einer Alkylarylgruppe und einer Arylgruppe ausgewählt. Weitere nicht fluorierte Monomere schließen diejenigen ein, bei denen die Kohlenwasserstoffgruppe in Formel (IV) Oxyalkylengruppen einschließt, von einem oder mehreren Heteroatomen unterbrochen ist und/oder Substituenten, wie Hydroxygruppen, Aminogruppen und/oder Härungsstellen, enthält. Der Begriff Härungsstellen schließt funktionelle Gruppen ein, die in der Lage sind, sich an einer Reaktion mit dem Substrat, das behandelt werden soll, zu beteiligen.

[0024] Beispiele für Härungsstellen schließen Säuregruppen, wie Carbonsäuregruppen, Hydroxygruppen, Aminogruppen und Isocyanatgruppen oder blockierte Isocyanatgruppen ein. Eine bevorzugte Härungsstelle ist eine blockierte Isocyanatgruppe oder eine Isocyanatgruppe. Die verknüpfende Gruppe L ist beispielsweise eine Carboxygruppe, eine Carbonamidogruppe oder eine Oxygruppe.

[0025] Beispiele für nicht fluorierte Comonomere schließen Kohlenwasserstoffester einer α,β-ethylenisch ungesättigten Carbonsäure ein. Beispiele schließen n-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Cyclodecyl(meth)acrylat, Isobor-

nyl(meth)acrylat, Phenyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Adamantyl(meth)acrylat, Toly(meth)acrylat, 3,3-Dimethylbutyl(meth)acrylat, (2,2-Dimethyl-1-methyl)propyl(meth)acrylat, Cyclopentyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, t-Butyl(meth)acrylat, Cetyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Behe-nyl(meth)acrylat, Isooctyl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylat, 4-Ethylcyclohexyl(meth)acrylat, 2-Ethoxyethyl-methacrylat und Tetrahydropyranylacrylat ein. Weitere nicht fluorierte Comonomere schließen Allylester, wie Allylacetat und Allylheptanoat; Alkylvinylether oder Alkylallylether, wie Cetylvinylether, Dodecylvinylether, Ethylvinylether; ungesättigte Säuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, alpha-Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und deren Anhydride und deren Ester, wie Vinyl-, Allyl-, Methyl-, Butyl-, Isobutyl-, Hexyl-, Heptyl-, 2-Ethylhexyl-, Cyclohexyl-, Lauryl-, Stearyl-, Isobornyl- oder Alkoxyethylacrylate und -methacrylate; alpha-beta-ungesättigte Nitrile, wie Acrylnitril, Methacrylnitril, 2-Chloracrylnitril, 2-Cyanoethylacrylat, Alkylcyanoacrylate; alpha,beta-ungesättigte Carbonsäurederivate, wie Allylalkohol, Allylglycolat, Acrylamid, Methacrylamid, n-Diisopropylacrylamid, Diacetoneacrylamid, Aminoalkyl(meth)acrylate, wie N,N-Diethylaminoethylmethacrylat, N-t-Butylaminoethylmethacrylat; Alkyl(meth)acrylate mit einer Ammoniumgruppe, wie (Meth)acrylate der Formel $X-R_3N^+-R^e-OC(O)-CR^f=CH_2$, wobei X^- für ein Anion, wie z. B. ein Chloridanion, steht, R für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe steht und jeder Rest R derselbe oder verschieden sein kann, R^e für ein Alkyl steht und R^f für Wasserstoff oder Methyl steht; Styrol und seine Derivate, wie Vinyltoluol, alpha-Methylstyrol, alpha-Cyanomethylstyrol; niederere olefinische Kohlenwasserstoffe, die Halogen enthalten können, wie Ethylen, Propylen, Isobuten, 3-Chlor-1-isobuten, Butadien, Isopren, Chlor- und Dichlorbutadien und 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien, Kohlenwasserstoffmonomere, umfassend (Poly)oxyalkylengruppen, einschließlich (Meth)acrylaten eines Polyethylenglykols, (Meth)acrylaten eines Blockcopolymers von Ethylenoxid und Propylenoxid, (Meth)acrylaten von Amino- oder Diamino-terminierten Polyethern und (Meth)acrylaten von Methoxypolyethylenglykolen, und Kohlenwasserstoffmonomere, umfassend eine Hydroxylgruppe, einschließlich Hydroxylgruppen enthaltenden (Meth)acrylaten, wie Hydroxyethyl(meth)acrylat und Hydroxypropyl(meth)acrylat, ein. Vorzugsweise umfass(t/en) das (die) nicht fluorierte(n) Comonomer(e) ein oder mehrere Chlor enthaltende Monomere, wie Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

[0026] In einer speziellen Ausführungsform der Erfindung schließt das fluorierte Polymer Einheiten mit einer oder mehreren Härtingsstellen ein. Diese Einheiten leiten sich typischerweise von entsprechenden Comonomeren ab, die eine oder mehrere Härtingsstellen einschließen. Beispiele für Comonomere, aus denen sich eine Härtingsstelleneinheit ableiten kann, schließen (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Allylmethacrylat, Hydroxybutylvinylether, N-Hydroxymethyl(meth)acrylamid, N-Methoxymethylacrylamid, N-Butoxymethylacrylamid, N-Isobutoxymethylacrylamid, Glycidylmethacrylat und α,α -Dimethyl-m-isopropenylbenzylisocyanat ein. Weitere Beispiele schließen polymerisierbare Urethane ein, die durch die Reaktion eines polymerisierbaren Monoisocyanats mit einem Isocyanat-Blockiermittel oder durch die Reaktion eines Di- oder Polyisocyanats und eines Hydroxy- oder Aminofunktionalisierten Acrylats oder Methacrylats und eines Isocyanat-Blockiermittels erhalten werden können.

[0027] Das fluorierte Polymer kann auch Einheiten umfassen, die sich von anderen fluorierten Comonomeren ableiten als den fluorierten Polyethermonomeren. Solche zusätzlichen fluorierten Monomere sind vorzugsweise kurzkettige Perfluoraliphaten enthaltende Monomeren. Vorzugsweise schließen fluorierte Comonomere, die bei der Herstellung des fluorierten Polymers der fluorchemischen Zusammensetzung verwendet werden können, diejenigen der folgenden Formel:



ein, wobei R_f^4 eine perfluoraliphatische Gruppe mit 3 bis 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise C_4F_9 - ist, R^e Wasserstoff oder ein Niederalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und Q^3 für eine nicht fluorierte organische zweiwertige verknüpfende Gruppe steht. Die verknüpfende Gruppe Q^3 verknüpft die perfluoraliphatische Gruppe mit der radikalisch polymerisierbaren Gruppe. Die verknüpfende Gruppe Q^3 ist im Allgemeinen nicht fluoriert und enthält vorzugsweise 1 bis etwa 20 Kohlenstoffatome. Q^3 kann gegebenenfalls Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel enthaltende Gruppen oder eine Kombination davon enthalten, und Q^3 ist frei von funktionellen Gruppen, die wesentlich die radikalische Polymerisation beeinträchtigen (z. B. polymerisierbare olefinische Doppelbindungen, Thiole und andere solche Funktionalitäten, die Fachleuten bekannt sind). Beispiele für geeignete verknüpfende Gruppen Q^3 schließen lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl, Aryl, Alkyl, Sulfonyl, Sulfoxy, Sulfonamido, Carbonamido, Carbonyloxy, Urethan, Urethyl und Kombinationen davon, wie Sulfonamidoalkyl, ein.

