



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) Nr. 160661

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.⁴ C 08 F 220/24, D 21 H 3/38,
D 06 M 15/263

(21) Patentsøknad nr. 833684

(22) Inngivelsesdag 10.10.83

(24) Løpedag 10.10.83

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver MINNESOTA MINING AND
MANUFACTURING COMPANY,
3 M Center,
Saint Paul, MN 55101, USA.

(86) Internasjonal søknad nr. -

(86) Internasjonal inngivelsesdag -

(85) Videreforingsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 16.04.84

(44) Utlegningsdag 06.02.89

(72) Oppfinner CRAIG A. SCHWARTZ, Saint Paul, MN,
MICHAEL M. LYNN, Saint Paul, MN,
RICHARD D. HOWELLS, Saint Paul, MN,
USA.

(74) Fullmektig Siv.ing. Rolf Dietrichson,
Onsagers Patentkontor AS, Oslo.

(30) Prioritet begjært 13.10.82, US, nr. 433973, 433974.

(54) Oppfinnelsens benevnelse FLUORHOLDIGE KOPOLYMERER OG ANVENDELSE
AV DISSE.

(57) Sammendrag

Fluorholdige kopolymerer som er nyttige
som tilsetningsstoffer i våtpartiet av en
papirfremstillingsprosess er fremstilt. Kopoly-
merene meddeler olje- og vannavstøtende egen-
skaper og motstand mot matflekker til en papp-
kartong som tåler oppvarming i en ovn under
fremstilling av varme matvarer, og er også nyttige
for å meddele olje- og vannavstøtende egenskaper
til tekstilfibrer. De fluorholdige kopolymerer
fås fra (regnet på vekt) 60-80% fluorholdig
akrylat, 2-30% alkyl- eller alkoksyalkylakrylat-
eller -metakrylat, eller halogenert alkyl- eller
alkoksyalkylakrylat, 1-15% glycidylakrylat
eller metakrylat, 1-6% av visse kationiske
akrylater eller metakrylater og 0-20% vinyliden-
klorid.

(56) Anførte publikasjoner USA (US) patent nr. 4013627.

Oppfinnelsen angår fluorholdige kopolymerer som meddeler celluloseholdige materialer olje- og vannavstøtende egenskaper ved høy temperatur, samt motstand mot matflekker. Oppfinnelsen angår også fluorholdige kopolymerer som meddeler olje- og vannavstøtende egenskaper til tekstilfibrer. Videre angår oppfinnelsen interne ("våtparti") malings-tilsetningsstoffer som er nyttige i fremstillingen av pappkartong som tåler oppvarming i en ovn. Dessuten angår oppfinnelsen celluloseholdige materialer som er behandlet med fluorholdig kopolymer og formede gjenstander fremstilt derav (f.eks. esker og brett av pappkartong som tåler ovnsvarme), kopolymerbehandlede tekstilfibrer (f.eks. teppefibrer) og fremgangsmåter til fremstilling av disse. Videre angår oppfinnelsen anvendelsen av slike fluorholdige kopolymerer til belegging av materialer, fortrinnsvis papp, som er i berøring med matvarer.

Forskjellige fluorholdige våtopptagningsmidler og interne limingsmidler (wet pick-up and internal sizing agents) for papirbehandling er beskrevet f.eks. i Rengel & Young, "Internal Sizing of Paper and Paperboard", Tappi monograph series nr. 33, s. 170-189 (1971), Colbert, "Fluorochemicals-Fluid Repellency for Non-woven Substrates", Tappi, The Journal of the Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 59, 9, (september 1976), Banks, Ed., Organofluorine Chemicals and their Industrial Applications, s. 231-234 (1979) og Schwartz, "Oil Resistance Utilizing Fluorochemicals", Tappi conference preprint, 1980 Sizing Short Course, Atlanta, Georgia. En rekke fluorholdige fosfater er godkjent av the United States Food and Drug Administration for bruk på pappkartong i direkte berøring med matvarer som er beregnet til menneskeføde. Disse fluorholdige fosfater kan anvendes som våtopptagningsmidler eller som interne behandlinger. De skaffer primært motstand mot olje og anvendes på papirtallerkner, poser for bakervarer, esker eller brett for matvarer stekt i olje (f.eks. franske poteter) og i poser og esker for mat for kjæledyr.

Mikrobølgeovnens komme i løpet av de seneste år har skapt et behov for ikke-metalliske beholdere for tilberedelse

eller oppvarming av matvarer som er motstandsdyktige overfor både olje- og vannholdige matvarer ved ovnstemperaturer, da metalliske beholdere (f.eks. aluminiumbrett) ikke skaffer effektiv tilberedelse av matvarene i mikrobølgeovner og kan bevirke elektrisk gnistoverslag dersom metallbeholderveggene kommer i nærheten av eller berører veggene i mikrobølgeovnen. En egnet ikke-metallisk matvarebeholder bør også motstå temperaturer på under frysepunktet og vanlige ovnstemperaturer, fordi matvarer som selges i slike beholdere ofte vil være i frossen tilstand og vil bli tilberedt både i mikrobølge- og vanlige ovner. Tilberedelsestidene for matvarer som lagres i slike beholdere, ligger vanligvis på fra et par minutter til 60 min eller mer, og tilberedelsestemperaturene ligger vanligvis i området 95-240°C eller høyere.

Eksisterende, i handelen tilgjengelige limingsbehandlinger med fluorholdig fosfat meddeler ikke matvarebrett fra pappkartong som kan anvendes i en ovn, tilstrekkelig vannavstøtende egenskaper ved høy temperatur når de utsettes for matvaretilberedelsesbetingelser over lengre perioder. Ved emballering av matvarer har det vært nødvendig å anvende andre beholdermaterialer eller -konstruksjoner for å oppnå at de kan varmes opp i en ovn (adequate ovenability). F.eks. kan formede matvarebrett fremstilles i sin helhet av plast, f.eks. polyetentereftalat. Videre kan laminerte, pressede matvarebrett fremstilles fra et lag av vanlig pappkartong belagt på den side som vender mot maten, med en tynn film (0,25-0,33 mm) ekstrudert polyester. Matbeholdere fremstilt i sin helhet av plast er relativt dyre, forbruker knappe petroleumressurser og taper sin stivhet ved høye temperaturer. Matbeholdere fremstilt av laminert pappkartong og polyesterark kan bli tilsmusset med flekker av olje på den ubeskyttede ytre overflate (f.eks. under påfylling av matvarer), er tilbøyelige til å gå i stykker ved beholderens hjørner under brettets formingsoperasjoner (hvilket delvis skyldes forskjellene i fuktighetsinnhold inne i pappkartongarket),

er tilbøyelige til delaminering når maten varmes opp til meget høye temperaturer (f.eks. når bacon eller pølse varmes opp i mikrobølge- eller vanlige ovner), og er forholdsvis dyre, idet de krever ca. 110 g polyesterharpiks pr. kg pappkartong. Dessuten kan ikke spill-, rest- eller avfallspappkartong fra brettforming eller andre operasjoner som utføres på pappkartong/polyester-laminat, slås opp til masse pånytt, og dette avfall utgjør undertiden så meget som 25% av det samlede pappkartong/polyester-laminat som forbrukes.

Den foreliggende oppfinnelse skaffer fluorholdige kopolymerer som er nyttige for å meddele olje- og vannavstøtende egenskaper til cellulosematerialer ved tilberedelse av varm mat, eller olje- og vannavstøtende egenskaper til tekstilfibrer, og er karakterisert ved at kopolymerene omfatter (regnet på vekt):

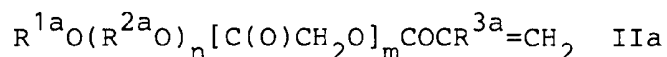
- (a) 60-80% av i polymerkjeden repeterende enheter som fås fra fluorakrylat-monomer med formelen



hvor R_f er en fluoralifatisk radikalholdig gruppe med 3 - 20 karbonatomer, Q er en flerverdig organisk forbindelsesguppe og p er 1 eller 2;

- (b) 1-30% av i polymerkjeden repeterende enheter om fås fra

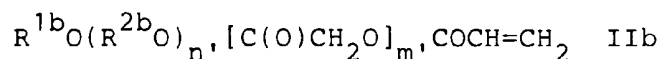
- (i) alkyl- eller alkoksyalkylakrylat- eller -metakrylatmonomer med formelen:



hvor R^{1a} er en alkyl- eller cykloalkylgruppe med 1-20 karbonatomer, R^{2a} er en alkylengruppe med 1-6 karbonatomer, hver R^{2a} -gruppe kan være den samme eller forskjellig fra andre R^{2a} -grupper, n er 0-10 med det forbehold at når n er lik null, så er R^{1a} en alkyl- eller cykloalkylgruppe med 1-16 karbonatomer, m er null eller

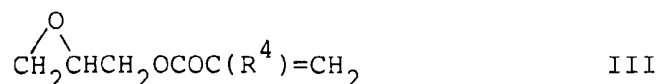
1, og R^{3a} er H eller metyl, eller

(ii) halogenert alkyl- eller alkoksyalkyl-akrylat-monomer med formelen:



hvor R^{1b} er en alkyl-, cykloalkyl-, haloalkyl- eller halocykloalkylgruppe med 1-20 karbonatomer, R^{2b} er en alkylen- eller haloalkylengruppe med 1-6 karbonatomer, hver R^{2b} -gruppe kan være den samme eller forskjellig fra andre R^{2b} -grupper, i det minste én R^{1b} - eller R^{2b} -gruppe inneholder et halogenatom, n' er 0-10 med det forbehold at når n' er null, så er R^{1b} en haloalkyl- eller halocykloalkylgruppe med 1-16 karbonatomer, og m' er null eller 1;

(c) 2-15% (når den nevnte kopolymer omfatter i polymerkjeden repeterende enheter som fås fra den nevnte monomer med formel IIa), eller 1-15% (når kopolymeren omfatter i polymerkjeden repeterende enheter som fås fra monomeren med formel IIb) av i polymerkjeden repeterende enheter som fås fra monomer med formelen:



hvor R^4 er H eller metyl;

(d) 1-6% av i polymerkjeden repeterende enheter som fås fra kationisk monomer med formelen:



hvor R^5 er H eller metyl, Z er en toverdig elektronuttrekkende gruppe som aktiverer friradikalpolymerisasjon, Y^+ er en enverdig kationogen gruppe, og X^- er et vannoppløselighetsfremmende anion, og

(e) 0-20% av i polymerkjeden repeterende enheter som fås fra vinylidenklorid;

med det forbehold at mengden av karbonbundet fluor i de nevnte

kopolymerer er minst 15% vektprosent.