[0028] Spezifische Beispiele für die Monomere, die fluorierte aliphatische Gruppen enthalten, schließen:
 $CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2CH_2OCOCR^d=CH_2$,
 $CF_3(CF_2)_3CH_2OCOCR^d=CH_2$,

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}^d=\text{CH}_2$,
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}^d=\text{CH}_2$,
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCR}^d=\text{CH}_2$,
 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}^d=\text{CH}_2$ und
 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{OOO-CR}^d=\text{CH}_2$
 ein, wobei R^d Wasserstoff oder Methyl ist.

[0029] In dem vorstehend beschriebenen Gesichtspunkt der Erfindung ist das fluorierte Polymer ein Copolymer, das typischerweise zwischen 5 und 95 Gew.-% Einheiten, die sich vom fluorierten Polyethermonomer ableiten, und zwischen 95 und 5 Gew.-% Einheiten umfasst, die sich von einem oder mehreren Comonomeren, die mindestens ein nicht fluoriertes Monomer umfassen, ableiten. Stärker bevorzugt umfasst das fluorierte Polymer zwischen 10 Gew.-% und 75 Gew.-% Einheiten, die sich von dem fluorierten Polyethermonomer ableiten, und zwischen 90 Gew.-% und 25 Gew.-% Einheiten, die sich von nicht fluorierten Monomeren und anderen optionalen fluorierten Monomeren als dem fluorierten Polyethermonomer ableiten. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das fluorierte Polymer 5 bis 70 Gew.-% Einheiten, die sich von dem fluorierten Polyethermonomer ableiten, zwischen 1 und 30 Gew.-% Monomere, umfassend eine Härtingsstelle, und zwischen 0 und 94 Gew.-% andere nicht fluorierte Monomere und/oder andere fluorierte Monomere.

[0030] Gemäß einem weiteren Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung kann das fluorierte Polymer der fluorchemischen Zusammensetzung ein fluoriertes Polymer sein, das eine oder mehrere Einheiten, die sich von einem Monomer der Formel (II) oder (III) ableiten, und gegebenenfalls eine oder mehrere weitere Einheiten umfasst, die sich von den vorstehend beschriebenen Comonomeren ableiten, einschließlich der vorstehend beschriebenen nicht fluorierten und/oder fluorierten Comonomeren. Somit kann gemäß diesem Gesichtspunkt der Erfindung das fluorierte Polymer ein Homopolymer eines Monomers der Formel (II) oder (III), ein Polymer eines Gemischs von Monomeren gemäß Formel (II) oder (III), die sich in ihrem Molekulargewicht unterscheiden und von denen vorzugsweise mindestens 90 Gew.-% eine perfluorierte Polyethergruppe mit einem Molekulargewicht von mindestens 750 g/mol aufweist, oder ein Copolymer eines oder mehrerer Monomere der Formel (II) oder (III) und eines Comonomers, wovon mindestens eines ein nicht fluoriertes Monomer ist, sein.

[0031] Das fluorierte Polymer wird typischerweise durch radikalische Polymerisation z. B. mittels Lösungs- oder Mini-emulsions-Polymerisationstechniken hergestellt. Verschiedene Tenside, wie anionische, kationische, nicht ionische oder amphotere Tenside, können eingesetzt werden. Sie können allein oder in Kombination verwendet werden. Alternativ kann die Polymerisation in Lösemittel durchgeführt werden. Die Polymerisation kann eine thermische oder photochemische Polymerisation sein, die in Gegenwart eines Radikalstarters durchgeführt wird. Verwendbare Radikalstarter sind auf dem Fachgebiet bekannt und schließen Azoverbindungen, wie Azobisisobutyronitril (AIBN), Azobisvaleronitril und Azobis-(2-cyanovaleriansäure), 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid und dergleichen, Hydroperoxide, wie Cumol-, t-Butyl- und t-Amylhydroperoxid, Dialkylperoxide, wie Di-t-butyl- und Dicumylperoxid, Peroxyester, wie t-Butylperbenzoat und Di-t-butylperoxyphthalat, Diacylperoxide, wie Benzoylperoxid und Lauroylperoxid, ein.

[0032] Die Polymerisation kann ferner in Gegenwart eines Mittels zur Kettenübertragung oder eines Kettenabbruchmittels durchgeführt werden, um das Molekulargewicht und/oder Eigenschaften des fluorchemischen Polymers anzupassen. Typischerweise weist das fluorierte Polymer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts zwischen 5000 und 300.000, vorzugsweise zwischen 5000 und 100.000 auf.

[0033] Die fluorchemische Zusammensetzung umfasst eine Dispersion des fluorierten Polymers in Wasser oder eine Dispersion oder Lösung in einem organischen Lösemittel. Im Allgemeinen liegt die Menge an fluoriertem Polymer, das in der Behandlungszusammensetzung enthalten ist, zwischen 0,01 und 4 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,05 und 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der fluorchemischen Zusammensetzung. Höhere Mengen an fluoriertem Polymer von mehr als 4 Gew.-%, beispielsweise bis zu 10 Gew.-%, können auch verwendet werden, insbesondere wenn die Aufnahme der fluorchemischen Zusammensetzung durch das Substrat gering ist. Im Allgemeinen wird die fluorchemische Behandlungszusammensetzung hergestellt, indem eine stärker konzentrierte fluorchemische Zusammensetzung auf den gewünschten Gehalt an fluoriertem Polymer in der Behandlungszusammensetzung verdünnt wird. Die konzentrierte fluorchemische Zusammensetzung kann das fluorierte Polymer in einer Menge von bis zu 70 Gew.-%, typischerweise zwischen 10 Gew.-% und 50 Gew.-% enthalten.

[0034] Die mittlere Teilchengröße nach dem Gewicht der Teilchen des fluorierten Polymers in einer wässrigen oder Lösemitteldispersion beträgt vorzugsweise höchstens 400 nm, beträgt stärker bevorzugt höchstens 300 nm. Ein typischer Bereich ist von 50 nm bis 400 nm.

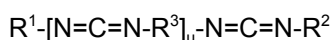
[0035] Eine wässrige Dispersion des fluorierten Polymers kann nicht ionisch, anionisch, kationisch oder zwitterionisch sein. Die Dispersion wird vorzugsweise unter Verwendung nicht fluorierter Tenside stabilisiert, wie nicht ionisches Polyoxyalkylen, insbesondere Polyoxyethylentenside, anionische nicht fluorierte Tenside, kationische nicht fluorierte Tenside und zwitterionische nicht fluorierte Tenside. Spezifische Beispiele für nicht fluorierte Tenside, die verwendet werden können, sind nicht ionische Typen, wie Emulsogen EPN 207 (Clariant) und Tween 80 (ICI), anionische Typen, wie Laurylsulfat und Natriumdodecylbenzolsulfonat, kationische Typen, wie Arquad T-50 (Akzo), Ethoquad 18-25 (Akzo), oder amphotere Typen, wie Laurylaminoxid und Cocamidopropylbetain. Das nicht fluorierte Tensid ist vorzugsweise in einer Menge von etwa 1 bis etwa 25 Gewichtsteilen, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 10 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der fluorchemischen Zusammensetzung, vorhanden.

[0036] Alternativ kann eine Dispersion oder Lösung des fluorierten Polymers in einem organischen Lösemittel als die fluorchemische Behandlungszusammensetzung verwendet werden. Geeignete organische Lösemittel schließen Alkohole, wie Isopropanol, Methoxypropanol und t-Butanol, Ketone, wie Isobutylmethylketon und Methyläthylketon, Ester, wie Isopropylether, Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat oder Methoxypropanolacetat, oder (teilweise) fluorierte Lösemittel, wie HCFC-141b, HFC-4310 mee und Hydrofluorether, wie HFE-7100 oder HFE-7200, die von 3M Company erhältlich sind, ein.

[0037] Die fluorchemische Zusammensetzung kann weitere Zusatzstoffe enthalten, wie Puffermittel, Mittel zum Verleihen von feuerfesten oder antistatischen Eigenschaften, fungizide Mittel, optische Bleichmittel, Sequestrierer, Mineralsalze und Quellmittel, um die Penetration zu fördern. In einer speziellen Ausführungsform kann die fluorchemische Zusammensetzung außerdem eine nicht fluorierte organische Verbindung enthalten, wobei die nicht fluorierte organische Verbindung in der Lage ist, im Vergleich zu der fluorchemischen Zusammensetzung ohne die nicht fluorierte organische Verbindung, die Ölstoßung oder Wasserabstoßung, die durch die fluorchemische Zusammensetzung auf einem faserigen Substrat erreicht werden kann, oder die Haltbarkeit einer oder beider Abstoßungseigenschaften zu verbessern. Solche nicht fluorierten organischen Verbindungen werden manchmal als Streckmittel bezeichnet. Geeignete Streckmittel zur Verwendung in der fluorchemischen Zusammensetzung schließen nicht fluorierte organische Verbindungen, die eine oder mehrere blockierte Isocyanatgruppen aufweisen, so genannte blockierte Isocyanatverbindungen, oder eine Carbodiimidverbindung ein. Bevorzugte blockierte Isocyanatstreckmittel sind blockierte Polyisocyanate, die bei einer Temperatur von weniger als 150°C in der Lage sind, mit einer mit Isocyanat reaktiven Gruppe zu reagieren, vorzugsweise durch Deblockieren des Blockiermittels bei erhöhter Temperatur. Blockierte Isocyanatstreckmittel können aus einer Reaktion einer Isocyanatkomponente mit einem Isocyanatblockiermittel erhalten werden. Bevorzugte Blockiermittel schließen Arylalkohole, wie Phenole, Lactame, wie ε-Caprolactam, δ-Valerolactam, γ-Butyrolactam, Oxime, wie Formaldoxim, Acetaldoxim, Methyläthylketonoxim, Cyclohexanonoxim, Acetophenonoxim, Benzophenonoxim, 2-Butanonoxim oder Diethylglyoxim, ein. Weitere geeignete Blockiermittel schließen Bisulfit und Triazole ein.

[0038] Gemäß einer speziellen Ausführungsform der Erfindung kann das blockierte Polyisocyanat das Kondensationsprodukt eines Polyisocyanats, beispielsweise eines Di- oder Triisocyanats, eines Blockiermittels und einer anderen nicht fluorierten organischen Verbindung als dem Blockiermittel sein, die eine oder mehrere mit Isocyanat reaktive Gruppen, wie eine Hydroxy-, Amino- oder Thiolgruppe, aufweist.

[0039] Die Carbodiimidverbindung kann eine aromatische oder aliphatische Carbodiimidverbindung sein und kann ein Polycarbodiimid einschließen. Carbodiimide, die verwendet werden können, werden in beispielsweise US 4,668,726, US 4,215,205, US 4,024,178, US 3,896,251, WO 93/22282, US 5,132,028, US 5,817,249, US 4,977,219, US 4,587,301, US 4,487,964, US 3,755,242 und US 3,450,562 beschrieben. Besonders geeignete Carbodiimide zur Verwendung in dieser Erfindung schließen diejenigen ein, die der Formel:



entsprechen, wobei u einen Wert von 1 bis 20, typischerweise 1 oder 2 aufweist, R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander für eine Kohlenwasserstoffgruppe, insbesondere eine lineare, verzweigte oder cyclische aliphatische Gruppe, die vorzugsweise 6 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, stehen und R³ für eine zweiwertige lineare, verzweigte oder cyclische aliphatische Gruppe steht.

[0040] Die aliphatischen Carbodiimidstreckmittel können in einem Einstufenverfahren synthetisiert werden, indem aliphatische Diisocyanate mit einem aliphatischen Monoisocyanat als einem Kettenabbruchmittel bei 130 bis 170°C in Gegenwart eines Phosphorinnoxids oder anderen geeigneten Katalysators für die Carbodiimidbildung umgesetzt werden. Vorzugsweise wird die Reaktion ohne Lösemittel unter einer Inertatmosphäre

durchgeführt, aber hochsiedende nicht reaktive Lösemittel, wie Methylisobutylketon, können als Verdünnungsmittel zugegeben werden. Das Molverhältnis von Diisocyanat zu Monoisocyanat kann von 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 variiert werden.

[0041] Beispiele für aliphatische Diisocyanate für die Herstellung der Carbodiimidverbindungen schließen Isophorondiisocyanat, Dimerdisäurediisocyanat, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat ein. Beispiele für Monoisocyanate sind n-Butylisocyanat und Octadecylisocyanat. Repräsentative Beispiele für geeignete Katalysatoren für die Carbodiimidbildung werden in z. B. US 2,941,988, US 3,862,989 und US 3,896,251 beschrieben. Beispiele schließen 1-Ethyl-3-phospholin, 1-Ethyl-3-methyl-3-phospholin-1-oxid, 3-Methyl-1-phenyl-3-phospholin-1-oxid und bicyclisches Terpenalkyl- oder Hydrocarbaryl-phosphinoxid ein. Die spezielle Menge an verwendetem Katalysator hängt von der Reaktivität des Katalysators und der Isocyanate ab, die verwendet werden. Eine Konzentration von 0,2 bis 5 Teilen Katalysator pro 100 g Diisocyanat ist geeignet.