Oppfinnelsen skaffer også cellulosematerialer og tekstilfibrer som er blitt behandlet med de nevnte fluorholdige kopolymerer, formede gjenstander (f.eks. matvarebrett) fremstilt fra slike behandlede cellulosematerialer og gjenstander (f.eks. teppe) fremstilt fra slike behandlede fibrer.

Oppfinnelsen angår også anvendelser som angitt i krav 9 og 10.

Kopolymerene ifølge oppfinnelsen skal anses å omfatte ikke bare kopolymerer som egentlig er fremstilt fra de ovenfor angitte monomerer, men også kopolymerer som ikke egentlig er fremstilt fra slike monomerer, men hvis kjemiske strukturer er slike at kopolymeren kunne ha blitt fremstilt fra slike monomerer om ønskelig.

R_f -substituenten av monomerene med formel I er et enverdig, fluorerert, alifatisk, fortrinnsvis mettet, organisk radikal med minst tre karbonatomer og med inntil 20 karbonatomer. Skjelettkjeden av R_f kan være rett, forgrenet eller, dersom den er tilstrekkelig stor, cyklisk, og kan innbefatte kjededannende (catenary) toverdige oksygenatomer eller treverdige nitrogenatomer som er bundet bare til karbonatomer. Fortrinnsvis er R_f fullt fluorerert, men karbonbundne hydrogen- eller kloratomer kan foreligge som substituenten på skjelettkjeden av R_f , forutsatt at ikke mer enn ett atom av enten hydrogen eller klor foreligger for hver to karbonatomer i skjelettkjeden av R_f og under det ytterligere forbehold at R_f inneholder minst én ende-perfluormetylgruppe. Skjønt R_f -radikaler inneholdende et høyt antall karbonatomer vil fungere på tilfredsstillende måte, er radikaler som inneholder ikke mer enn ca. 14 karbonatomer foretrukket, da større radikaler vanligvis representerer en mindre effektiv utnyttelse av fluoret enn det som er mulig med mindre radikaler. Fortrinnsvis har R_f i gjennomsnitt ca. 6-10 karbonatomer.

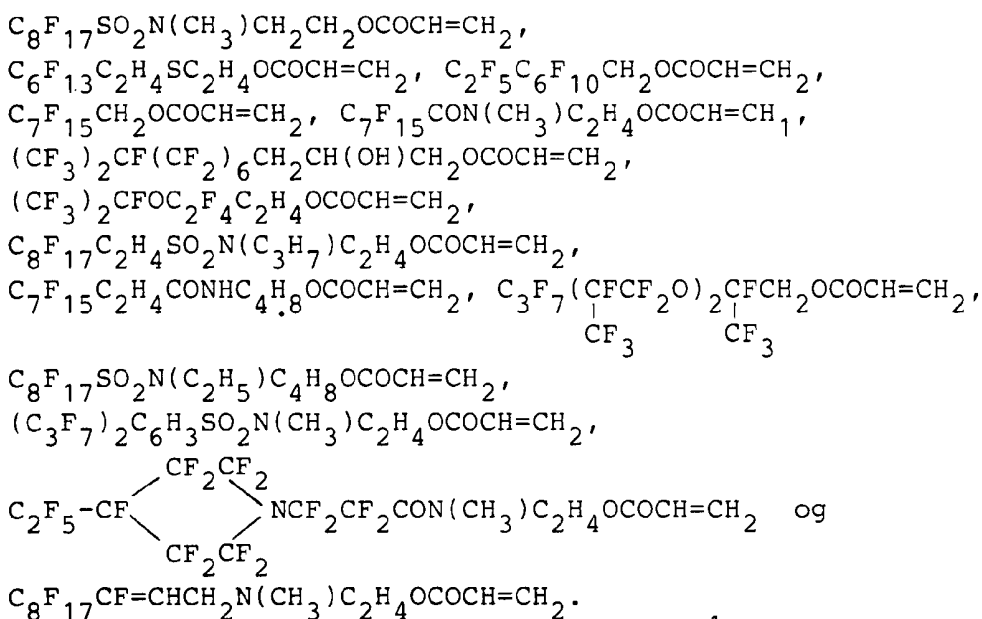
Q er et organisk flerverdig (f.eks. toverdige) acyklisk eller alicyklisk radikal med 1-12 karbonatomer eller et flerverdig (f.eks. toverdige) aromatisk radikal med 3-12 karbonatomer. Q kan inneholde, f.eks. skjelettatomer av nitrogen, oksygen eller svovel eller karbonylimino-, sulfonylimino- imino- eller karbonylradikaler. Q er usubstituert eller

substituert med halogenatomer, hydroksyl-, alkyl- eller aryl-radikaler og er fortrinnsvis fritt for alifatisk umettethet.

Egnede Q-radikaler omfatter $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}_2\text{H}_4-$, $-\text{C}_4\text{H}_8-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{C}_6\text{H}_3<$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-$, $-\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4-$, $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_8-$, $-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4-$, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^6)\text{C}_2\text{H}_4-$, $-\text{CON}(\text{R}^6)\text{C}_2\text{H}_4-$, $-\text{C}_3\text{H}_6\text{CON}(\text{R}^6)\text{C}_2\text{H}_4-$, $-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{R}^6)\text{C}_2\text{H}_4-$, $-\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^6)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ og $-\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^6)\text{C}_4\text{H}_8-$, hvor R^6 er H eller et alkylradikal med 1-4 karbonatomer. Q er fortrinnsvis $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}_2\text{H}_4-$ eller $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^6)\text{C}_2\text{H}_4-$.

Monomerene ifølge formel I inneholder fortrinnsvis minst 30 vektprosent fluor og helst 40-60 vektprosent fluor. Fortrinnsvis blir 65-75 vektprosent av monomerene ifølge formel I anvendt til dannelsen av kopolymerene ifølge oppfinnelsen.

Representative monomerer ifølge formel I innbefatter



I monomerene ifølge formel IIa er R^{1a} rettkjedet, forgrenet eller cyklisk, f.eks. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2$ eller $\text{C}_6\text{H}_{11}-$. R^{1a} er fortrinnsvis et alkylradikal med 1-4 karbonatomer og er helst CH_3- eller CH_3CH_2- . R^{2a} er rettkjedet eller forgrenet, f.eks. $-\text{C}_2\text{H}_4-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ eller $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$. R^{2a} er fortrinnsvis et alkylradikal med 1-4 karbonatomer og er helst $-\text{C}_2\text{H}_4-$. n er fortrinnsvis 1, og m er fortrinnsvis 0. Videre er R^{3a} fortrinnsvis H. Der anvendes fortrinnsvis 10-20 vektprosent monomerene ifølge formel IIa for dannelsen av kopolymerene ifølge oppfinnelsen.

Representative monomerer ifølge formel IIa omfatter akrylatmonomerene $\text{CH}_3\text{OCOCH}=\text{CH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}=\text{CH}_2$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCOCH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_8\text{OCOCH}=\text{CH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_6\text{OCOCH}=\text{CH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{COCH}=\text{CH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{COCH}=\text{CH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ og $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ samt de tilsvarende metakrylatmonomerer.

Monomerene ifølge formel IIa kan fremstilles ved bruk av vanlige fremgangsmåter. Monomerer hvor n og m er null, kan fremstilles f.eks. ved omsetting av en alkanol (f.eks. etanol) med akryloylchlorid, metakryloylchlorid, acrylsyre eller metakrylsyre for dannelselse av en ester. Monomerer hvor n er 1 eller mer og m er null, kan fremstilles f.eks. ved omsetting av en alkanol med et alkyleneoksid (f.eks. etenoksid) og omsetting av det resulterende addukt med de ovenfor angitte syreklorider eller syrer. Monomerer hvor m er 1, kan fremstilles f.eks. ved omsetting av en alkanol (for monomerer hvor n er null) eller det ovenfor beskrevne addukt av alkanol og alkyleneoksid (for monomerer hvor n er 1 eller mer) med kloreddiksyre og kombinasjon av produktet av den sistnevnte reaksjon med de ovenfor angitte syreklorider eller syrer. De ovenfor angitte synteser utføres generelt i nærvær av egnede katalysatorer, f.eks. en syrekatalysator for forestring med akryl- eller metakrylsyre eller en aminkatalysator for forestring med akryloyl- eller metakryloylchlorid. For en hvilken som helst av de ovenfor angitte synteser bør endeproduktet renses (f.eks. ved destillasjon, syrevask eller basevask) for å fjerne resterende syre, syrechlorid, katalysatorer og andre urenheter eller biprodukter.

I monomerene ifølge formel IIb er R^{1b} rettkjedet, forgrenet eller cyklisk, f.eks. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$, CH_3CH_2- , CH_3- , $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{H}_4-$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-$, $\text{C}_6\text{H}_{11}-$, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_4-$, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3-$, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_2-$, $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})-$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})-$ eller $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2-$. R^{1b} er

fortrinnsvis et alkylradikal med 1-5 karbonatomer og er helst CH_3 - eller CH_3CH_2 -. R^{2b} er rettkjedet eller forgrenet, f.eks. $-\text{C}_2\text{H}_4$ -, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ - eller $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})$ -. R^{2b} er fortrinnsvis et haloalkylenradikal med 1-5 karbonatomer, helst et kloralkylenradikal og er aller helst $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})$ -. n' er fortrinnsvis 1, og m' er fortrinnsvis null. Der anvendes fortrinnsvis 10-20 vektprosent av monomerene ifølge formel IIb for dannelselse av kopolymerene ifølge oppfinnelsen.