[0042] Bei einem alternativen Ansatz können die aliphatischen Diisocyanate zuerst mit monofunktionellen Alkoholen, Aminen oder Thiolen umgesetzt werden, gefolgt von Carbodiimidbildung in einem zweiten Schritt.

[0043] Die fluorchemische Zusammensetzung kann auch weitere fluorchemische Verbindungen außer dem fluorierten Polymer enthalten. Beispielsweise kann die fluorchemische Zusammensetzung fluorchemische Verbindungen enthalten, die auf perfluoraliphatischen Verbindungen basieren oder davon abgeleitet sind. Dennoch ist es nicht notwendig, solche Verbindungen in der fluorchemischen Zusammensetzung einzuschließen. Ebenso sind die auf Perfluoraliphaten basierenden Verbindungen, wenn sie in der Zusammensetzung eingeschlossen sind, vorzugsweise Verbindungen, die auf kurzkettigen Perfluoraliphaten basieren, die höchstens 5 oder 6 Kohlenstoffatome aufweisen, wie Verbindungen, die C_4F_9 -Gruppen enthalten.

[0044] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die fluorchemische Zusammensetzung frei von oder im Wesentlichen frei von perfluorierten Polyethereinheiten mit einem Molekulargewicht von weniger als 750 g/mol und/oder perfluoraliphatischen Gruppen mit mehr als 5 oder 6 Kohlenstoffen. Mit dem Begriff „perfluoraliphatische Gruppen“ sind Gruppen gemeint, die aus Kohlenstoff und Fluor bestehen, ohne perfluorierte Endgruppen der perfluorierten Polyethereinheiten einzuschließen. Mit dem Begriff „im Wesentlichen frei von“ ist gemeint, dass die speziellen perfluorierten Polyethereinheiten in Mengen von höchstens 10 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 5 Gew.-% und am stärksten bevorzugt höchstens 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der perfluorierten Polyethereinheiten in der Zusammensetzung, vorhanden sind und dass die speziellen perfluoraliphatischen Gruppen, die mehr als 5 oder 6 Kohlenstoffe aufweisen, in Mengen von höchstens 10 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 5 Gew.-% und am stärksten bevorzugt höchstens 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der perfluoraliphatischen Gruppen in der Zusammensetzung, vorhanden sind. Zusammensetzungen, die frei von oder im Wesentlichen frei von diesen Einheiten oder Gruppen sind, werden wegen ihrer umweltfreundlichen Eigenschaften bevorzugt.

[0045] Um die Behandlung des faserigen Substrats zu bewirken, wird das faserige Substrat mit der fluorchemischen Zusammensetzung in Kontakt gebracht. Beispielsweise kann das Substrat in die fluorchemische Behandlungszusammensetzung eingetaucht werden. Das behandelte Substrat kann dann durch eine Klotz/Walzmachine laufen gelassen, um überschüssige fluorchemische Zusammensetzung zu entfernen, und getrocknet werden. Das behandelte Substrat kann bei Raumtemperatur getrocknet werden, indem es an Luft belassen wird, oder damit kann alternativ oder zusätzlich eine Wärmebehandlung, beispielsweise in einem Ofen, durchgeführt werden. Diese Wärmebehandlung wird typischerweise bei Temperaturen zwischen etwa 50°C und etwa 190°C in Abhängigkeit von dem speziellen System oder dem verwendeten Aufbringungsverfahren durchgeführt. Im Allgemeinen ist eine Temperatur von etwa 120°C bis 170°C, insbesondere etwa 150°C bis etwa 170°C für einen Zeitraum von etwa 20 Sekunden bis 10 Minuten, vorzugsweise 3 bis 5 Minuten geeignet. Alternativ kann die chemische Zusammensetzung aufgebracht werden, indem die Zusammensetzung auf das faserige Substrat gesprüht wird.

[0046] Es wurde festgestellt, dass mit fluorchemischen Zusammensetzungen dieser Erfindung gute bis ausgezeichnete Öl und/oder Wasser abstoßende Eigenschaften auf dem faserigen Substrat erzielt werden können. Darüber hinaus können diese Eigenschaften erzielt werden, ohne dass mit dem faserigen Substrat eine Wärmebehandlung durchgeführt wird, d. h. die Eigenschaften können beim Trocknen des faserigen Substrats an Luft nach dem Aufbringen der Zusammensetzung erzielt werden. Es wurde auch beobachtet, dass die Abstoßungseigenschaften dauerhaft sind, d. h. selbst nach mehreren Wasch- oder chemischen Reinigungszyklen können die Abstoßungseigenschaften im Wesentlichen beibehalten werden. Die Zusammensetzungen beeinträchtigen in vielen Fällen den weichen Griff der faserigen Substrate nicht negativ oder können sogar den weichen Griff des faserigen Substrats verbessern.

[0047] Die Menge an der Behandlungszusammensetzung, die auf das faserige Substrat aufgebracht wird, wird so gewählt, dass der Substratoberfläche ein ausreichend hohes Niveau der gewünschten Eigenschaften verliehen wird, vorzugsweise ohne das Aussehen und den Griff des behandelten Substrats wesentlich zu beeinträchtigen. Eine solche Menge ist üblicherweise derart, dass die resultierende Menge an dem Fluorpolymer auf dem behandelten faserigen Substrat zwischen 0,05 Gew.-% und 3 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des faserigen Substrats, beträgt. Die Menge, die ausreicht, um die gewünschten Eigenschaften zu verleihen, kann empirisch bestimmt werden und kann, wie es notwendig oder erwünscht ist, erhöht werden. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Behandlung mit einer Zusammensetzung und unter Bedingungen durchgeführt, so dass die Gesamtmenge der perfluorierten Polyethergruppen mit einem Molekulargewicht von weniger als 750 g/mol und/oder perfluoraliphatischen Gruppen mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen höchstens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 0,05 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des faserigen Substrats, beträgt.

[0048] Faserige Substrate, die mit der fluorchemischen Zusammensetzung behandelt werden können, schließen insbesondere Textilien oder Teppich ein. Das faserige Substrat kann sowohl auf synthetischen Fasern, z. B. Polyester-, Polyamid- und Polyacrylatfasern, oder natürlichen Fasern, z. B. Cellulosefasern, als auch auf Gemischen davon basieren. Das faserige Substrat kann sowohl ein Gewebe- als auch ein Vliessubstrat sein.

[0049] Die Erfindung wird nun weiter unter Bezug auf die folgenden Beispiele ohne die Absicht, die Erfindung darauf zu begrenzen, veranschaulicht. Alle Teile und Prozentsätze beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders angegeben.

BEISPIELE

Formulierungs- und Behandlungsvorgehensweise:

[0050] Behandlungsbäder wurden formuliert, die eine definierte Menge an dem fluorchemischen Polymer enthielten. Behandlungen wurden auf die Testsubstrate durch Klotzen aufgebracht, wodurch eine Konzentration bereitgestellt wurde, wie in den Beispielen angegeben (bezogen auf das Gewebegewicht und angegeben als SOF (Feststoffe auf dem Gewebe)). Die Proben wurden bei Raumtemperatur 24 bis 48 Stunden lang an Luft getrocknet, gefolgt von 2 Stunden Konditionierung bei 21°C und 50% relativer Feuchtigkeit (Lufthärtung). Alternativ wurden die Proben bei 160°C während 1,5 Minuten oder bei 150°C während 10 Minuten getrocknet und gehärtet, wie in den Beispielen angegeben.

[0051] Nach Trocknen und Wärmehärten wurden die Substrate auf ihre Abstoßungseigenschaften getestet.

[0052] Die Substrate, die zur Bewertung von Behandlungen dieser Erfindung verwendet wurden, waren im Handel erhältlich und sind nachstehend aufgeführt:

- IND: „Imported Nexday Twill“ 100% Baumwolle-Ringgarn, unveredelt eingefärbt von Avondale Mills in Graniteville SC, USA;
- SHIPP: „Super Hippagator“ 100% Baumwolle-Ring/OE-Garn, unveredelt eingefärbt von Avondale Mills in Graniteville SC, USA;
- PES/CO (2681.4): Gewebe aus Polyester/Baumwolle 65/35, Stil-Nr. 2681.4, erhältlich von Utexbel N. V., Ronse, Belgien;
- PAμ (7819.4): 100% Polyamid-Mikrofaser, Stil-Nr. 7819.4, erhältlich von Sofinal, Belgien;
- Co (1511.1): 100% Baumwolle: gebleichte, mercerisierte Baumwollpopeline, Stil-Nr. 1511.1, erhältlich von Utexbel N. V., Ronse, Belgien; und
- PESμ (6145.3): 100% Polyester-Mikrofaser, Stil-Nr. 6145.3, erhältlich von Sofinal, Belgien.

[0053] Die jeweiligen Daten für Wasser- und Ölabstoßung, die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen aufgeführt werden, beruhen auf den folgenden Messverfahren und Bewertungskriterien:

Sprühwassereinstufung (SR)

[0054] Die Sprühwassereinstufung eines behandelten Substrats ist ein Wert, der die dynamische Abstoßung des behandelten Substrats für Wasser, das auf das behandelte Substrat trifft, anzeigt. Die Abstoßung wurde mit dem Standardtest Nummer 22, veröffentlicht im 1985 Technical Manual and Yearbook der American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC), gemessen und wurde als 'Sprühwassereinstufung' des getesteten Substrats ausgedrückt. Die Sprühwassereinstufung wurde erhalten, indem 250 ml Wasser aus einer Höhe von 15 cm auf das Substrat gesprüht wurden. Das Benetzungsmuster wurde visuell unter Verwendung

einer Skala von 0 bis 100 bewertet, wobei 0 vollständige Benetzung bedeutet und 100 überhaupt keine Benetzung bedeutet.

Wasserabstoßungstest (WR)

[0055] Die Wasserabstoßung (WR) eines Substrats wurde unter Verwendung einer Reihe von Wasser-Isopropylalkohol-Testflüssigkeiten gemessen und wurde als die „WR“-Einstufung des behandelten Substrats ausgedrückt. Die WR-Einstufung entsprach der am stärksten eindringenden Testflüssigkeit, die nach 10 Sekunden Einwirkenlassen die Substratoberfläche nicht durchdrang oder benetzte. Substraten, die von 100% Wasser (0% Isopropylalkohol), der am wenigsten eindringenden Testflüssigkeit, durchdrungen wurden, wurde eine Einstufung von 0 gegeben; Substraten, die gegen 100% Wasser widerstandsfähig waren, wurde eine Einstufung W gegeben und Substraten, die gegen 100% Isopropylalkohol (0% Wasser), die am stärksten eindringende Testflüssigkeit, widerstandsfähig waren, wurde eine Einstufung von 10 gegeben. Weitere Zwischenstufen bei der Einstufung wurden berechnet, indem der Prozentsatz an Isopropylalkohol in der Testflüssigkeit durch 10 dividiert wurde, z. B. würde einem behandelten Substrat, das gegen eine Mischung aus 70%/30% Isopropylalkohol/Wasser, aber nicht gegen eine Mischung aus 80%/20% widerstandsfähig war, eine Einstufung von 7 gegeben werden.

Ölabstoßung (OR)

[0056] Die Ölabstoßung eines Substrats wurde mit dem American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC) Standard-Testverfahren Nr. 118-1983 gemessen, wobei dieser Test auf der Widerstandsfähigkeit eines behandelten Substrats gegen Durchdringung durch Öle mit unterschiedlichen Oberflächenspannungen beruht.

[0057] Behandelten Substraten, die lediglich gegen Nujol® Mineralöl (das am wenigsten eindringende der Testöle) widerstandsfähig waren, wurde eine Einstufung von 1 gegeben, während behandelten Substraten, die gegen Heptan (die am stärksten eindringende der Testflüssigkeiten) widerstandsfähig waren, eine Einstufung von 8 gegeben wurde. Weitere Zwischenwerte wurden unter Verwendung von anderen reinen ölen oder Gemischen von ölen bestimmt, wie in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Standard-Testflüssigkeiten

Einstufungszahl für die AATCC-Ölabstoßung	Zusammensetzungen
1	Nujol®
2	Nujol®/n-Hexadecan 65/35
3	n-Hexadecan
4	n-Tetradecan
5	n-Dodecan
6	n-Decan
7	n-Octan
8	n-Heptan

Glossar

Bezeichner	Struktur/Formel	Verfügbarkeit
AIBN	Azobisisobutyronitril	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
DBTDL	Dibutylzinndilaurat	Sigma-Aldrich
DMAEMA	Dimethylaminoethylmethacrylat	Sigma-Aldrich
Ethoquad™ 18/25	Methylpolyoxyethylen(15)-octadecylammoniumchlorid	Akzo, Arnhem, Niederlande
FZ-800	Kondensationsprodukt von HEMA/IPDI/MEKO (1/1/1)	
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat	Sigma-Aldrich
HFE-7100	Perfluorbutylmethylether	3M, St. Paul, MN
IPDI	Isophorondiisocyanat	Merck KGaA, Deutschland
MEHQ	Hydrochinonmonomethylether	
MEK	Methylethylketon	Sigma-Aldrich
ODMA	Octadecylmethacrylat	Sigma-Aldrich
VCl ₂	Vinylidenchlorid	Sigma-Aldrich
V-59	2,2'-Azobis-(2-methylbutyronitril)	Wako

[0058] (HFPO)_k-Alk: HFPO-Oligomeralkohole, CF₃CF₂CF₂-O-(CF(CF₃)CF₂O)_nCF(CF₃)CONHCH₂CH₂OH, die aus einem Gemisch von Oligomeren mit unterschiedlichen Kettenlängen bestehen. Die Indizes k und n geben den mathematischen Mittelwert der Anzahl der sich wiederholenden HFPO-Einheiten an und k = n + 2. Der Prozentsatz der oligomeren Alkohole mit einer fluorierten Polyethergruppe mit einem niedrigeren Molekulargewicht als 750 g/mol betrug 3,2% bei (HFPO)_{11,5}-Alk und 5,7% bei (HFPO)_{8,8}-Alk.