Representative monomerer ifølge formel IIb omfatter

$$\begin{aligned} &\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2, \text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}=\text{CH}_2, \\ &\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2, \text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{OCOCH}=\text{CH}_2, \\ &\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2, \text{ClCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OCOCH}=\text{CH}_2, \\ &\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OCOCH}=\text{CH}_2, \text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2, \\ &\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2, \text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2, \\ &\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2, \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OCOCH}=\text{CH}_2, \\ &\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2, \\ &\text{CH}_3\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{O}]_3\text{OCOCH}=\text{CH}_2, \\ &\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OCOCH}=\text{CH}_2, \\ &\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OCOCH}=\text{CH}_2, \\ &\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Br})\text{OCOCH}=\text{CH}_2, \\ &(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OCOCH}=\text{CH}_2, \\ &\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OCOCH}=\text{CH}_2, \\ &(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OCOCH}=\text{CH}_2, \\ &(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OCOCH}=\text{CH}_2, \\ &\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OCOCH}=\text{CH}_2 \text{ og} \\ &\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OCOCH}=\text{CH}_2. \end{aligned}$$

Monomerene ifølge formel IIb kan fremstilles ved anvendelse av vanlige fremgangsmåter. Monomerer i hvilke n' og m' er null, kan fremstilles f.eks. ved omsetting av en halogenert alkohol, (f.eks. etenklorhydrin) med akryloylchlorid eller akrylsyre for dannelselse av en ester. Monomerer i hvilke n' er 1 eller mer, m' er null og R^{2b} inneholder halogen, kan fremstilles f.eks. ved omsetting av en hydrokarbonalkohol (eller en halogenert alkohol dersom det er ønskelig at R^{1b} inneholder halogen) med et halogenert epoksid (f.eks. epiklorhydrin) og omsetting av det resulterende addukt med akryloylchlorid eller akrylsyre. Monomerer i hvilke m' er 1, kan frem-

stilles f.eks. ved omsetting av en halogenert alkohol (for monomerer hvor n' er null) eller det ovenfor beskrevne addukt av alkohol og halogenert epoksid (for monomerer hvor n' er 1 eller mer) med kloreddiksyre og kombinasjon av produktet av den sistnevnte reaksjon med akryloylchlorid eller akrylsyre. De ovenfor angitte synteser utføres generelt i nærvær av egnede katalysatorer, f.eks. en syrekatalysator for forestring med akrylsyre eller en aminkatalysator for forestring med akryloylchlorid. For hvilken som helst av de ovenfor angitte synteser bør endeproduktet renses (f.eks. ved destillasjon, syrevask eller basevask) for fjerning av resterende akrylsyre, akryloylchlorid, katalysatorer og andre urenheter eller biprodukter.

I monomerene ifølge formel III er R^4 fortrinnsvis metyl. Der anvendes fortrinnsvis 3-10 vektprosent av monomerene ifølge formel III for dannelselse av kopolymerene ifølge oppfinnelsen.

I monomerene ifølge formel IV har Z-gruppen en karbonyl- eller aromatisk gruppe eller et oksygen- eller svovelatom bundet direkte til vinylidengruppen i monomeren. Z-gruppen kan være f.eks. $-\text{COO}(\text{CH}_2)_p-$, $-\text{CO}(\text{CH}_2)_p-$, $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_p-$, $-\text{OCO}(\text{CH}_2)_p-$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_p-$, $-\text{S}(\text{CH}_2)_p-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$ eller $-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_p-$, hvor p er 1-10. Polymetenmolekyldelen $-(\text{CH}_2)_p-$ og den aromatiske molekyldel $-\text{C}_6\text{H}_4-$ i slike strukturer kan substitueres med substituentgrupper eller -atomer som ikke virker forstyrrende inn på friradikalpolymerisasjonen, f.eks. alkyl-, aryl- eller hydroksylgrupper eller halogenatomer. R^5 -gruppen er fortrinnsvis CH_3- . Z-gruppen velges fortrinnsvis fra $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$, $-\text{COO}(\text{CH}_2)_k-$ eller $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_k-$, hvor k er 2-6. Nyttige Y^+ -grupper omfatter (a) pyridiniumionet $^+\text{N} \langle \text{C}_5\text{H}_5 \rangle$, (b) ionet $\text{N}^+(\text{R}^7)_3$, hvor hver R^7 er hver for seg H eller en alkylgruppe med 1-4 karbonatomer eller hvor hvilke som helst to R^7 kombineres for dannelselse av en alkylengruppe med 4-5 kjedekarbonatomer eller hvilke som helst to R^7 er $(\text{CH}_2)_2-$ og forener seg med et oksygenatom for dannelselse av molekyldelen $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$, (c) fosfoniumioner og (d) sulfoniumioner. Fortrinnsvis er Y^+ lik $\text{N}^+(\text{R}^8)_3$, hvor hver R^8 er hver for seg en alkylgruppe med 1-4 karbonatomer. Anionet X^- kan velges

etter behag og velges vanligvis på grunnlag av syntesemetoden av den kationiske monomer. X^- velges fortrinnsvis fra halogenid-ioner såsom Cl^- , Br^- , I^- og alkylsulfationer såsom $CH_3OSO_3^-$. Der anvendes fortrinnsvis 2-4 vektprosent av monomerene ifølge formel IV for fremstilling av polymerene ifølge oppfinnelsen.

Representative monomerer ifølge formel IV innbefatter

$$CH_2=C(CH_3)COOC_2H_4N^+(CH_3)_3 Cl^-, CH_2=CHCOOC_2H_4N^+(CH_3)_3 Cl^-,$$

$$CH_2=C(CH_3)COOC_2H_4N^+(CH_3)_3 -OSO_3CH_3,$$

$$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH(OH)CH_2N^+(CH_3)_3 Cl^-,$$

$$CH_2=C(CH_3)CONHC_3H_6N^+(CH_3)_3 Cl^-,$$

$$CH_2=C(CH_3)COOC_2H_4N^+(C_2H_5)_2H Cl^-,$$

$$CH_2=C(CH_3)COOC_2H_4N^+(C_2H_5)_2 I^-,$$

$$CH_2=CHCOOCH_2CH_2N^+(\text{benzene ring}) Br^-, CH_2=CHOC_3H_6N^+(\text{cyclopropyl}) Br^- \text{ og}$$

$$CH_2=CHC_6H_4CH_2N^+(CH_3)_3 Cl^-.$$

Kopolymerene ifølge oppfinnelsen kan anvendes bl.a. til behandling av materiale såsom pappkartong og fibre for å meddele dem vann- og oljeavstøtende egenskaper som gjør dem egnet til emballasje for matvarer, særlig fete matvarer.

Ytelsen av pappkartong eller tekstilfibrer som er blitt behandlet med de fluorholdige kopolymerer ifølge oppfinnelsen, påvirkes delvis av de typer og mengder monomerer fra hvilke de fluorholdige kopolymerer fås. F.eks. vil bruken av økede mengder av monomerene ifølge formel I, formel IIa eller formel IIb være tilbøyelig til å fremme olje- og vannavstøtende egenskaper av den behandlede pappkartong eller tekstilfiber. Bruken av økende mengder av monomeren ifølge formel III er tilbøyelig til å fremme de vannavstøtende egenskaper, men kan forringe de oljeavstøtende egenskaper. Bruken av økende mengder monomer med formel IV er tilbøyelig til å fremme effektiv avleiring av den fluorholdige kopolymer på cellulose- eller tekstilfibrer. Denne sistnevnte monomer hjelper dessuten til med emulgeringen av den fluorholdige kopolymer og stabilisering av emulsjonen i hvilken kopolymeren kan fremstilles, hvilket muliggjør anvendelsen av reduserte mengder av andre emulgatorer. Vinylidenklorid, dersom det anvendes, er tilbøyelig til å fremme de vannavstøtende egenskaper og tjener som

en forenlig "fyllstoff"-monomer i den fluorholdige kopolymer. Der hvor der anvendes høye vektprosentandeler monomer med formel IIa eller IIb, er mindre mengder av vinylidenklorid nødvendig, hvilket gjør det mulig å redusere mengden av vinylidenklorid til null dersom det er ønskelig.

Mindre mengder av ikke-forstyrrende monomerer andre enn de som er beskrevet ovenfor, kan også innlemmes i de fluorholdige kopolymerer ifølge oppfinnelsen. F.eks. kan fluorholdige kopolymerer ifølge oppfinnelsen inneholde inntil 10 vektprosent polymerenheter som fås fra eten, vinylacetat, vinylklorid, vinylfluorid, vinylidenfluorid, vinylkloracetat, akrylnitril, vinylidencyanid, styren, alkylstyrener, halogenerte styrener, metakrylnitril, N-vinylkarbazol, vinylpyridin, vinylalkyletere, vinylakylketoner, butadien, kloropren, fluoropren, isopren og blandinger derav. Nærværet av slike monomerer er imidlertid ikke nødvendig, og nyttige fluorholdige kopolymerer ifølge oppfinnelsen kan bestå av eller hovedsakelig bestå av polymerkjeder med gjentatte enheter som fås fra monomerene ifølge formel I, IIa eller IIb, III og IV.

Ikke-forstyrrende mengder av f.eks. fluorholdige metakrylater, fluorholdige alkoksyalkylmetakrylater, C_{18} - eller lengre alkylakrylater eller -metakrylater, syrer såsom akrylsyrer, metakrylsyre eller kloreddiksyre (særlig akrylsyre) eller hydroksylholdige vinylmonomerer (særlig de som inneholder ende-hydroksylfunksjonalitet, f.eks. N-metylolakrylamid og 2-hydroksyetylakrylat) kan innlemmes i kopolymeren ifølge oppfinnelsen, men bruken av disse bør fortrinnsvis unngås, da deres nærvær i kopolymeren ifølge oppfinnelsen har en ugunstig innvirkning på de olje- og vannavstøtende egenskaper av pappkartong eller tekstilfiber som behandles med disse.

De fluorholdige kopolymerer ifølge oppfinnelsen kan fremstilles ved anvendelse av kjente teknikker for emulsjons- eller oppløsningspolymerisasjon. Emulsjonspolymerisasjon foretrekkes og kan utføres på satsvis eller kontinuerlig basis i et reaksjonskar utstyrt med et røreorgan og ytre organer til oppvarming og avkjøling av matningsmaterialet og innholdet i beholderen. Reaksjonsbeholderen vil typisk inneholde 5-50 vektprosent av de monomerer som skal

polymeriseres sammen, 35-80 vektprosent vann, 0-30 vektprosent av et eller flere polare organiske oppløsningsmidler og 0,1-10 vektprosent av et eller flere overflateaktive midler (dvs. emulgatorer) som kan stabilisere den resulterende emulsjon. Reaktantene varmes opp til 40-90°C, fortrinnsvis 65-75°C. Generelt innlemmes der 0,1-2 vektprosent (basert på vekten av monomerene som skal polymeriseres sammen) av en egnet katalysator og 0,1-0,8 vektprosent (på samme basis) av et egnet kjedeoverføringsmiddel i reaksjonsblandingen. Ved fullendelse av reaksjonen blir det polare organiske oppløsningsmiddel fortrinnsvis strippet bort, f.eks. ved fordampning. Produktet filtreres og er deretter klart til bruk.