[0059] (HFPO)_k-Methacrylat: CF₃CF₂CF₂-O-(CF(CF₃)CF₂O)_nCF(CF₃)CONHCH₂CH₂O₂CC(Me)=CH₂, wobei k und n den Oligomerisierungsgrad angeben und k = n + 2. Alle Teile, Verhältnisse, Prozentsätze usw. in den folgenden Beispielen beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders angegeben.

Synthese von fluorchemischen Makromeren

1. Synthese von HFPO-Oligomeralkohol ((HFPO)_k-Alk)

HFPO-Oligomeralkohole

[0060] CF₃CF₂CF₂-O-(CF(CF₃)CF₂O)_nCF(CF₃)CONHCH₂CH₂OH, angegeben als (HFPO)_k-Alk, wurden gemäß der Vorgehensweise für die Synthese von (HFPO)_{8,8}-Alk hergestellt.

[0061] Ein 1-Liter-Dreihalsreaktionskolben wurde mit einem Rührer, einem Kühler, einem Tropftrichter, einem Heizmantel und einem Thermometer ausgerüstet. Der Kolben wurde mit 1000 g CF₃CF₂CF₂-O-(CF(CF₃)CF₂O)_{6,8}CF(CF₃)COOCH₃ befüllt. Das Gemisch wurde auf 40 °C erhitzt und 43,4 g Ethanolamin wurden über den Tropftrichter innerhalb eines Zeitraums von 30 Minuten zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde während 3 Stunden bei 65°C gehalten. Eine FTIR-Analyse zeigte vollständige Umwandlung an. Das Endprodukt konnte wie folgt gereinigt werden: 500 ml Ethylacetat wurden zugegeben und die organische Lösung wurde mit 200 ml HCl (1N) gewaschen, gefolgt von 2 Waschungen mit 200 ml Kochsalzlösung. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Ethylacetat wurde am Wasserstrahlvakuum unter Verwendung eines Büchi-Rotavapors verdampft. Das Produkt wurde während 5 Stunden bei 50°C unter Verwendung von Ölpumpenvakuum (< 1 mbar) getrocknet. Ein alternativer Reinigungsschritt schließt das Verdampfen von Methanol, das sich während der Reaktion bildet, mittels Wasserstrahlvakuum unter Verwendung eines Büchi-Rotavapors (bis zu 75°C =< 100 mm Hg) ein. Das restliche Methanol wurde weiter mit Ölpumpenvakuum (bis zu 80°C, =< 10 mbar) entfernt.

[0062] Der erhaltene HFPO-Oligomeralkohol (HFPO)_{8,8}-Alk war ein gelb gefärbtes Öl mit mittlerer Viskosität.

Die Struktur wurde mittels NMR bestätigt.

[0063] Der HFPO-Oligomeralkohol (HFPO)_{11,5}-Alk wurde unter Befolgung derselben Vorgehensweise hergestellt.

2. Synthese von (HFPO)_k-Methacrylat

[0064] Das (HFPO)_{11,5}-Methacrylat $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-(CF(CF}_3\text{)CF}_2\text{O)}_{9,5}\text{CF(CF}_3\text{)CONHCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CC(Me)=CH}_2$ wurde ausgehend vom entsprechenden (HFPO)_{11,5}-Alk $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-(CF(CF}_3\text{)CF}_2\text{O)}_{9,5}\text{CF(CF}_3\text{)CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ mit Mw 1926 hergestellt. 725,2 g (HFPO)_{11,5}-Alk wurden in einen 2-Liter-Dreihalsrundkolben gegeben, der mit einem Kühler, einem Rührer, einem Stickstoffeinlass und einer Temperaturregulierung ausgerüstet war. 64,4 g Methacrylsäureanhydrid und 280 ml HFE 7100 wurden zugegeben. Das Gemisch wurde gerührt, bis die Reagenzien gelöst waren. 1 g konzentrierte Schwefelsäure wurde zugegeben. Eine exotherme Reaktion wurde bemerkt. Die Reaktion wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, nachdem die Exotherme abgeklungen war. 1000 ml DI-Wasser wurden zugegeben. Das Gemisch wurde geschüttelt. Nachdem sich die Emulsion über Nacht trennen konnte, wurde die organische Phase abgetrennt und das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. IR-Analyse und Gaschromatographie bestätigten die Bildung des Methacrylatesters.

[0065] (HFPO)_{8,8}-Methacrylat wurde gemäß derselben Vorgehensweise und ausgehend vom entsprechenden (HFPO)_{8,8}-Alkohol hergestellt.

3. Synthese von (HFPO)_{~8,8}-Alk/IPDI/HEMA

[0066] Ein 250-ml-Dreihalsreaktionskolben, der mit Kühler, Rührer, Tropftrichter, Temperaturregulierung und Stickstoffeinlass ausgerüstet war, wurde mit 11,1 g IPDI befüllt. Eine Lösung von 75,3 g (HFPO)_{8,8}-Alkohol, 23 mg Sn(octanoat)₂, 14 mg Phenothiazin und 14 mg MEHQ in 31 g trockenem Aceton wurde im Verlauf von 1 h über den Tropftrichter zugegeben, während auf 55°C erhitzt wurde. Die Reaktion wurde 4 h lang bei 55°C fortgesetzt, gefolgt von der Zugabe von 7,8 g HEMA innerhalb von 3 h über den Tropftrichter. Die Reaktion wurde über Nacht fortgesetzt, wodurch eine klare, gelbliche 75%-Lösung erhalten wurde. Die Vollständigkeit der Reaktion wurde durch das Verschwinden der NCO-Absorptionen im FT-IR-Spektrum bestätigt.

4. Synthese der fluorchemischen makromeren (Co)polymere FM-1 bis FM-4

[0067] 100-ml-Polymerisationsflaschen wurden mit 75%iger fluorchemischer (HFPO)_{8,8}-Alk/IPDI/HEMA-Lösung, Comonomeren und Ethylacetat in Mengen, wie in der Tabelle angegeben, befüllt, gefolgt von 0,15 g Initiator V-59. Die Polymerisationsflaschen wurden unter Verwendung von Wasserstrahlvakuum entgast, mit Stickstoffatmosphäre gespült und verschlossen. Bei FM-3 und FM-4 wurde nach dem Entgasen und Spülen mit Stickstoff VCl₂ zugegeben. Die Polymerisation wurde über Nacht in einem Laufer bei 75°C durchgeführt.

[0068] Zusätzliche 0,075 g V-59 wurden dann eingefüllt und die Reaktion 6 h lang fortgesetzt. Alle Beispiele ergaben semiviskose Polymerlösungen.

Polymer	g (HF-PO) _{8,8} -Alk/IPDI/HEMA	g ODMA	g VCl ₂	g FZ-800 (75% in Ethylacetat)	g Ethylacetat
FM-1	20	/	/	/	17,5
FM-2	13	5,25	/	/	19,3
FM-3	13	3	2,25	/	19,3
FM-4	13	2,6	2,25	0,6	19,3

[0069] Zur Emulgierung wurden die makromeren Polymerlösungen auf 65°C erhitzt und unter Rühren zu einer Lösung von 0,75 g EthoquadTM 18/25 in 36,75 g deionisiertem Wasser gegeben. Die Vorgemische wurden 2 Minuten lang unter Verwendung eines Beschallungsgeräts Branson 450 mit Ultraschall behandelt. Ethylacetat und Aceton wurden mit einem Büchi-Rotavapor unter Verwendung von Wasserstrahlvakuum bei 55°C abgezogen. Bei allen Beispielen wurden milchige Dispersionen erhalten.

5. Synthese von HFPO-Makromer FM-5

[0070] 25,0 g $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-(CF(CF}_3\text{)CF}_2\text{O)}_{9,5}\text{CF(CF}_3\text{)CONHCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CC(Me)=CH}_2$, 4,4 g N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, 29,4 g HFE 7100, 0,3 g AIBN und 0,05 g tert-Dodecylmercaptan wurden in einem 250-ml-Dreihalsrundkolben vereinigt. Das Gemisch wurde mit Stickstoff gespült. Die Reaktion wurde unter Stickstoff auf 65°C erhitzt und über Nacht gerührt.

[0071] 1,7 g Essigsäure wurden zugegeben und die Reaktion wurde 15 Minuten lang gerührt. Eine Lösung von 7,0 g 30%igem wässrigem Ethoquad™ 18/25 in 89,6 g DI-Wasser wurde langsam zugegeben, wobei die Temperatur $\geq 60^\circ\text{C}$ gehalten wurde. Das Gemisch wurde mit einem Ultraschallhomogenisator emulgiert. HFE 7100 wurde dann durch Destillation unter vermindertem Druck bei 50°C entfernt.

Tabelle 1: Zusammensetzung von fluorchemischen makromeren Polymeren

FM	Zusammensetzung	Verhältnis
FM-1	Homopolymer von $(\text{HFPO})_{8,8}\text{-Alk/IPDI/HEMA}$	
FM-2	$[(\text{HFPO})_{8,8}\text{-Alk/IPDI/HEMA}]/\text{ODMA}$	1/1
FM-3	$[(\text{HFPO})_{8,8}\text{-Alk/IPDI/HEMA}]/\text{ODMA/VCl}_2$	1/1/1
FM-4	$[(\text{HFPO})_{8,8}\text{-Alk/IPDI/HEMA}]/\text{ODMA/FZ-800/VCl}_2$	1/1/1/1
FM-5	$(\text{HFPO})_{11,5}\text{-Methacrylat/DMAEMA:HOAC}$	1/1

[0072] In den Beispielen 1 bis 4 wurden unterschiedliche Substrate mit fluorchemischen makromeren Polymerzusammensetzungen behandelt, wie in Tabelle 2 angegeben, so dass sich 0,3% SOF ergab. Nach der Behandlung wurden die Gewebe während 1,5 Minuten bei 160°C getrocknet. Die behandelten Substrate wurden auf ihre Öl- und Wasserabstoßung getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Substrate, die mit fluorchemischem Makromer behandelt wurden

Bsp. Nr.	FM	Anfangs PES μ			Anfangs PA μ			Anfangs PES/Co			Anfangs Co
		OR	WR	SR	OR	WR	SR	OR	WR	SR	
1	FM-1	2	1	70	3,5	1	50	3,5	1	0	4
2	FM-2	1,5	1	70	4,5	2	60	4	0	0	3
3	FM-3	2	1	70	4	2	50	4	0	0	2,5
4	FM-4	2	1	70	4	1,5	60	3,5	1	50	2,5

[0073] Die Substrate, die mit unterschiedlichen fluorchemischen makromeren Polyetherpolymeren behandelt wurden, wiesen eine besonders gute Öl- und Wasserabstoßung auf.

Beispiele 5 bis 7

[0074] In den Beispielen 5 bis 7 wurden Baumwollsubstrate mit einem fluorchemischen makromeren Polymer FM-5 behandelt, so dass sich der Prozentsatz SOF ergab, wie in Tabelle 3 angegeben. Nach der Behandlung wurde ein Satz von Proben 24 bis 48 Stunden lang bei Raumtemperatur getrocknet und ein zweiter Satz wurde 10 Minuten lang bei 150°C gehärtet. Die behandelten Substrate wurden auf ihre Öl- und Wasserabstoßung getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Substrate, die mit FC-Acrylpolymer behandelt wurden

Bsp.	% SOF	Shipp (Lufttrocknung)		Shipp (Härten)		IND (Lufttrocknung)		IND (Härten)	
		OR	SR	OR	SR	OR	SR	OR	SR
5	0,2	4	0	4	0	4	0	4	0
6	0,5	4	50	4	60	4,5	60	4	50
7	1	5	50	5	70	5	50	5	70

[0075] Baumwollsubstrate mit sehr guter Ölabstoßung wurden selbst nach Lufttrocknungsbedingungen erhalten.

Patentansprüche

1. Fluorchemische Zusammensetzung, umfassend ein fluoriertes Polymer, das in Wasser dispergiert oder in einem organischen Lösemittel gelöst oder dispergiert ist, wobei das fluorierte Polymer Einheiten umfasst, die sich von (i) einem Gemisch von zwei oder mehreren fluorierten Polyethermonomeren, die sich mindestens in ihrem Molekulargewicht unterscheiden, wobei die fluorierten Polyethermonomere eine ethylenisch ungesättigte Gruppe und eine perfluorierte Polyethergruppe aufweisen und wobei mindestens 90 Gew.-% des Gemischs aus fluorierten Polyethermonomeren besteht, die eine perfluorierte Polyethergruppe mit einem Molekulargewicht von mindestens 750 g/mol aufweisen, und (ii) einer oder mehreren Einheiten, die sich von einem oder mehreren anderen Comonomeren als einem fluorierten Polyethermonomer ableiten und wobei die Comonomeren mindestens ein nicht fluoriertes Monomer umfassen, ableiten.