Egnede polare organiske oppløsningsmidler innbefatter aceton, etanol, metanol og andre oppløsningsmidler, slik som de som er beskrevet i US-PS 3.062.765. Aceton er et foretrukket oppløsningsmiddel. Egnede emulgatorer innbefatter kationiske overflateaktive midler, f.eks. dodecyltrimetylammونیumacetat, oktadecylmetyl-bis(polyoksyetyl)ammونیumklorid, heksadecyltrimetylammونیumbromid, trimetyloktadecylammونیumklorid, benzyldodecyldimetylammونیumklorid og N-[2-(dietyl-amino)etyl]-oleamidhydroklorid. Egnede emulgatorer innbefatter også ikke-ioniske overflateaktive midler, f.eks. kondensasjonsprodukter av etenoksid med forbindelser såsom heksylfenol, isooktylfenol, heksadekanol, oljesyre, alkantioler med 12-15 karbonatomer pr. molekyl og alkylaminer med 12-18 karbonatomer pr. molekyl. Egnede katalysatorer innbefatter 2,2'-azobis(isobutyramidin)dihydroklorid, kaliumpersulfat og andre vannoppløselige katalysatorer som er kjent for fagfolk. 2,2'-azobis(isobutyramidin)dihydroklorid er en foretrukket katalysator. Egnede kjedeoverføringsmidler innbefatter alkantioler med 4-12 karbonatomer pr. molekyl og kjedeoverføringsoppløsningsmidler (som samtidig kan fungere som polare organiske oppløsningsmidler under dannelsen av den fluorholdige kopolymer) f.eks. isopropanol. Et foretrukket kjedeoverføringsmiddel er n-oktantiol.

For satsvis polymerisasjon vil en reduksjon av faststoffinnholdet i reaksjonsbeholderen forbedre utbyttet av kopolymer. En lett omrøring av reaktantene vil være tilbøyelig til å

øke kopolymerutbyttet og redusere de olje- og vannavstøtende egenskaper av pappkartong eller tekstilfiber som er behandlet med slik kopolymer. Sterkere omrøring av reaktantene vil være tilbøyelig til å redusere utbyttet av kopolymer og øke de olje- og vannavstøtende egenskaper av pappkartong eller tekstilfiber som er behandlet med slik kopolymer.

Oppløsningspolymerisasjon er mindre foretrukket enn emulsjonspolymerisasjon. Dersom oppløsningspolymerisasjon anvendes, blir den kationiske monomer ifølge formel IV fortrinnsvis erstattet med en vinylmonomer inneholdende et tertiært amin og som er kopolymeriserbar med de andre monomerer i reaksjonsblandingen. Etter kopolymerdannelse blir de tertiære aminogrupper i kopolymeren kvaternisert (f.eks. ved værelse-temperatur) for å innføre kationiske amoniumgrupper i kopolymeren.

For fremstilling av behandlet pappkartong blir de fluorholdige kopolymerer ifølge oppfinnelsen fortrinnsvis anvendt som interne (dvs. "våtparti")-tilsetningsstoffer til en vandig suspensjon av cellulosefibrer ved anvendelse av vanlig papirfremstillings-utstyr. Aluninnholdet av masseblandingen bør fortrinnsvis holdes på et lavt nivå, da høyt aluninnhold kan forårsake reduserte olje- og vannavstøtende egenskaper av den behandlede pappkartong. Den fluorholdige kopolymer tilsettes fortrinnsvis ved eller ovenfor innløpskassen i papirmaskinen og blir fortrinnsvis tilsatt ved innløpskassen. I alminnelighet blir et polymert kationisk retensjonsmiddel tilsatt til massen før tilsetning av den fluorholdige kopolymer for å begrense tapet av den fluorholdige kopolymer inn i bakvannet. Egnede retensjonsmidler omfatter harpikser såsom "Betz 1275" (tilgjengelig i handelen fra Betz Laboratories, Inc.) eller "Reten 304" (i tilgjengelig i handelen fra Hercules, Inc.), hvilke begge antas å være polymere kationiske alifatiske amider som fås fra adipinsyre og dietentriamin. Der oppnås fortrinnsvis minst 80-90% retensjon av fluorholdig kopolymer ved tilsetning av retensjonsmidler i fast form i en mengde på 0,1-2% regnet på vekten av fibrer. Hjelpstoffer såsom farger, inhibitorer, antioksidasjonsmidler, limingsmidler, emulgatorer og lignende, kan tilsettes til den fluor-

holdige kopolymer om ønskelig.

Den fluorholdige kopolymer tilsettes til massen i mengder som er tilstrekkelig til å skaffe de olje- og vannavstøtende egenskaper som ønskes. Generelt er disse mengder 0,2-2% fluorholdig kopolymer regnet på vekten av fibrer. Av økonomiske grunner foretrekkes det å anvende en liten mengde fluorholdig kopolymer svarende til det som er nødvendig for oppnåelse av tilstrekkelig olje- og vannavstøtende egenskaper i det ferdige pappkartongprodukt. Etter tilsetning av den fluorholdige kopolymer blir massen behandlet ved vanlig papirfremstillingsteknologi.

Behandlet pappkartong kan også fremstilles ved påføring av de fluorholdige kopolymerer ifølge oppfinnelsen ved anvendelse av vannavtagningsmetoder, f.eks. en limpresse eller kalandrering. Om ønskelig kan intern og vannavtagningspåføring av de fluorholdige kopolymerer ifølge oppfinnelsen anvendes i rekkefølge.

Endel pappkartong fremstilt i henhold til oppfinnelsen oppnår maksimale vannavstøtende egenskaper etter eldning. (Se f.eks. den behandlede pappkartong ifølge eksempler 2, 46 og 48 nedenunder). Liten eller ingen eldning er nødvendig for mange andre fluorholdige kopolymerer som angitt i eksemplene nedenunder.

Behandlet pappkartong ifølge oppfinnelsen kan formes til beholdere (f.eks. brett) ved anvendelse av vanlige teknikker (f.eks. "Sprinter"-, "Kliclok"-, "Peerless"-metoder eller støpemassemeter). Fordi internt anvendte fluorholdige kopolymerer ifølge oppfinnelsen trenger ensartet gjennom kartongbanen, vil ikke aggressiv utstansing, bøyning eller bretteing av den behandlede pappkartong blottlegge ubehandlede fibrer og de olje- og vannavstøtende egenskaper av den behandlede pappkartong vil ikke i vesentlig grad forringes ved brettformingsoperasjonene. Videre, dersom et fuktetrinn anvendes under beholderformingen, vil den behandlede pappkartong ifølge oppfinnelsen ha et mer ensartet fuktighetsinnhold enn fuktede pappkartong/polyester-laminater, hvilket tillater at den behandlede pappkartong ifølge oppfinnelsen lettere kan dannes til beholdere uten at disse brister. I

motsetning til bruken av pappkartong/polyester-laminater er den behandlede pappkartong ifølge oppfinnelsen ikke tilbøyelig til å hefte ved de oppvarmede stålmatriser som anvendes ved pressforming for fremstilling av brett. Begge sider av den behandlede kartong ifølge oppfinnelsen tar lett imot trykksverte. I motsetning til dette er det vanskelig å utføre trykksoperasjoner på polyestersiden av pappkartong/polyester-laminater. Videre kan spill av behandlet pappkartong ifølge oppfinnelsen som er blitt til overs fra dannelsen av beholdere, slås opp til ny masse og anvendes pånytt i motsetning til spill fra fremstillingen av beholdere ved anvendelse av pappkartong/polyester-laminater.

De behandlede pappkartongbeholdere ifølge oppfinnelsen kan fylles med matvarer og lagres ved bruk av vanlige teknikker. Tilberedelse av mat i slike beholdere utføres også på vanlig måte, men de olje- og vannavstøtende egenskaper av pappkartongbeholderne ved høy temperatur ifølge oppfinnelsen tillater bruken av høye temperaturer (f.eks. 230°C), lange tilberedelsestider (f.eks. to timer eller mer) og tilberedelse av matvarer (f.eks. spinat) som lenge har vært tilbøyelige til å forårsake olje- eller flekkdannelse i de pappkartongbeholdere som hittil har vært anvendt.

De fluorholdige kopolymerer ifølge oppfinnelsen er også funnet å være nyttige for å gi tekstiler (f.eks. polyester-teppefibrer) bestandighet mot jord og olje- og vannavstøtende egenskaper. Fibrene (eller garnet) kan behandles som sådan eller i en aggregert form (f.eks. hespe- eller spunnet garn) med den fluorholdige kopolymer, eller den fremstilte tekstil (f.eks. artikler såsom teppe eller vevde stoffer) kan behandles med den fluorholdige kopolymer. Behandlingen kan utføres ved påføring av den fluorholdige kopolymer ved kjente teknikker som det er vanlig å anvende ved påføring av fluorholdige forbindelser til fibersubstrater. Behandlingen kan f.eks. utføres ved neddykking av det fiberholdige substrat i et bad som inneholder den fluorholdige kopolymer, fukting av substratet eller dusjing av dette med den fluorholdige kopolymer, ved anvendelse av skum, bestrykningsvalse

eller doseringspåføringer (f.eks. spinnefinishing) eller ved oppsuging (exhaustion) av kopolymeren på substratet i et fargebad. Om ønskelig kan den fluorholdige kopolymer påføres samtidig med hjelpestoffer, f.eks. antistatiske midler eller fibersmøremidler.

For påføring på tekstiler som avhenger av betydelig oppsuging av den fluorholdige kopolymer fra behandlingsmediet, vil konsentrasjonen av polymer i oppsugingsbadet generelt ligge i området 0,001-0,1 vektprosent. For påføringer som ikke innbefatter oppsuging, f.eks. dynking (padding), sprøyting etc., vil høyere konsentrasjoner være nødvendige. Mengden av fluorholdig kopolymer som avsettes på det behandlede tekstilmateriale uansett den spesielle påføringsmetode som anvendes, vil for at metoden skal fungere, være tilstrekkelig til å meddele den ønskede grad av olje- og vannavstøtende egenskaper, og denne mengde vil generelt være 0,02-3, fortrinnsvis 0,06-0,16 vektprosent, eller, uttrykt ved fluorinnholdet, 0,01-1,5, fortrinnsvis 0,03-0,08 vektprosent fluor.

De følgende eksempler er vist for å bidra til forståelse av den foreliggende oppfinnelse, og skal ikke anses å være begrensende.

Eksempel 1

Fremstilling av kopolymeremulsjon

De følgende ingredienser ble plassert i en 115 ml glassflaske med skrulokk i de mengder som er angitt i tabell I.

Glasskrukken og dens innhold ble for en kort tid underkastet redusert trykk for å fjerne oksygen. Glasskrukken ble deretter spylt med oksygenfritt nitrogen, forseglet, plassert i et vannbad som ble holdt på 72°C og tromlet i 16 timer. Et 95%'s utbytte av kopolymer ble oppnådd som en vandig emulsjon inneholdende ca. 30% faststoffer.

TABELL I

<u>Ingrediens</u>	<u>Mengde, g</u>
$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_2H_4OCOCH=CH_2$	21,0
$C_2H_5OC_2H_4OCOCH=CH_2$	5,4
$\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2CHCH_2OCOC(CH_3)=CH_2 \end{array}$	1,5
$CH_2=C(CH_3)COOC_2H_4N^+(CH_3)_3 Cl^-(a)$	1,2
n-oktantiol	0,06
$C_{18}H_{37}N^+(CH_3)(C_2H_4O)_xH(C_2H_4O)_yH Cl^-, x+y=15^{(b)}$	0,9
2,2'-azobis(isobutyramidin)dihydroklorid ^(c)	0,15
Avionisert vann	52,5
Aceton, reagenskvalitet	17,5

(a) "Sipomer Q-6-75", tilgjengelig i handelen fra Alcolac, Inc.

(b) "Ethoquad 18/25", tilgjengelig i handelen fra Armak Industrial Chemical Division of Akzona, Inc.

(c) "V50", tilgjengelig i handelen fra Crescent Chemical Co.

Eksempel 2

Fremstilling av pappkartong behandlet med fluorholdig kopolymer

En 390 grams blanding av bleket sulfat-tremasse inneholdende like deler "Alberta HiBrite" barvedmasse og "Marathon" løvvedmasse ble plassert i en 0,68 kg's "Voith" laboratoriemalehollender med 23 liter vann. Den resulterende blanding ble malt (refined) i 80 min for å gi en masse som hadde en Canadian Standard Freeness på 450-500, målt i henhold til TAPPI Standard nr. T227-05-58. Den malte tremassesuspensjon ble deretter fortynnet med like stort volum vann for dannelsen av en suspensjon inneholdende ca. 0,8 vektprosent faststoffer. Den fortynnede suspensjon ble omrørt med en elektrisk mikser, og 1250 ml av den omrørte blanding (inneholdende ca. 10 g malt fiber) ble fjernet og plassert i en to liters målesylinder. En 0,15 g's porsjon av kationisk polymert retensjonsmiddel ("Betz 1275", tilgjengelig i handelen fra Betz Laboratories Inc.) ble blandet med innholdet i målesylinderen. Deretter ble 0,12 g (0,04 g på en faststoffbasis) av kopoly-

meren ifølge eksempel 1 tilsatt til målsylindren, fulgt av blanding. Den resulterende fibersuspensjon ble helt opp i en form til fremstilling av håndlaget papir med dimensjoner 30,5 x 30,5 cm og med en 80 mesh netting av rustfritt stål (tilgjengelig i handelen fra Williams Apparatus Co.) og inneholdende 10 liter vann. Den perforerte omrører ble beveget opp og ned tre ganger for å blande fibersuspensjonen og vannet og formen ble tappet for vann. Nettingen, det våte håndlagde ark og to vannoppsugende ark ble presset ved anvendelse av en håndrulle. Nettingen ble fjernet fra arket, to oppsugende ark ble plassert på hve side av papirarket, og den resulterende sammenbygning ble klemt i en hydraulisk presse ved et trykk på 6,9 MPa. Det pressede håndlagde ark ble tørket i et tørkeapparat med dimensjoner 46 x 51 cm (tilgjengelig i handelen fra Williams Apparatus Co.) som var blitt innstilt på en opprinnelig temperatur på 150°C. Etter innføring av det pressede håndlagde ark ble temperaturen av metalltørkeplaten redusert til ca. 100°C. Det håndlagde ark ble fjernet etter at platetemperaturen igjen nådde 120°C. Et lignende fremstilt og tørket håndlaget ark ble skåret i to. En halvpart ble eldnet ved oppvarming i en ovn med kunstig luftsirkulasjon (tilgjengelig i handelen fra Despatch Oven Co.) ved 120°C i 15 min, og der annen halvdel ble eldnet ved ekvilibrerings ved 22°C, 50% relativ fuktighet i 5 dager. Deretter ble hver av de ovenfor beskrevne håndlagde prøver skåret til kvadrater på 12,7 x 12,7 cm. De kvadratiske ark ble foldet til kvadratiske brett, hver med 2,5 cm dype sidevegger og en grunnflate på 7,7 x 7,7 cm.

De behandlede håndlagde arkprøver ble bedømt for oljeavstøtende egenskaper ved at to av hver av brettene ble fylt med maisolje ("Mazola", tilgjengelig i handelen fra Best Foods avdeling av CPC International, Inc.) og plassering av de fylte brett (og tilstrekkelig andre fylte forsøksbrett for å bringe det samlede antall fylte forsøksbrett til 20) på en enkelt ovnsrist i en til 204°C forvarmet elektrisk ovn i 30 min. Slike temperaturer og tider overstiger dem som generelt anvendes for å bedømme eksisterende pappkartong behandlet med fluorholdig oligomer. De oppvarmede brett ble fjernet, tømt og inispisert på de ytre overflater av sidene,

grunnflaten og hjørnefoldene for flekkdannelse. De oljeavstøtende egenskaper av de behandlede håndformede ark ble bedømt visuelt i henhold til følgende skala:

- 0 = flekkdannelse etter fylling av brett og før oppvarming av brett
- 1 = meget sterk flekkdannelse (av sider, bunn og folder)
- 2 = sterk flekkdannelse (hovedsakelig av bunn og folder)
- 3 = moderat flekkdannelse (hovedsakelig av folder)
- 4 = flekkdannelse av folder kun
- 5 = ingen flekkdannelse.

De behandlede håndlagde ark ble bedømt for vannavstøtende egenskaper ved fylling av to av hver av de behandlede brett med 1% vandig natriumkloridoppløsning og plassering av brettene (og tilstrekkelig andre fylte forsøksbrett for å bringe det samlede antall fylte forsøksbrett til 20) i en 204°C elektrisk ovn i 30 min. Brettene ble fjernet og tømt og bedømt for flekkdannelse ved anvendelse av de ovenfor angitte kriterier.

Tabell II angir de olje- og vannavstøtende egenskaper slik de ble bedømt for hver av de ovenfor beskrevne håndlagde prøver.

Kopolymeren ifølge eksempel 1 ble anvendt til å preparere ytterligere håndlagde ark med dimensjoner 30,5 cm x 30,5 cm x 0,58 mm, inneholdende ca. 30 g malt behandlet fiber. De håndlagde ark ble eldnet i en ovn med kunstig luftsirkulasjon ved 120°C i 30 min og dannet til brett som beskrevet ovenfor. En rekke forskjellige i handelen tilgjengelige frosne matvarer inneholdende olje eller vandige fluider, ble plassert i brettene. To matvarer ble tint, varmet opp, plassert i

TABELL II

<u>Håndlaget prøve</u>	<u>Bedømmelse av avstøtningsegenskaper</u>	
	<u>Mais-olje</u>	<u>Vandig NaCl</u>
ikke eldnet	4,5	1
eldnet ved 120° i 15 min	4,5	4,5
eldnet ved 22°C, 50% relativ fuktighet i 5 dager	4,5	4,5

brettene mens de var varme og frosset pånytt. Brettene fylt med mat ble varmet opp i en vanlig ovn eller i en mikrobølge-ovn, og brettene ble bedømt for flekkdannelse ved bruk av de ovenfor beskrevne kriterier. I tabell III er der angitt typen matvare, brettfyllingsmetode, betingelser ved fremstilling av varm mat og bedømmelse av de avstøtende egenskaper som ble oppnådd.

Dette eksempel viser at de fluorholdige kopolymerer ifølge oppfinnelsen skaffer utmerkede olje- og vannavstøtende egenskaper på pappkartong under både laboratorie- og faktiske matvaretilberedelses-betingelser.

Eksempel 3-32

Ved anvendelse av fremgangsmåtene ifølge eksempel 1 og 2 ble der fremstilt en rekke fluorholdige kopolymerer som ble oppsuget på cellulosefibrer, fremstilt til pappkartong og bedømt. Noen av de behandlede pappkartongprøver ble eldnet ved 22°C og 50% relativ fuktighet i flere dager eller ved 120° i en ovn med kunstig luftsirkulasjon i flere minutter. I tabell IV er der angitt ingrediensene i kopolymersatsen og mengden i gram av hver ingrediens i hvert eksempel. I tabell V er den prosentvise ladning av kopolymerfaststoffer på fiber, mengden og typen retensjonsmiddel, eldningstiden og bedømmelse av olje- og vannavstøtende egenskaper for pappkartong behandlet med kopolymerene ifølge tabell IV, angitt.

Disse eksempler viser bruken av de forskjellige typer og mengder av monomerene med formel I, IIa, III og IV for fremstilling av fluorholdige kopolymerer ifølge oppfinnelsen. Videre er bruken av vinylidenklorid og forskjellige emulgatorer vist i disse eksempler.

I eksempel 8 ble et forsøk ifølge eksempel 1 og 2 utført om igjen. Når pappkartong behandlet med kopolymeren ifølge eksempel 8 ble eldnet ved 22°C og 50% relativ fuktighet i 2 timer før bedømmelse, ble den vannavstøtende egenskap bedømt til 1. Når pappkartong behandlet med kopolymeren ifølge eksempel 8 blir eldnet ved 22°C og 50% relativ fuktighet i 5 dager før bedømmelse, ble den vannavstøtende egenskap bedømt til 4, hvilket indikerer at eldning av den behandlede pappkartong skaffer forbedret vannavstøtning.

TABELL III

Mat	Brett- fyllingsmetode ¹⁾	Matlagingsbetingelser		Bedømmelse av avstøtnings- egenskaper
		Ovn ²⁾	Temp. Tid	
Chili ³⁾	H	C	200°C 30 min.	5
Chili ³⁾	H	M	" ⁸⁾ 7,25 min	5
Kjøttstuing ⁴⁾	H	C	" 30 min	5
Kjøttstuing ⁴⁾	H	M	" ⁹⁾ 9,25 min	5
Fisk ⁵⁾ og franske poteter ⁶⁾	F	C	" 30 min	5
Fisk ⁵⁾ og franske poteter ⁶⁾	F	M	" 7,25 min	5
Pannekaker og pølser ⁷⁾	F	C	" 30 min	5
Pannekaker og pølser ⁷⁾	F	M	" ¹⁰⁾ 5 min.	5

1 H = tint, oppvarmet, plassert i brett mens varmt og frosset pånytt.
F = plassert i brett mens frossen.

C = vanlig ovn ("Kenmore modell 911.9337910 elektrisk komfyr, tilgjengelig i handelen fra Sears, Roebuck and Co.).

M = mikrobølgeovn ("Kenmore" modell 747.9957910 1,5 kW mikrobølgeovn tilgjengelig i handelen fra Sears, Roebuck and Co.)

3 "Hormel" chili og bønner, tilgjengelig i handelen fra Geo. A. Hormel & Co.

4 "Banquet Buffet Supper", tilgjengelig i handelen fra Banquet Food Corp.

5 "Corton's of Gloucester", tilgjengelig i handelen fra General Mills, Inc.

6 "Ore-Ida", tilgjengelig i handelen fra Ore-Ida Foods, Inc.

7 "Swanson", tilgjengelig i handelen fra Campbell Soup Co.

8 5 min ved en innstilling på "3" (avfrosting) og 2,25 min ved "10" (høy) innstilling.

9 5 min ved "3"-innstilling og 4,25 min ved "10"-innstilling.

10 5 min ved "10"-innstilling.

TABELL IV

Ingredienser	Eksempel nr. og mengde i gram														
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
i kopolymerisatsen															
$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)_2C_4H_9COCH=CH_2$	21,9	21,9	21,9	21,9	21,8	21	67	4,44	21,9	19,5	5				
$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)_2C_4H_9COCH=CH_2$												21			
$C_8F_{17}SO_2N(C_4H_9)_2C_4H_9COCH=CH_2$													21		
$CH_3COCH=CH_2$	1,8														
$C_2H_5COCH=CH_2$		1,8													
$C_4H_9COCH=CH_2$			1,8												
$C_7H_{15}COCH=CH_2$				1,8											
$C_{14}H_{29}COCH=CH_2$					1,65										
$C_2H_5OC_4H_9COCH=CH_2$						5,4	23,6	1,1	1,8	2,5	0,56	2,7	2,7		
$\begin{matrix} O \\ \diagup \end{matrix} CH_2CHCH_2OCOC(CH_3)=CH_2$	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	3,9	0,31	1,5	1,7	0,31	1,7	1,7		
$CH_2=C(CH_3)COOC_2H_4N^+(CH_3)_3Cl^-$	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	1,2	2,5	0,19	0,6	0,9	0,19	0,7	0,7		
$CH_2=CCl_2$	4,2	4,2	4,2	4,2	3,6				4,2	5,4		3	3		
$N_2[C(CH_3)_2C(NH_2)=NH \cdot HCl]_2$	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,5	0,03	0,15	0,15	0,03	0,15	0,15		
$C_{18}H_{37}N^+(CH_3)_2(C_2H_5O)_4H^-$	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	3,0	0,19	0,9	0,9	0,19	0,9	0,9		
$(C_2H_5O)_4H^-$	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,2	0,01	0,06	0,06	0,01	0,06	0,06		
$n-C_8H_{17}SH$	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5	225	14	52,5	52,5	14	52,5	52,5		
Vann	17,5	17,5	52,5	17,5	17,5	17,5	75	4,7	17,5	17,5	4,7	17,5	17,5		
Aceton															

TABELL IV (forts.)

[illegible]

TABELL V

	Eksempel nr.														
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
Kopolymer på fiber, %	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Retensjonsmiddel, % på fiber															
(a) Polymert kationisk alifatisk amid	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Eldning															
Dager ved 22°C, 50% rel. fukt.	5	3	5	5	5	7	6	16	5	3	16	7	7		
Minutter ved 120°C														15	
Bedømmelse av avstøtningsegenskaper															
Maisolje	4,3	4	4,5	4,5	3	4,5	4,6	5	4,5	2	5	4	1		
Vandig NaCl	4,5	4,6	4,8	4,6	4,8	4,8	4,1	4,9	4,8	4,4	4,4	4	4		

(a) "Betz 1275", tilgjengelig i handelen fra Betz Laboratories, Inc.

TABELL V (Forts.)

	Eksempel nr.									
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
<u>Kopolymer på fiber, %</u>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4
<u>Retensjonsmiddel, % på fiber</u>										
(a) Polymert kationisk alifatisk amid	2,0	2,0	2,0	2,0		1,5	1,5		1,5	
(b) Polymert kationisk alifatisk amid					1,5			1,5		1,5
<u>Eldning</u>										
Dager ved 22°C, 50% rel. fukt.	16	16	16	7	4	1	3	4		26
Minutter ved 120°C								15		
<u>Bedømmelse av avstøtningsegenskaper</u>										
Maisolje	5	5	4,5	4,7	4,3	3	4	3,5	2,5	4
Vandig NaCl	4,9	4,7	4,8	4,8	4,3	2	3,5	4	4	4,8

(a) "Betz 1275"

(b) "Reten 304", tilgjengelig i handelen fra Hercules, Inc.

Tabell V (forts.)

	Eksempel nr.						
	26	27	28	29	30	31	32
<u>Kopolymer på fiber, %</u>	0,4	0,7	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5
<u>Retensjonsmiddel, % på fiber</u>							
(a) Polymert kationisk alifatisk amid	2,0	2,0			2,0	1,5	1,5
(b) Polymert kationisk alifatisk amid			1,5	1,5			
<u>Eldning</u>							
Dager ved 22°C, 50% rel. fukt.	4	5	4	4	7	1	5
Minutter ved 120°C							
<u>Bedømmelse av avstøtningsegenskaper</u>							
Maisolje	3,9	4,3	4	4,3	4,7	3,5	4
Vandig NaCl	4,6	4,9	4,7	4,5	4,8	4,5	5

(a) "Betz 1275"
(b) "Reten 304"

TABELL VI (forts.).)

Ingredienser i kopolymerisatsen	Eksempel nr. og mengde i gram									
	41	42	43	44	45	46	47	48	49	
$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_2H_4OCOCH=CH_2$	21	21	21	21	21	21	21	21	21	
$CH_3CH(CH_2Cl)OCOCH=CH_2$	4									
$CH_3CHClCH_2OCOCH=CH_2$	1,4									
$ClC_2H_4OCOCH=CH_2$		5,4								
$ClC_3H_6OCOCH=CH_2$			5,4							
$ClC_4H_8OCOCH=CH_2$				5,4						
$CH_3OCH_2CH(CH_2Cl)OC(O)CH_2OCOCH=CH_2$					5,4					
$CH_3CH(CH_2Cl)OC(O)CH_2OCOCH=CH_2$						4				
$CH_3CHClCH_2OC(O)CH_2OCOCH=CH_2$						1,4				
$ClC_2H_4OCH_2CH(CH_3)OCOCH=CH_2$							3,2			
$ClC_2H_4OCH(CH_3)CH_2OCOCH=CH_2$							2,2			
$ClC_2H_4OC_2H_4OCOCH=CH_2$								5,4		
$C_2H_5OCH_2CH(CH_2Cl)OCOCH=CH_2$									5,4	
$\begin{array}{c} O \\ \diagup \diagdown \\ CH_2CHCH_2OCOC(CH_3)=CH_2 \end{array}$	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	
$CH_2=C(CH_3)COOC_2H_4N^+(CH_3)_3Cl^-$	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	
$N_2[C(CH_3)_2C(NH_2)=NH \cdot HCl]_2$	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	
$C_{18}H_{37}N^+(CH_3)(C_2H_4O)_xH(C_2H_4O)_yHCl^-$, $x+y=15$	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	
$n-C_8H_{17}SH$	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	
Vann	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5	
Aceton	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	

TABELL VII

Kopolymer på fiber, %	Eksempel nr.																
	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49
Retensjonsmiddel, % på fiber	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
(a) Polymert kationisk alifatisk amid	2,0	1,5	1,5	2,0	2,0	1,5	2,0	2,0	1,5	1,5	2,0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Bedømmelse av avstøtningsegenskaper																	
Maisolje etter eldning	4,8	4,3	4,1	4,3	1	3,5	5	3,5	3,5	2	4	2,5	4,8	3	1	2	4,5
Vandig NaCl før eldning	4,5	4,5	4,3	4,5	4	4,8	4,3	4,8	4,2	3,4	4,8	4,2	3,5	2	1,5	1	4
Vandig NaCl etter eldning	5	4,8	4,9	5	4,5	5	5	4,8	4,8	4,7	5	5	5	5	4,8	4,8	5
(a) "Betz 1275", tilgjengelig i handelen fra Betz Laboratories, Inc.																	

Eksempel 33-49

Ved bruk av fremgangsmåtene ifølge eksempel 1 og 2 ble der fremstilt flere fluorholdige kopolymerer som ble opptatt på cellulosefiber fremstilt til pappkartong og bedømt både uten eldning og med eldning ved 120°C i en ovn med kunstig luftsirkulasjon i 15 min. I tabell VI er der angitt ingrediensene i kopolymersatsen og mengden i gram for hver ingrediens for hvert eksempel. Tabell VII viser den prosentvise ladning av kopolymerfaststoffer på fiber, mengden og typen retensjonsmiddel, og de olje- og vannavstøtende egenskaper for pappkartong behandlet med kopolymerene ifølge tabell VI er angitt.

Disse eksempler viser bruken av forskjellige monomerer med formel IIb til fremstilling av fluorholdige kopolymerer ifølge oppfinnelsen.

Eksempel 50

Kopolymeren ifølge eksempel 49 ble brukt til fremstilling av ytterligere håndlagde ark med dimensjoner 30,5 cm x 30,5 cm x 0,58 mm, inneholdende ca. 30 g malt behandlet fiber. De håndlagde ark var ikke eldnet og ble dannet til brett som beskrevet i eksempel 2. Forskjellige i handelen tilgjengelige hermetiske eller frosne matvarer inneholdende olje- eller vannholdige fluider, ble anbragt i brettene. De med mat fylte brett ble varmet opp i en vanlig ovn, og brettene ble deretter bedømt for flekkdannelse ved bruk av de ovenfor beskrevne kriterier. Tabell VIII angir typen mat, tilberedelsesforhold og bedømmelse av avstøtningsegenskapene.

Dette eksempel viser at de fluorholdige kopolymerer ifølge oppfinnelsen skaffer utmerkede olje- og vannavstøtende egenskaper på pappkartong både under laboratorie- og faktiske forhold for tilberedelse av matvarer.

Eksempel 51

Fluorholdige kopolymerer ble fremstilt i en serie på fem forsøk som ble merket "A", "B", "C", "D" og "E". I tabell IX er der angitt ingrediensnummerne, ingredienser i kopolymersatsen og mengden av hver ingrediens (i gram) som ble anvendt i hvert av forsøkene A-E.

TABELL VIII

Matvare ¹⁾	Tilberedelsesbetingelser ²⁾		Bedømmelse av avstøtnings- egenskaper
	Temp, °C	Tid, min	
Spinat ³⁾	204	30	4
Spinat ⁴⁾	204	30	2
Grønne bønner ⁵⁾	204	30	4,5
Grønne bønner ⁶⁾	204	30	5
Kjøttsaus ⁷⁾	204	30	5
Lasagna ⁸⁾	190	30	4,8
Stekt kylling ⁸⁾	190	30	5
Pudding ⁸⁾	190	30	5

- 1 Frossen mat ble tint før anbragt i brett.
- 2 Tilberedt i en vanlig ovn ("Kenmore" modell 911.9337910 elektrisk komfyr, tilgjengelig i handelen fra Sears, Roebuck and Co.) ved den angitte temperatur og tid.
- 3 "Libby's" hermetisk spinat, tilgjengelig i handelen fra Libby McNeil & Libby, Inc.
- 4 "Bird's Eye" frossen hakket spinat, tilgjengelig i handelen fra Bird's Eye Co.
- 5 "Green Giant" hermetiske oppskårne grønne bønner, tilgjengelig i handelen fra Pillsbury Co.
- 6 "Green Giant" frosne oppskårne grønne bønner i smørsaus, tilgjengelig i handelen fra Pillsbury Co.
- 7 "Franco-American" hermetisk kjøttsaus, tilgjengelig i handelen fra Campbell Soup Co.
- 8 "Swanson", tilgjengelig i handelen fra Campbell Soup Co.

I forsøk A ble ingrediensene nr. 1-4, 6-8 og 724 g vann forhomogenisert ved anvendelse av to passasjer gjennom en "Manton-Gaulin" Homogenizer som ble drevet ved 70°C og 17,2 MPa. Den resulterende forhomogeniserte blanding ble satt til en 1 liters trehalset reaksjonskolbe med rund bunn, utstyrt med en kondensator, termometer og mekanisk røreapparat. Ingrediens nr. 5 ble satt til 40 g vann, og den resulterende blanding ble satt til reaksjonskolben. Innholdet i kolben ble omrørt i fire timer ved 80°C, avkjølt og filtrert for

TABELL IX

Ingre- diens nr.	Ingredienser i kopolymersatsen	Forsøk, mengde i gram				
		A	B	C	D	E
1	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$	277	277	218	327	257
2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ O	70,5	70,5	55	83	65
3	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	22,5	22,5	18	27	21
4	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$	16	16	12,4	18,6	14,6
5	$\text{N}_2[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}\cdot\text{HCl}]_2$	1,3	1,3	1,5	1,5	0,12
6	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H}-$ $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y\text{H Cl}^-$, $x+y=15$	12	12	9,3	14	11
7	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$	1,1	1,1	0,86	1,32	1,03
8	Vann	764	764	689	1009	794
9	Aceton	89,5	89,5			

fjerning av en liten mengde fast biprodukt. Filtratet ble merket kopolymeremulsjon "A".

I forsøk B ble fremgangsmåten ifølge forsøk A gjentatt, men blandingen av ingrediens nr. 5 i vann ble plassert i reaksjonskolben først, innholdet i reaksjonskolben ble omrørt ved 80°C, og den forhomogeniserte blanding av de resterende ingredienser ble holdt på 70°C og tilsatt gradvis til reaksjonskolben i løpet av en 50 minutters periode. Reaksjonsblanding ble omrørt i fire timer ved 80°C, avkjølt og filtrert som i forsøk A og ga kopolymeremulsjon "B".

I forsøk C ble fremgangsmåten ifølge forsøk B fulgt, men en porsjon på 613 g vann ble anvendt i den forhomogeniserte blanding, ingrediens nr. 4 ble ekskludert derfra, og homogeniseringsapparatet ble drevet ved 51,7 MPa. Ingrediens nr. 4 ble oppløst i 36 g vann og satt til reaksjonskolben som en separat tilsetningsstrøm under tilsetningen av den forhomogeniserte blanding. Det oppsamlede filtrat ble merket kopolymeremulsjon "C".

I forsøk D ble ingrediensene nummer 1-3, 6-8 og 920 g vann varmet opp til 70°C. Ingrediens nr. 4 ble satt til den oppvarmede blanding, og den resulterende blanding ble for-

homogenisert ved anvendelse av en passasje gjennom homogeniseringsapparatet ved 70°C og 51,7 MPa. Ingrediens nr. 5 og 89 g vann ble tilsatt til reaksjonskolben og varmet opp til 80°C. Flere hundre gram forhomogenisert blanding ble tatt ut av homogeniseringsapparatet og dumpet. En porsjon på 934 g av den forhomogeniserte blanding ble tatt ut fra homogeniseringsapparatet og satt til reaksjonskolben i løpet av en 15 minutters periode, og resten av den forhomogeniserte blanding ble dumpet. Reaksjonsblandingen ble omrørt i fire timer ved 80°C, avkjølt og filtrert som i forsøk A-C, idet den ga kopolymeremulsjon "D".

I forsøk E ble fremgangsmåten ifølge forsøk D fulgt, men en 724 g porsjon vann ble satt til homogeniseringsapparatet, ingrediens nr. 5 og 70 g vann ble satt til reaksjonskolben, og hele den forhomogeniserte blanding ble satt til reaksjonskolben. Det oppsamlede filtrat ble merket kopolymeremulsjon "E" og ble funnet å være mer stabilt (som målt ved bruk av en sentrifuge) enn kopolymeremulsjon "D".

Kopolymeremulsjonene ifølge forsøk A-E ble opptatt på cellulosefiber, fremstilt til pappkartong og bedømt som ifølge eksempel 2. I tabell X er der angitt den prosentvise ladning av kopolymerfaststoffer på fiber, mengden og typen retensjonsmiddel, eldningstiden og bedømmelsen av olje- og vannavstøtende egenskaper (gjennomsnitt av to prøver) for pappkartong behandlet med kopolymerene ifølge forsøk A-E. Bedømmelse (Kit-rating) for oljeavstøtende egenskaper ble utført i henhold til TAPPI Useful Method 557.

Eksempel 52

For å bedømme nytten av en fluorholdig kopolymer ifølge oppfinnelsen som en tekstilbehandling, ble et lett knyttet stoff av underlagsfritt polyesterstapelteppegarn (12 denier pr. filament) behandlet med et dynkebad inneholdende 0,68 vektprosent av den fluorholdige kopolymer ifølge eksempel 33, forsøk C, for å skaffe 0,21% faststoffer på fiber. Det behandlede stoff ble tørket i 15 min ved 160°C, dispergeringsfarget ved anvendelse av en "Launder-Ometer" laboratoriefargemaskin (Modell LEF, tilgjengelig i handelen fra Atlas

TABELL X

	Forsøk				
	A	B	C	D	E
<u>Kopolymer på fiber, %</u>	0,5	0,5	0,45	0,45	0,45
<u>Retensjonsmiddel, % på fiber</u>					
Polymert kationisk alifatisk amid ^(a)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
<u>Eldning</u>					
Dager ved 22°C, 50% rel.fukt.	1	1	1	1	1
<u>Bedømmelse av avstøtningsegenskaper</u>					
Maisolje	4,8	5	4,8	5	5
Vandig NaCl	2,5	3	5	4,8	4,8
Kit	6,5	6,5	6	6,2	6,5
(a) "Betz 1275"					

Electric Devices Company) og tørket i 10 min ved 130°C. Det behandlede tøy ble funnet å ha en oljeavstøtningsgrad på 4, som målt ved bruk av AATCC Standard Test 118-1978 (modifisert ved at man ventet i 10 sek istedenfor 30 sek før den oljeavstøtende egenskap ble målt). Det behandlede stoffs avstøtningsgrad med hensyn til vannflekker ble målt ved bruk av en vann/isopropylalkohol-test. I en slik test blir avstøtningsegenskaper overfor vandige flekker uttrykt ved "VANN/IPA"-bedømmelsen av det behandlede tøy. Behandlede tøy som gjennomtrenges av eller bare er motstandsdyktige overfor en 100%'s vann/0%'s isopropylalkohol-blanding som er den minst penetrerende av forsøksblandingene, bedømmes til 100/0, mens behandlede tøy som er motstandsdyktige overfor en 0%'s vann/100%'s isopropylalkohol-blanding, den mest penetrerende av forsøksblandingene, bedømmes til 0/100. Andre mellomliggende verdier bestemmes ved bruk av andre vann/isopropylalkohol-blandinger hvor de prosentvise mengder av vann og isopropylalkohol hver er multipler av 10. VANN/IPA-karakteren svarer til den mest gjennomtrengende blanding som ikke

gjennomtrenger eller vater stoffet etter 10 sek's berøring. Generelt er det ønskelig med en VANN/IPA-karakter på $<50/>50$. Det behandlede stoff ifølge eksempelet hadde en VANN/IPA-karakter på 40/60.

Det behandlede stoffs motstand mot tap av ytelse under fargingen ble bedømt ved å måle fluorinnholdet av det behandlede stoff før og etter farging. Det behandlede stoff hadde 605 ppm fluor før farging og 601 ppm fluor etter farging, hvilket viser at nesten 100% av den fluorholdige kopolymer ble holdt tilbake på stoffet etter farging.

De ovenfor angitte fremgangsmåter ble gjentatt ved bruk av et dynkebad inneholdende 0,74 vektprosent av den fluorholdige kopolymer ifølge eksempel 49 for å skaffe 0,22% faststoffer på fibrene. Det behandlede stoff ble funnet å ha en oljeavstøtningsgrad på 3, en VANN/IPA-grad på 40/60, 756 ppm fluor før farging og 743 ppm fluor etter farging.

Sammenligningseksempler 1-11.

Ved bruk av fremgangsmåtene ifølge eksempel 1 og 2 ble en rekke fluorholdige kopolymerer fremstilt, opptatt på cellulosefiber, fremstilt til pappkartong og bedømt. Noen av de behandlede pappkartongprøver ble eldnet ved 22°C og 50% relativ fuktighet i flere dager eller ved 120°C i en ovn med kunstig luftsirkulasjon i flere minutter. Tabell XI angir ingrediensene i kopolymersatsen og mengden i gram av hver ingrediens for hvert sammenligningseksempel. Tabell XII angir den prosentvise ladning av kopolymerfaststoffer på fiber, mengden og typen av retensjonsmiddel, eldningstiden og olje- og vannavstøtningsgrader for pappkartong behandlet med kopolymerene ifølge tabell XI.

Disse sammenligningseksempler viser at pappkartong behandlet med kopolymerer som fås fra fluoralifatiske metakrylater, har dårligere olje- og/eller vannavstøtende egenskaper enn pappkartong behandlet med kopolymerer som fås fra fluoralifatiske akrylater (sammenlign f.eks. sammenligningseksempel 1 med eksempel 11 og 12 og sammenligningseksempel 2 med eksempel 19). Når n er lik null i monomeren i formel IIa, gav bruken av for stor R^{1a} -radikal dårlige oljeavstøtende egenskaper på behandlet pappkartong (se sammenligningseksempler

TABELL XI

Sammenligningseksempel nr. og mengde i gram

Ingredienser i kopolymersatsen	1	2	3	4	5	6
$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2$	21					
$C_8F_{17}C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2$		21				
$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_2H_4OCOCH=CH_2$			21,9	21,6	21,9	21
$C_2H_5OC_2H_4OCOCH=CH_2$	2,7	5,4				1,8
$C_{18}H_{37}OCOCH=CH_2$			1,8			
$C_{18}H_{37}OCOC(CH_3)=CH_2$				1,8		
$HO(CH_2)_4OCOCH=CH_2$					1,8	
$HOCH_2NHCOCH=CH_2$						0,9
$\begin{array}{c} O \\ \diagup \\ CH_2CHCH_2OCOC(CH_3)=CH_2 \end{array}$	1,7	1,5	1,5	1,5	1,5	
$CH_2=C(CH_3)COOC_2H_4N^+(CH_3)_3Cl^-$	0,7	1,2	0,6	0,6	0,6	0,6
$CH_2=CCl_2$	3		4,2	3,6	4,2	5,4
$N_2[C(CH_3)_2C(NH_2)=NH \cdot HCl]_2$	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
$C_{18}H_{37}N^+(CH_3)(C_2H_4O)_xH(C_2H_4O)_yCl^-$, $x+y=15$	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
$n-C_8H_{17}SH$	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Vann	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5
Aceton	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5

TABELL XI (forts.)

Ingredienser i kopolymersatsen	Sammenligningseksempel nr. og mengde i gram					
	7	8	9	10	11	
$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2$	22,5	21,7	22,5	21	21	
$C_2H_5OC_2H_4OCOCH=CH_2$	2,1	1,95	2,1	5,4	5,4	
$\begin{array}{c} O \\ \diagup \\ CH_2CHCH_2OCOC(CH_3)=CH_2 \end{array}$		0,3	0,9	1,5	1,5	
$CH_2=C(CH_3)COOC_2H_4N^+(CH_3)_3 Cl^-$	0,6	0,9		1,2	1,2	
$CH_2=CCl_2$	3,9	5,2	3,6			
$N_2[C(CH_3)_2C(NH_2)=NH \cdot HCl]_2$	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	
$C_{18}H_{37}N^+(CH_3)(C_2H_4O)_xH(C_2H_4O)_yCl^-$, $x+y=15$	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	
$n-C_8H_{17}SH$	0,06	0,06	0,06		0,3	
Vann	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5	
Aceton	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	

Tabell XII

	Sammenligningseksempel nr.					
	1	2	3	4	5	6
Kopolymer på fiber, %	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5	0,5
Retensjonsmiddel, % på fiber						
(a) Polymert kationisk alifatisk amid	2,0	1,5	2,0	2,0	2,0	1,5
Eldning						
Dager ved 22°C, 50% rel. fukt.	7		5	3	5	3
Minutter ved 120°C		15				
Bedømmelse av avstøtningsegenskaper						
Maisolje	0	1	1	1,5	1,3	4,5
Vandig NaCl	0	4,8	4,5	5	1,7	1

(a) "Betz 1275"

160661

Tabell XII (forts.)

	Sammenligningseksempel nr.				
	7	8	9	10	11
<u>Kopolymer på fiber, %</u>	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
<u>Retensjonsmiddel, % på fiber</u>					
(a) Polymert kationisk alifatisk amid	2,5	2,0	1,5	1,5	1,5
<u>Eldning</u>					
Dager ved 22°C, 50% rel. fukt.	2	5	1		
Minutter ved 120°C				15	15
					40
<u>Bedømmelse av avstøtningsegenskaper</u>					
Maisolje	4,3	4	1	0	0
Vandig NaCl	1	1	2,3	0	0

(a) "Betz 1275"

3 og 4). Bruken av hydroksylholdige monomerer resulterte i dannelsen av kopolymerer med dårlig vannavstøtningsegenskaper (og noen ganger dårlige oljeavstøtningsegenskaper) på behandlet papp (se sammenligningseksempler 5 og 6). Når monomeren ifølge formel III ble sløyfet, gav den resulterende kopolymer dårlige vannavstøtningsegenskaper på behandlet pappkartong (se sammenligningseksempel 7). Dersom en kopolymer var utledet fra en monomer med formelen IIa og bare 1 vektprosent av monomeren med formel III, hadde pappkartong behandlet med dette en dårlig vannavstøtende egenskap (se sammenligningseksempel 8). Når en kopolymer var fremstilt uten monomeren ifølge formel IV, hadde pappkartong som var behandlet med denne, dårlige oljeavstøtningsegenskaper (se sammenligningseksempel 9). Dersom der ikke ble anvendt noe kjedeoverføringsmiddel eller dersom en stor mengde kjedeoverføringsmiddel ble anvendt, hadde den resulterende kopolymer henholdsvis for høy eller for lav molekylvekt, og pappkartong behandlet med denne hadde ingen olje- eller vannavstøtende egenskaper (se sammenligningseksempler 10 og 11).

• P a t e n t k r a v

1. Fluorholdige kopolymerer som er nyttige for å meddele olje- og vannavstøtende egenskaper til cellulosematerialer ved tilberedelse av varm mat, eller olje- og vannavstøtende egenskaper til tekstilfibrer, k a r a k t e r i s e r t v e d at kopolymeren omfatter (regnet på vekt):

(a) 60-80% av i polymerkjeden repeterende enheter som fås fra fluorakrylat-monomer med formelen

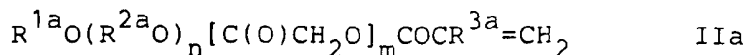


I

hvor R_f er en fluoralifatisk radikalholdig gruppe med 3 - 20 karbonatomer, Q er en flerverdig organisk forbindelsesgruppe og p er 1 eller 2;

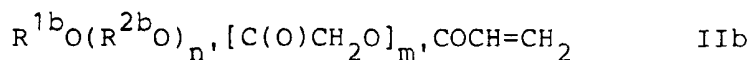
(b) 1-30% av i polymerkjeden repeterende enheter som fås fra

(i) alkyl- eller alkoksyalkylakrylat- eller -metakrylatmonomer med formelen:



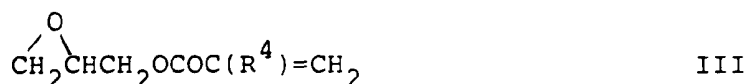
hvor R^{1a} er en alkyl- eller cykloalkylgruppe med 1-20 karbonatomer, R^{2a} er en alkylengruppe med 1-6 karbonatomer, hver R^{2a} -gruppe kan være den samme eller forskjellig fra andre R^{2a} -grupper, n er 0-10 med det forbehold at når n er lik null, så er R^{1a} en alkyl- eller cykloalkylgruppe med 1-16 karbonatomer, m er null eller 1, og R^{3a} er H eller metyl, eller

(ii) halogenert alkyl- eller alkoksyalkylakrylatmonomer med formelen:



hvor R^{1b} er en alkyl-, cykloalkyl-, haloalkyl- eller halo-cykloalkylgruppe med 1-20 karbonatomer, R^{2b} er en alkyl- eller haloalkylengruppe med 1-6 karbonatomer, hver R^{2b} -gruppe kan være den samme eller forskjellig fra andre R^{2b} -grupper, i det minste én R^{1b} - eller R^{2b} -gruppe inneholder et halogenatom, n' er 0-10 med det forbehold at når n' er null, så er R^{1b} en haloalkyl- eller halocykloalkylgruppe med 1-16 karbonatomer, og m' er null eller 1;

(c) 2-15% (når den nevnte kopolymer omfatterⁱ polymerkjeden repeterende enheter som fås fra den nevnte monomer med formel IIa), eller 1-15% (når kopolymeren omfatter i polymerkjeden repeterende enheter som fås fra monomeren med formel IIb) av i polymerkjeden repeterende enheter som fås fra monomer med formelen:



hvor R^4 er H eller metyl;

(d) 1-6% av i polymerkjeden repeterende enheter som fås fra kationisk monomer med formelen:



hvor R^5 er H eller metyl, Z er en toverdig elektronuttrekkende

gruppe som aktiverer friradikalpolymerisasjon, Y^+ er en enverdig kationogen gruppe, og X^- er et vannoppløselighetsfremmende anion, og

(e) 0-20% av i polymerkjeden repeterende enheter som fås fra vinylidenklorid med det forbehold at mengden av karbonbundet fluor i de nevnte kopolymerer er minst 15 vektprosent.

2. Fluorholdige kopolymerer som angitt i krav 1, karakterisert ved at Q er $-CH_2-$, $-C_2H_4-$ eller $-SO_2N(R^6)C_2H_4-$, hvor R^6 er H eller et alkylradikal med 1-4 karbonatomer.

3. Fluorholdige kopolymerer som angitt i et av de foregående krav, karakterisert ved at n er null.

4. Fluorholdige kopolymerer som angitt i et av de foregående krav, karakterisert ved at n er 1 og m er null.

5. Fluorholdige kopolymerer som angitt i et av de foregående krav, karakterisert ved at R^{1a} er et alkylradikal med 1-4 karbonatomer og R^{2a} er et alkylradikal med 1-4 karbonatomer, eller R^{1b} er et alkylradikal med 1-5 karbonatomer og R^{2b} er et haloalkylenradikal med 1-5 karbonatomer.

6. Fluorholdige kopolymerer som angitt i et av de foregående krav, karakterisert ved at R^{2b} er $-CH_2CH(CH_2Cl)-$.

7. Fluorholdige kopolymerer som angitt i et av de foregående krav, karakterisert ved at R^{1a} er $-CH_3CH_2-$, R^{2a} er $-C_2H_4$, n er 1, m er null, og R^{3a} er H, eller R^{1b} er CH_3- eller CH_3CH_2- , R^{2b} er $-CH_2CH(CH_2Cl)-$, n' er 1 og m' er null.

8. Fluorholdige kopolymerer som angitt i et av de foregående krav, karakterisert ved ved at de omfatter (regnet på vekt):

(a) 65-75% av i polymerkjeden repeterende enheter som fås fra $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_2H_4OCOCH=CH_2$,

(b) 10-20% av i polymerkjeden repeterende enheter som fås fra $CH_3CH_2OC_2H_4OCOCH=CH_2$ eller $CH_3CH_2OCH_2CH(CH_2Cl)OCOCH=CH_2$;

(c) 3-10% av i polymerkjeden repeterende enheter som fås fra $CH_2\overset{O}{\diagup}CHCH_2OCOC(CH_3)=CH_2$;

(d) 2-4 % av i polymerkjeden repeterende enheter som fås fra $CH_2=C(CH_3)COOC_2H_4N^+(CH_3)_3 Cl^-$; og

(e) 0,1-0,8% kjedeoverføringsmiddel.

9. Anvendelse av de fluorholdige kopolymerer som er angitt i et av kravene 1-8, på pappkartong for dannelsen av en beholder som tåler oppvarming i en ovn.

10. Anvendelse av de fluorholdige kopolymerer som er angitt i et av kravene 1-8, på tekstilfibre.