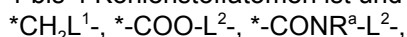
2. Fluorchemische Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung frei von perfluoraliphatischen Gruppen mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen außer den perfluorierten Endgruppen einer perfluorierten Polyethereinheit und/oder von perfluorierten Polyethergruppen mit einem Molekulargewicht von weniger als 750 g/mol ist oder wobei die Zusammensetzung die perfluoraliphatischen Gruppen mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen in einer Menge von höchstens 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der perfluoraliphatischen Gruppen außer den Endgruppen von perfluorierten Polyethereinheiten, enthält und/oder die perfluorierten Polyethergruppen mit einem Molekulargewicht von weniger als 750 g/mol in einer Menge von höchstens 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der perfluorierten Polyethereinheiten in der fluorchemischen Zusammensetzung, enthält.

3. Fluorchemische Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Menge an Einheiten, die sich von dem Gemisch von fluorierten Polyethermonomeren ableiten, zwischen 5 und 70 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des fluorierten Polymers, liegt.

4. Fluorchemische Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei eines oder mehrere der fluorierten Polyethermonomere der Formel:



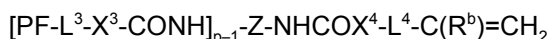
entsprechen, wobei PF für eine perfluorierte Polyethergruppe steht, R Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und Q eine zweiwertige verknüpfende Gruppe ist, ausgewählt aus:



wobei L^1 für eine chemische Bindung oder eine organische zweiwertige verknüpfende Gruppe steht, L^2 für eine organische zweiwertige verknüpfende Gruppe steht und R^a Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und * die Position angibt, an der die verknüpfende Gruppe mit der Gruppe PF in Formel (I) verbunden ist.

5. Fluorchemische Zusammensetzung nach Anspruch 4, wobei L^1 aus einer Oxygruppe, einer Amidogruppe, einer Carboxygruppe, einer Carbonylgruppe, einer Arylgruppe, die substituiert sein kann, und einer Alkylengruppe, die substituiert sein kann und/oder die von einem oder mehreren Heteroatomen oder von einer Amidogruppe, einer Carboxygruppe, einer Urethangruppe oder einer Carbonylgruppe unterbrochen sein kann, ausgewählt ist und wobei L^2 aus einer Arylgruppe, die substituiert sein kann, und einer Alkylengruppe, die substituiert sein kann und/oder die von einem oder mehreren Heteroatomen oder von einer Amidogruppe, einer Carboxygruppe, einer Urethangruppe oder einer Carbonylgruppe unterbrochen sein kann, ausgewählt ist.

6. Fluorchemische Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei eines oder mehrere der fluorierten Monomere der Formel:



entsprechen, wobei PF für eine perfluorierte Polyethergruppe steht, L^3 und L^4 jeweils unabhängig voneinander für eine nicht fluorierte organische zweiwertige verknüpfende Gruppe stehen, X^3 und X^4 unabhängig voneinander für O oder NR^a stehen, wobei R^a Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, Z für einen Rest eines Polyisocyanats steht, der die Valenz p aufweist und wobei p mindestens 2 ist, und R^b für Wasserstoff oder Methyl steht.

7. Fluorchemische Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei mindestens eines der Comonomeren ein nicht fluoriertes Monomer ist, das eine blockierte Isocyanatgruppe umfasst.

8. Fluorchemische Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das nicht fluorierte Monomer ausgewählt ist aus Chlor enthaltenden Monomeren und Monomeren, die der Formel:



entsprechen, wobei Z für eine ethylenisch ungesättigte Gruppe steht, L für eine chemische Bindung oder eine organische zweiwertige verknüpfende Gruppe steht und R_n für eine lineare, cyclische oder verzweigte organische Gruppe steht, die aus einer Kohlenwasserstoffgruppe, Kohlenwasserstoffgruppen, die cyclische Strukturen enthalten, Kohlenwasserstoffgruppen, die von einem oder mehreren Heteroatomen unterbrochen sind, und Kohlenwasserstoffgruppen, die einen Substituenten enthalten, ausgewählt aus Aminogruppen, Hydroxygruppen, Carboxygruppen und Amidogruppen, ausgewählt ist.

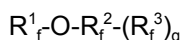
9. Fluorchemische Zusammensetzung nach Anspruch 8, wobei die organische zweiwertige verknüpfende Gruppe aus Carboxygruppen, Carbonamidogruppen und Oxygruppen ausgewählt ist.

10. Fluorchemische Zusammensetzung nach Anspruch 8, wobei die organische Gruppe R_n aus linearen oder verzweigten aliphatischen Gruppen mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen, hydroxysubstituierten Alkylgruppen und aminosubstituierten Alkylgruppen ausgewählt ist.

11. Fluorchemische Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das fluorierte Polymer mit Hilfe eines kationischen Tensids in Wasser dispergiert wird.

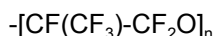
12. Fluorchemische Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die gewichtsgemittelte Teilchengröße der fluorierten Polymerteilchen zwischen 50 nm und 400 nm liegt.

13. Fluorchemische Zusammensetzung nach Anspruch 1, 4 oder 6, wobei die perfluorierte Polyethergruppe der Formel:



entspricht, wobei R_f^1 für eine perfluorierte Alkylgruppe steht, R_f^2 für eine perfluorierte Polyalkylenoxygruppe, die aus perfluorierten Alkylenoxygruppen mit 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen besteht, oder ein Gemisch solcher perfluorierten Alkylenoxygruppen steht, R_f^3 für eine perfluorierte Alkylengruppe steht und q 0 oder 1 ist.

14. Fluorchemische Zusammensetzung nach Anspruch 13, wobei R_f^2 $\text{CF}(\text{CF}_3)$ ist, q 1 ist und R_f^2 der Formel:



entspricht, wobei n eine ganze Zahl von 3 bis 25 ist.

15. Fluorchemische Zusammensetzung nach Anspruch 1, ferner umfassend eine nicht fluorierte organische Verbindung, wobei die nicht fluorierte organische Verbindung in der Lage ist, im Vergleich zu der fluorchemischen Zusammensetzung ohne die nicht fluorierte organische Verbindung, die Öl- oder Wasserabstoßung, die durch die fluorchemische Zusammensetzung auf einem faserigen Substrat erreicht werden kann, oder die Haltbarkeit einer oder beider Abstoßungseigenschaften zu verbessern.

16. Fluorchemische Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Menge an fluoriertem Polymer zwischen 0,1 Gew.-% und 10 Gew.-% liegt.

17. Behandlungsverfahren, wobei das Verfahren das Auftragen einer Zusammensetzung, wie in einem der Ansprüche 1 bis 16 definiert, auf ein faseriges Substrat umfasst.

18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei die Zusammensetzung in einer solchen Menge aufgetragen wird, dass die Menge an fluoriertem Polymer auf dem faserigen Substrat zwischen 0,2 Gew.-% und 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des faserigen Substrats, liegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen