



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 271 333 A5

4(51) C 08 G 18/61
C 08 G 18/32

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 08 G / 317 591 4	(22)	05.07.88	(44)	30.08.89
(31)	P3722375.5	(32)	07.07.87	(33)	DE

(71) siehe (73)
 (72) Wehowsky, Frank, Dr.; Liebiger, Martin, DE
 (73) Hoechst AG, Frankfurt (M.), DE
 (74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

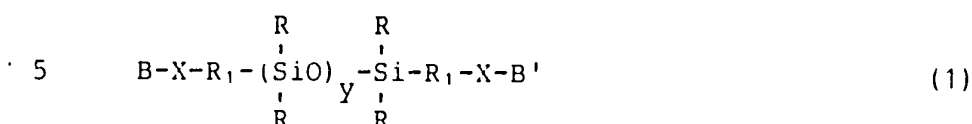
(54) Verfahren zur Herstellung von Fluor und Polysiloxan enthaltenden Urethanen

(55) Urethan, Fluoralkohol, Isocyanat, Polysiloxan, Hydrophobie, Oleophobie, Textilausrüstung, weicher Griff, Leder, Pelz, Holz

(57) Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Fluor und Polysiloxan enthaltenden Urethanen. Die neuen Urethane bestehen im wesentlichen aus Fluoralkohol-Isocyanat-Addukten als Fluorkomponente und einer Polysiloxanverbindung, wobei die beiden Komponenten in einer strukturell spezifischen Art kombiniert sind. Die neuen Urethane werden hergestellt durch Reaktion der Fluoralkohol-Isocyanat-Addukte mit dem Polysiloxan im Molverhältnis von 1 bis 2 zu 1 bei einer Temperatur von 30 bis 130 °C. Die neuen Urethane werden vorzugsweise zur Ausrüstung von Textilien verwendet, denen sie neben einer guten Hydrophobie und Oleophobie auch die Eigenschaft des weichen Griffes verleihen. Sie eignen sich auch zur Ausrüstung von Leder, Pelzen und Holz.

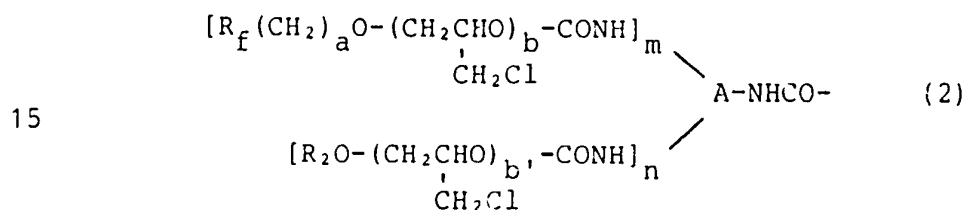
Patentansprüche für die DDR

1. Verfahren zur Herstellung von Fluor und Polysiloxan
enthaltenden Urethanen der folgenden Formel 1



worin bedeuten

- R CH₃ oder C₂H₅,
 y eine Zahl von 5 bis 500,
 B einen Rest der folgenden Formel 2



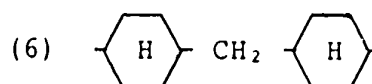
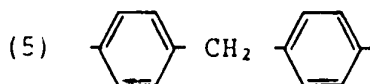
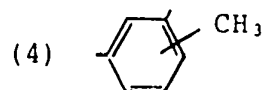
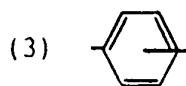
worin bedeuten

- R_f einen Perfluoralkylrest mit 4 bis 20 C-Atomen,
 einen ω-H-Perfluoralkylrest mit 4 bis 20 C-
 Atomen, oder einen Rest der Formel R'_fSO₂NR₃ oder
 der Formel R'_fCH₂CH₂SO₂NR₃, worin R'_f ein
 Perfluoralkylrest mit 4 bis 20 C-Atomen und
 R₃ = H oder ein C₁₋₄-Alkyl ist,
 R₂ einen Alkylrest mit 4 bis 20 C-Atomen,
 a eine ganze Zahl von 1 bis 4,
 b eine Zahl von 0 bis 10,
 b' eine Zahl von 0 bis 10,
 m eine Zahl von 1 bis 2 und
 n eine Zahl von 0 bis 1, wobei die Summe aus m + n
 höchstens 2 ist,

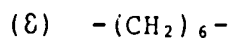
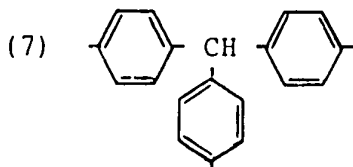
und

A einen Rest entsprechend einer der folgenden Formeln 3 bis 11

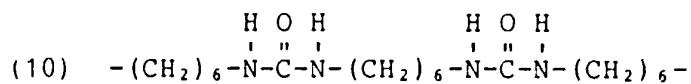
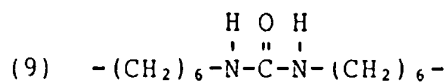
5



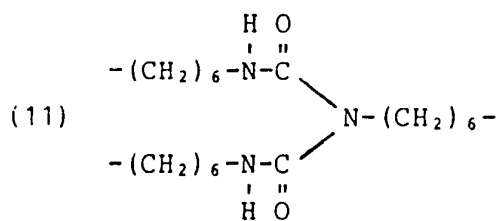
10



15



20



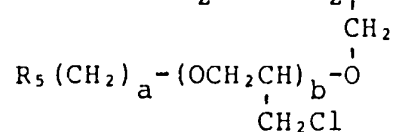
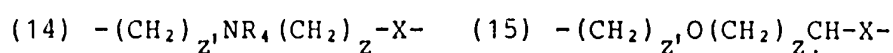
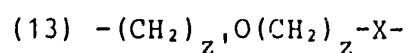
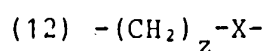
25

B' H oder ebenfalls einen Rest der Formel 2,

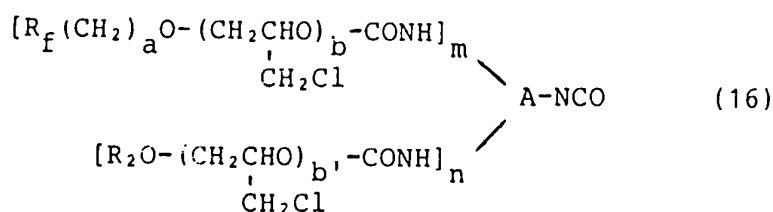
X O oder NR_4 , worin $R_4 = H$ oder ein C_{1-4} -Alkyl ist,
und

30

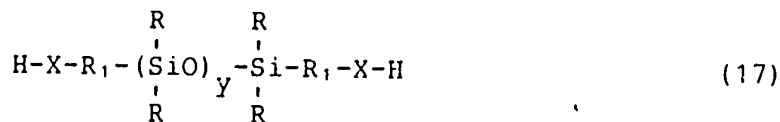
R_1-X einen Rest entsprechend einer der folgenden
Formeln 12 bis 15



worin z und z' jeweils eine ganze Zahl von 1 bis
10 ist, R_5 eine der Bedeutungen von R_2 oder von
 R_f hat und X , R_4 , a und b die genannten Bedeutungen
haben, dadurch gekennzeichnet, daß ein Fluoralkohol-
Isocyanat-Addukt der folgenden Formel 16



worin R_f , R_2 , a , b , b' , m , n und A die obengenannten
Bedeutungen haben, mit einem Polysiloxan der folgenden
Formel 17



worin R , X , R_1-X und y die obengenannten Bedeutungen
haben, im Molverhältnis von 1 bis 2 zu 1 bei einer
Temperatur von 30 bis 130 °C, umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Umsetzung Verbindungen eingesetzt werden, die sich ergeben, wenn

R_f ein Perfluoralkylrest mit 6 bis 16 C-Atomen ist,

R_2 ein Alkylrest mit 10 bis 18 C-Atomen,

a 2,

b 0 oder 1 bis 5,

b' 0 oder 1 bis 5,

m 1 bis 2 und

n 0,

A ein Rest entsprechend den Formeln 4, 8 und 9 bis 11,

R CH_3 oder C_2H_5 ,

y eine Zahl von 10 bis 300,

X O oder NR_4 , worin R = H oder ein C_{1-4} -Alkyl ist, und

R_1-X ein Rest entsprechend den Formeln 12, 14 und 15 ist, wobei z und z' jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, R_5 die angegebene Bedeutung von R_2 oder von R_f hat und X, R_4 , a und b die angegebenen Bedeutungen haben.

3. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 und 2 hergestellten Urethane zur Ausrüstung von Textilien, Leder, Pelzen und Holz.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fluor und Polysiloxan enthaltenden Urethanen und die Verwendung dieser Urethane.

5

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Fluor enthaltende Urethane sind beispielsweise in den beiden deutschen Offenlegungsschriften 35 30 967 und 35 40 147 beschrieben. Sie werden als Mittel zur
10 hydrophoben und oleophoben Ausrüstung von Textilien und Leder empfohlen. Fluor und Polysiloxan enthaltende Urethane sind in der US-Patentschrift 4 508 916 beschrieben. Sie enthalten mit Strahlung härtbare Acrylatgruppen und werden als Klebemittel für elektro-optische Systeme empfohlen.

15

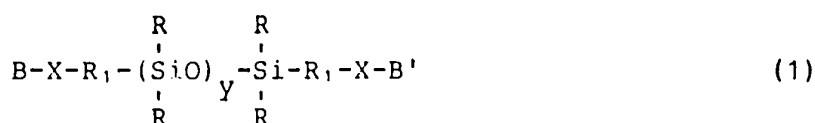
Ziel der Erfindung

Es sollen neue und besonders wirksame Fluor und Polysiloxan enthaltende Urethane geschaffen werden.

20 Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, Verfahren zur Herstellung von Urethanen bereitzustellen. Es wurde überraschenderweise gefunden, daß Urethane mit bestimmten Fluor- und Polysiloxankomponenten besonders gute
25 Eigenschaften im Hinblick auf die Ausrüstung von Textilien und auch von Leder, Pelzen und Holz besitzen.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bereitgestellten Fluor und Polysiloxan enthaltenden Urethane
30 sind gekennzeichnet durch die folgende Formel I



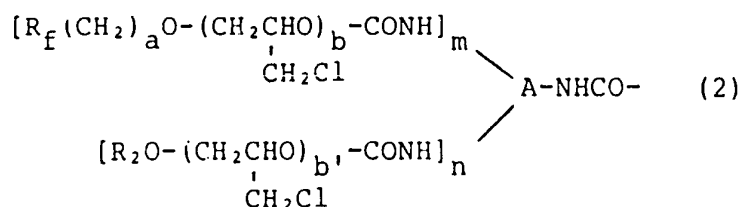
5 worin bedeuten

R CH₃ oder C₂H₅,

y eine Zahl von 5 bis 500, vorzugsweise 10 bis 300,

B einen Rest der folgenden Formel 2

10



15

worin bedeuten

R_f einen Perfluoralkylrest mit 4 bis 20 C-Atomen,
vorzugsweise 6 bis 16 C-Atomen, einen ω-H-

20

Perfluoralkylrest mit 4 bis 20 C-Atomen,
vorzugsweise 6 bis 16 C-Atomen, oder einen Rest
der Formel R'_fSO₂NR₃ oder der Formel R'_fCH₂CH₂SO₂NR₃,
worin R'_f ein Perfluoralkylrest mit 4 bis 20
C-Atomen, vorzugsweise 6 bis 16 C-Atomen, und R₃ =
25 H oder ein C₁₋₄-Alkyl ist; von diesen Bedeutungen
von R_f ist der Perfluoralkylrest mit 4 bis 20
C-Atomen, vorzugsweise 6 bis 16 C-Atomen,
bevorzugt,

R₂ einen Alkylrest mit 4 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise
30 10 bis 13 C-Atomen,

a eine ganze Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 2,

b eine Zahl von 0 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 oder 0,

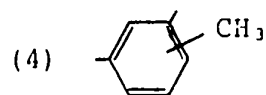
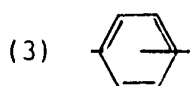
b' eine Zahl von 0 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 oder 0,

m eine Zahl von 1 bis 2 und

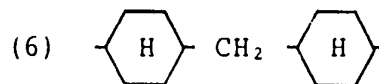
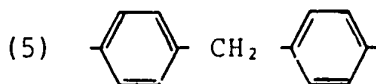
35

n eine Zahl von 0 bis 1, wobei die Summe aus $m + n$ höchstens 2 ist, vorzugsweise bedeuten m eine Zahl von 1 bis 2 und n 0, und

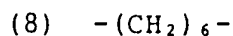
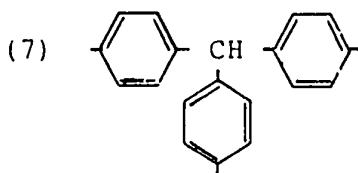
5 A einen Rest entsprechend einer der folgenden Formeln 3 bis 11



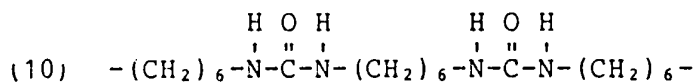
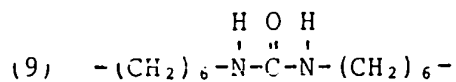
10



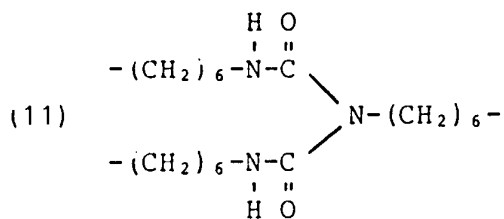
15



20



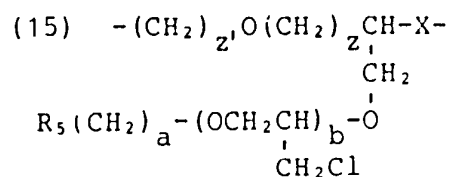
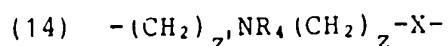
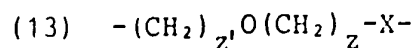
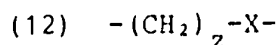
25



30 B' H oder ebenfalls einen Rest der Formel 2,

X O oder NR_4 , worin $R_4 = H$ oder ein C_{1-4} -Alkyl ist, und

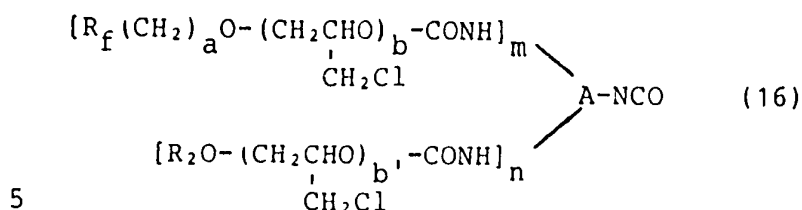
R_1-X einen Rest entsprechend einer der folgenden Formeln
12 bis 15



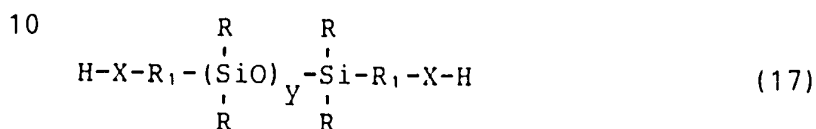
wobei z und z' , die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist, vorzugsweise 1 bis 5, R_5 eine der Bedeutungen von R_2 oder von R_f hat und X , R_4 , a und b die genannten Bedeutungen haben; von den Bedeutungen von R_1-X sind jene gemäß den Formeln 12, 14 und 15 bevorzugt.

Der Perfluoralkylrest R_f und der Alkylrest R_2 können geradkettig oder verzweigt sein, sie sind vorzugsweise geradkettig. R_f stellt in der Regel ein Gemisch von Perfluoralkylresten mit der oben genannten Anzahl von C-Atomen dar. Die Bedeutung von A ist vorzugsweise ein Rest der Formeln 4, 8 und 9 bis 11 (das sind Toluylendiisocyanat, Hexamethyliisocyanat und Isocyanate entsprechend den Formeln 9 bis 11).

Die Herstellung der beschriebenen Fluor und Polysiloxan enthaltenden Urethane erfolgt erfindungsgemäß dadurch, daß ein Fluoralkohol-Isocyanat-Addukt der folgenden Formel 16



worin R_F , R_2 , a , b , b' , m , n und A die obengenannten Bedeutungen haben, mit einem Polysiloxan der folgenden Formel 17



worin R, X, R₁-X und y die obengenannten Bedeutungen haben, im Molverhältnis von 1 bis 2 zu 1 bei einer
15 Temperatur von 30 bis 130 °C, vorzugsweise 50 bis 110 °C, umgesetzt wird.

Die als Ausgangsverbindungen einzusetzenden Polysiloxane sind bekannt und im Handel erhältlich. Sie stellen bei Raumtemperatur mehr oder weniger viskose, farblose Flüssigkeiten dar. Bevorzugte Polysiloxane sind solche, die sich aus Formel 17 ergeben, wenn R, X, R₁-X und y die genannten bevorzugten Bedeutungen haben.

25 Die als Ausgangsverbindungen einzusetzenden Fluoralkohol-
Isocyanat-Addukte werden im folgenden näher beschrieben.
Jene Addukte, die sich aus Formel 16 ergeben, wenn $n = 0$,
sind aus den eingangs genannten beiden deutschen
Offenlegungsschriften 35 30 967 und 35 40 147 bekannt.

30 Sie werden durch Umsetzung eines Alkohols der Formel $R_f(CH_2)_a-OH$, worin R_f und a die genannten Bedeutungen haben, mit Epichlorhydrin bei einer Temperatur von

- 30 bis 100 °C, vorzugsweise 40 bis 70 °C, und durch Umsetzung des so erhaltenen Alkohol-Epichlorhydrin-Adduktes mit einem Isocyanat entsprechend den Formeln 3 bis 11 bei einer Temperatur von 70 bis 150 °C, vorzugsweise 80 bis
- 5 130 °C, erhalten. Bei der Umsetzung des Alkohols mit Epichlorhydrin werden die beiden Reaktionskomponenten klarerweise im Molverhältnis von 1 zu b eingesetzt (b hat die in Formel 15 genannte Bedeutung); ebenso werden bei der Umsetzung des Alkohol-Epichlorhydrin-Adduktes mit
- 10 Isocyanat die beiden Reaktionskomponenten klarerweise in dem Molverhältnis eingesetzt, das sich aus der angestrebten Bedeutung für m in Formel 16 ergibt. Beide Umsetzungen können, wie in den genannten beiden deutschen Offenlegungsschriften ausführlich beschrieben ist, in
- 15 Gegenwart von Lewis-Säure und unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels durchgeführt werden. Beide Umsetzungen verlaufen quantitativ. Die erhaltenen Fluoralkohol-Isocyanat-Addukte stellen bei Raumtemperatur mehr oder weniger wachsartige, gelb gefärbte Produkte dar.
- 20 Die in Rede stehenden Fluoralkohol-Isocyanat-Addukte ohne Epichlorhydrin, das heißt Addukte gemäß Formel 16 mit $n = 0$ und $b = 0$, werden klarerweise durch Umsetzung eines Alkohols der Formel $R_f(CH_2)_a-OH$, worin R_f und a die genannten Bedeutungen haben, direkt mit einem Isocyanat entsprechend den
- 25 Formeln 3 bis 11 erhalten; diese Umsetzung wird bei den gleichen Bedingungen durchgeführt, wie die oben beschriebene Umsetzung mit Isocyanat. Auch diese Fluoralkohol-Isocyanat-Addukte stellen bei Raumtemperatur mehr oder weniger wachsartige, gelb gefärbte Produkte dar.
- 30 Jene Addukte, die sich aus Formel 16 ergeben, wenn n nicht 0 ist, werden durch Umsetzung eines Alkohols der Formel $R_f(CH_2)_a-O-(CH_2CHO)_b-H$, worin R_f , a und b die genannten
- CH_2Cl

Bedeutungen haben, und eines Alkohols der Formel

$$R_2O-(CH_2\overset{\underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{|}}{\underset{\text{CHO}}{\text{CH}}})_b-H$$
, worin P_2 und b' die genannten Bedeutungen

- haben, mit einem Isocyanat entsprechend den Formeln 3 bis
 5 11 erhalten. Diese Umsetzung wird ebenfalls unter den
 Bedingungen der oben beschriebenen Umsetzung mit Isocyanat
 durchgeführt, das heißt, bei einer Temperatur von 70 bis
 150 °C, vorzugsweise 80 bis 130 °C. Die Reaktionskomponenten
 werden auch hier klarerweise in dem Molverhältnis
 10 eingesetzt, das sich aus den angestrebten Bedeutungen für
 m und n in Formel 16 ergibt. Auch diese Umsetzung, die
 quantitativ verläuft, kann in Gegenwart von Lewis-Säure
 und unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels
 durchgeführt werden. Die erhaltenen Fluoralkohol-Isocyanat-
 15 Addukte stellen ebenfalls bei Raumtemperatur mehr oder
 weniger wachsartige, gelb gefärbte Produkte dar. Geeignete
 Lewis-Säuren als Katalysator für die in Rede stehenden
 Umsetzungen sind BF_3 , Bortrifluoriddiethyletherat, $SnCl_4$,
 $SbCl_5$, $TiCl_4$, $FeCl_3$, PF_5 und/oder Dibutylzinndilaurat,
 20 wobei Bortrifluoriddiethyletherat und Dibutylzinndilaurat
 bevorzugt sind. Geeignete Lösungsmittel für die in Rede
 stehenden Umsetzungen sind halogenierte Kohlenwasserstoffe
 wie Tetrachlorkohlenstoff (Siedepunkt 77 °C), Dichlorethan
 (Siedepunkt 84 °C) und Trifluortrichlorethan (Siedepunkt
 25 48 °C), Ketone wie Aceton (56 °C), Methylethylketon (80 °C)
 und Diethylketon (101 °C), Ether wie Diisopropylether
 (68 °C), Tetrahydrofuran (66 °C) und Dibutylether (142 °C)
 und Ester wie Ethylacetat (77 °C) und Butylacetat (123 °C).
- 30 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Urethane werden (je
 nach angestrebter Urethanverbindung) 1 bis 2 mol

Fluoralkohol-Isocyanat-Addukt und etwa 1 mol Polysiloxan bei einer Temperatur von 30 bis 130 °C, vorzugsweise 50 bis 110 °C, umgesetzt. Die Umsetzung verläuft quantitativ. Sie wird vorzugsweise unter Verwendung eines organischen

5 Lösungsmittels durchgeführt. Die oben genannten Lösungsmittel sind auch hier geeignet. Die Menge an Lösungsmittel wird auch hier so gewählt, daß eine gut rührbare Mischung vorliegt. Die Reaktionszeit beträgt im allgemeinen etwa 5 bis 15 Stunden. Nach Beendigung der

10 Umsetzung und dem Abdestillieren des eingesetzten Lösungsmittels liegt die angestrebte Urethanverbindung vor. Es ist bevorzugt, die Umsetzung in Form einer Hauptreaktion und einer Nachreaktion durchzuführen. In der Hauptreaktion werden die beiden

15 Reaktionskomponenten, Fluoralkohol-Isocyanat-Addukt und Polysiloxan, unter Verwendung von Lösungsmittel bei einer Temperatur von vorzugsweise 50 bis 80 °C praktisch vollständig umgesetzt, worauf das Lösungsmittel abdestilliert wird. In der Nachreaktion wird das vom

20 Lösungsmittel befreite Reaktionsprodukt bei einer Temperatur von vorzugsweise 90 bis 110 °C so lange gehalten, bis die Umsetzung vollständig beendet ist und damit die angestrebte Urethanverbindung vorliegt.

25

Die Fluor und Polysiloxan enthaltenden Urethane werden gemäß Erfindung zur Ausrüstung von Textilien verwendet. Sie verleihen den Textilien eine hervorragende Hydrophobie und Oleophobie und darüber hinaus auch noch

30 die weitere, besonders gewünschte Eigenschaft des weichen Griffes. Das Textilmaterial kann natürlicher oder

synthetischer Natur sein. Es besteht vorzugsweise aus Baumwolle, Polyamid, Polyester und/oder Polyacrylnitril. Das Textilmaterial kann in beliebiger Form vorliegen, so zum Beispiel als Faden, Faser, Garn, Flocke, Gewebe,

5 Teppich oder Vlies. Die Auftragsmenge an Urethan-Verbindung wird so gewählt, daß auf dem Textilmaterial 0,05 bis 1,5 Gew.-% Fluor, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Gew.-% Fluor, vorhanden sind, Gewichtsprozente bezogen auf das behandelte Textilmaterial. Das Aufbringen der

10 Urethan-Verbindung auf das Textilmaterial erfolgt in der Regel während einer der üblichen Textilbehandlungen mit Präparationsmitteln, wobei das erfindungsgemäße Urethan dem Präparationsmittel einverleibt worden ist, oder mit Hilfe von Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen, die aus

15 den Urethanen eigens bereitet worden sind. In den Textilbehandlungspräparationen, beispielsweise Spinnpräparationen, liegen die Urethan-Verbindungen in einer Konzentration von 0,5 bis 5 Gew.-% vor, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%. In den Lösungen, Emulsionen

20 oder Dispersionen liegen sie in einer Konzentration von 5 bis 40 Gew.-% vor, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-%. Die Behandlung der Textilien mit den Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen wird nach üblichen Methoden durchgeführt, so zum Beispiel durch Sprühen, Tauchen, Foulardieren und

25 dergleichen. Anschließend wird das getränkte Textilmaterial getrocknet und einer Wärmebehandlung unterworfen. Die Wärmebehandlung (auch Kondensation genannt) wird in der Regel in der Weise durchgeführt, daß das Textilmaterial auf eine Temperatur von 130 bis 200 °C erhitzt und bei

30 dieser Temperatur 10 Sekunden bis 10 Minuten lang gehalten wird. Das mit den Urethan-Verbindungen ausgerüstete Textilmaterial besitzt die oben erwähnten hervorragenden Eigenschaften.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird nun an Beispielen noch näher erläutert.

Beispiel 1

- In einem mit einem Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Tropftrichter und Heizbad ausgestatteten Glaskolben wurden 80 g (0,16 mol) von einem im Handel erhältlichen Perfluoralkylethanol-Gemisch mit Perfluoralkyl = $C_8F_{17}-C_{16}F_{33}$ (OH-Zahl = 106), 80 g 1,2,2-Trifluortrichlorethan (CFCl₂-CF₂Cl) als Lösungsmittel und 0,5 g Bortrifluoriddiethyletherat als Katalysator (das sind 0,6 Gew.-% Katalysator, bezogen auf Perfluoralkylethanol) vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden bei 45 °C 29 g (0,32 mol) Epichlorhydrin unter Rühren zugetropft, worauf 3 Stunden lang bei Rückflußtemperatur (das sind 50 - 55 °C) gehalten wurde. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum (Wasserstrahlvakuum) abdestilliert. Der so erhaltene Fluoralkohol, ein wachartiges, gelb gefärbtes Produkt, entspricht der folgenden Formel:
- $$(C_8F_{17}-C_{16}F_{33})-CH_2CH_2O-(\underset{\substack{| \\ CH_2Cl}}{CH_2CHO})_2-H$$

Epichlorhydrin-Einheiten ist ein Mittelwert aus 1 bis 8 angelagerten Epichlorhydrin-Einheiten).

- In allen weiteren Beispielen, in denen ein Epichlorhydrin enthaltender Alkohol zur weiteren Umsetzung mit Isocyanat eingesetzt wurde, wurde dieser in analoger Weise bereitet.

- Die Umsetzung des Fluoralkohols mit Isocyanat zum Fluoralkohol-Isocyanat-Addukt und die Umsetzung dieses Adduktes mit Polysiloxan erfolgte in einem mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Heizbad ausgestatteten

- Glaskolben. Es wurden 67,9 g (0,1 mol) Fluoralkohol und 17,4 g (0,1 mol) Toluylendiisocyanat entsprechend Formel 4 (ein als Handelsprodukt erhältliches Gemisch aus etwa 80 Gew.-% 2,4- und etwa 20 Gew.-% 2,6-Toluylendiisocyanat) vorgelegt und 4 Stunden lang bei 110 °C unter Rühren gehalten. Zur Mischung wurden nun 4 Tropfen Dibutylzinndilaurat dazugegeben, worauf sie zur Nachreaktion 3 Stunden lang bei 110 °C unter Rühren gehalten wurde. Das erhaltene Fluoralkohol-Isocyanat-Addukt war ein wachsartiges, gelb gefärbtes Produkt. Zur Umsetzung des Adduktes mit Polysiloxan wurde das im Glaskolben befindliche Addukt nach Abkühlung mit Aceton (etwa 50 bis 150 ml) als Lösungsmittel versetzt. Zur Lösung wurden 57,7 g (0,05 mol) Polysiloxan der Formel
- $$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{SiO}}}}_{1,2,2}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{Si}}}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$$
- gelöst in Aceton (etwa 50 bis 150 ml), dazugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren 2 Stunden lang bei Rückflußtemperatur (das sind 60 bis 70 °C) gehalten und dabei das Alkohol-Isocyanat-Addukt mit dem Polysiloxan umgesetzt. Nach den 2 Stunden Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel Aceton abdestilliert und der Glaskolbeninhalt zur Nachreaktion unter Rühren 5 Stunden lang bei 110 °C gehalten. Die so erhaltene erfindungsgemäße Urethanverbindung (Ausbeute 98,6 % der Theorie) war ein wachsartiges, braun gefärbtes Produkt. Die Bruttozusammensetzung des erfindungsgemäßen Urethans entspricht der in der Tabelle nach den Beispielen angegebenen Formel Nummer 1.

Beispiel 2

Ansatz:

135,8 g (0,2 mol) Fluoralkohol wie im Beispiel 1

57,0 g (0,1 mol) Triisocyanat entsprechend

Formel 11 (ein als Handelsprodukt erhältliches

5 Gemisch aus den drei Isocyanaten entsprechend den Formeln 9, 10 und 11 mit dem Triisocyanat als Hauptbestandteil)

57,7 g (0,05 mol) Polysiloxan wie im Beispiel 1

Durchführung: wie im Beispiel 1

10 Die erhaltene erfindungsgemäße Urethanverbindung (Ausbeute 97,0 % der Theorie) war ein wachsartiges, braun gefärbtes Produkt. Die Bruttozusammensetzung des erfindungsgemäßen Urethans entspricht der in der Tabelle nach den Beispielen angegebenen Formel Nummer 2.

15

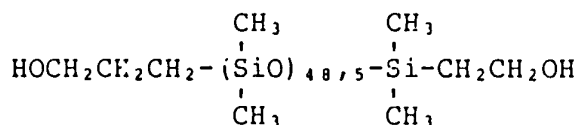
Beispiel 3

Ansatz:

69,7 g (0,1 mol) Fluoralkohol wie im Beispiel 1

20 28,5 g (0,05 mol) Triisocyanat wie im Beispiel 2

96,1 g (0,025 mol) Polysiloxan der Formel



25 Durchführung: wie im Beispiel 1

Die erhaltene erfindungsgemäße Urethanverbindung (Ausbeute 96,4 % der Theorie) war ein wachsartiges, braun gefärbtes Produkt. Vergleiche Formel Nummer 3.

30

Beispiel 4

Ansatz:

67,9 g (0,1 mol) Fluoralkohol wie im Beispiel 1

16,6 g (0,1 mol) Diisocyanat entsprechend

Formel 8, das ist Hexamethyldiisocyanat

5 57,7 g (0,05 mol) Polysiloxan wie im Beispiel 1

Durchführung: wie im Beispiel 1

Die erhaltene erfindungsgemäße Urethanverbindung (Ausbeute 98,7 % der Theorie) war ein wachsartiges, braun gefärbtes Produkt. Vergleiche Formel Nummer 4.

10

Beispiel 5

Ansatz:

107,8 g (0,2 mol) Fluoralkohol der Formel

15 $(C_8F_{17}-C_{16}F_{33})-CH_2CH_2OH$

57,0 g (0,1 mol) Triisocyanat wie im Beispiel 2

57,7 g (0,05 mol) Polysiloxan wie im Beispiel 1

Durchführung: wie im Beispiel 1

Die erhaltene erfindungsgemäße Urethanverbindung (Ausbeute 96,4 % der Theorie) war ein wachsartiges, braun gefärbtes Produkt. Vergleiche Formel Nummer 5.

20

Beispiel 6

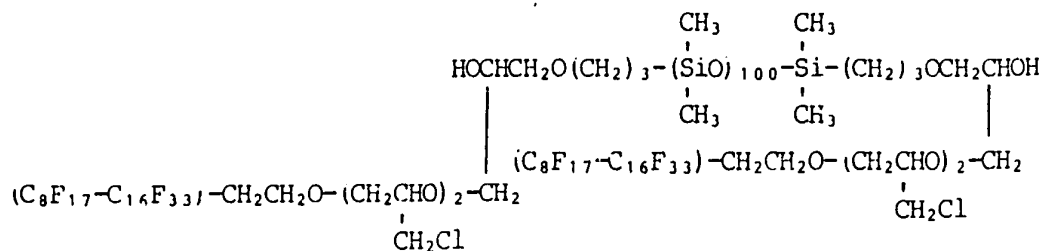
25 Ansatz:

22,2 g (0,032 mol) Fluoralkohol wie im Beispiel 1

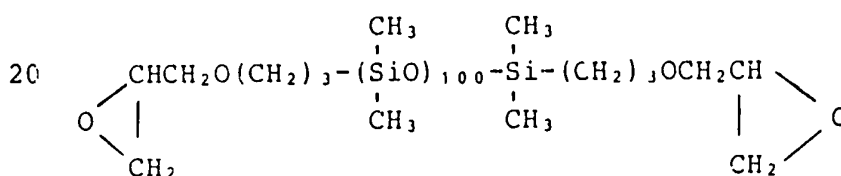
9,1 g (0,016 mol) Triisocyanat wie im Beispiel 2

52,1 g (0,008 mol) Polysiloxan der Formel

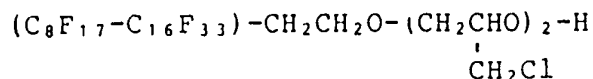
30



Das in diesem Beispiel einzusetzende Polysiloxan kann beispielsweise dadurch erhalten werden, daß man ein mol des Polysiloxans der folgenden Formel



25



umsetzt. Zur Beschleunigung der Reaktion wird man die
30 Umsetzung in Gegenwart einer Lewis-Säure als Katalysator
und unter Verwendung eines Lösungsmittels wie 1,2,2-
Trifluoortrichlorethan durchführen. Nach Beendigung der

Umsetzung liegt das angestrebte, im Beispiel 6 einzusetzende, Polysiloxan vor.

Beispiel 7

5

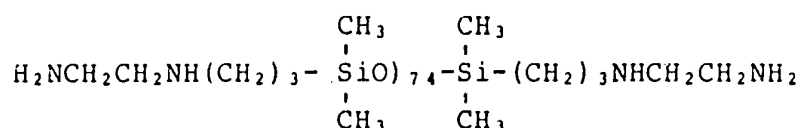
Ansatz:

54,0 g (0,03 mol) Fluoralkohol wie im Beispiel 1

22,8 g (0,04 mol) Triisocyanat wie im Beispiel 2

110,0 g (0,02 mol) Polysiloxan der Formel

10



Durchführung: Wie im Beispiel 6, wobei anstelle von 1,2,2-Trifluortrichlorethan Methyläthylketon (Siedepunkt 80 °C)

15

als Lösungsmittel verwendet wurde.

Die erhaltene erfindungsgemäße Urethanverbindung (Ausbeute 98,1 % der Theorie) war ein wachsartiges, gelb gefärbtes Produkt. Vergleiche Formel Nummer 7.

20

Beispiel 8

Ansatz:

20,4 g (0,04 mol) Fluoralkohol wie im Beispiel 5

11,6 g (0,02 mol) Triisocyanat wie im Beispiel 2

25

55,0 g (0,01 mol) Polysiloxan wie im Beispiel 7

Durchführung: wie im Beispiel 7

Die erhaltende erfindungsgemäße Urethanverbindung (Ausbeute 99,7 % der Theorie) war ein Produkt wie im Beispiel 7.

Vergleiche Formel Nummer 3.

30

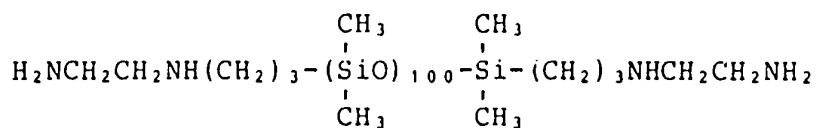
Beispiel 9

Ansatz:

20,4 g (0,04 mol) Fluoralkohol wie im Beispiel 5

5 11,6 g (0,02 mol) Triisocyanat wie im Beispiel 2

55,0 g (0,01 mol) Polysiloxan der Formel



10 Durchführung: wie im Beispiel 7

Die erhaltene erfindungsgemäße Urethanverbindung (Ausbeute 98,9 % der Theorie) war ein Produkt wie im Beispiel 7
Vergleiche Formel Nummer 9.

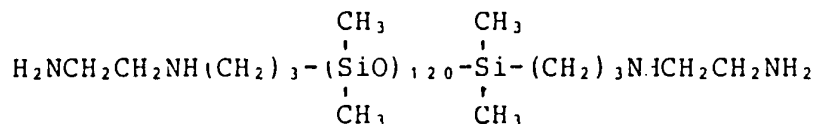
15 Beispiel 10

Ansatz:

66,4 g (0,13 mol) Fluoralkohol wie im Beispiel 5

38,0 g (0,064 mol) Triisocyanat wie im Beispiel 2

20 290,0 g (0,032 mol) Polysiloxan der Formel



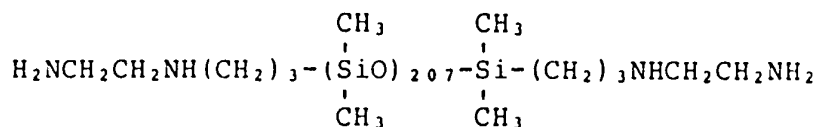
Durchführung: wie im Beispiel 7

25 Die erhaltende erfindungsgemäße Urethanverbindung (Ausbeute 98,6 % der Theorie) war ein Produkt wie im Beispiel 7.
Vergleiche Formel Nummer 10.

Beispiel 11

Ansatz:

- 40,3 g (0,076 mol) Fluoralkohol wie im Beispiel 5
 5 23,1 g (0,038 mol) Triisocyanat wie im Beispiel 2
 300,0 g (0,019 mol) Polysiloxan der Formel



- 10 Durchführung: wie im Beispiel 7
 . Die erhaltene erfindungsgemäße Urethanverbindung (Ausbeute 99,0 % der Theorie) war ein Produkt wie im Beispiel 7.
 Vergleiche Formel Nummer 11.

15 Beispiel 12

Ansatz:

- 102,0 g (0,2 mol) Fluoralkohol wie im Beispiel 5
 54,1 g (0,2 mol) Stearylalkohol: $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$
 20 115,6 g (0,2 mol) Triisocyanat wie im Beispiel 2
 115,3 g (0,1 mol) Polysiloxan wie im Beispiel 1
 Durchführung: In dem im Beispiel 1 angegebenen Glaskolben zur Umsetzung von Fluoralkohol mit Isocyanat wurden der oben angegebene Fluoralkohol, der Stearylalkohol, das
 25 Triisocyanat und 250 ml Methylethylketon als Lösungsmittel vorgelegt. Die Mischung wurde 5 Stunden lang bei Rückflußtemperatur (das sind 80 bis 90 °C) unter Rühren gehalten. Zur Mischung wurden nun 4 Tropfen
 Dibutylzinndilaurat dazugegeben, worauf sie zur
 30 Nachreaktion 3 Stunden lang wiederum bei Rückflußtemperatur und unter Rühren gehalten wurde. Das erhaltene Fluoralkohol-

Isocyanat-Addukt (mit dem Fluoralkohol und dem Stearylalkohol an je einer Isocyanatgruppe) war ein wachsartiges, gelb gefärbtes Produkt. Die Umsetzung des Adduktes mit dem Polysiloxan erfolgte wie im Beispiel 6, jedoch unter Verwendung von Methylethylketon als Lösungsmittel (vergleiche Beispiel 7). Die erhaltene erfindungsgemäße Urethanverbindung (Ausbeute 98,0 % der Theorie) war ein wachsartiges, braun gefärbtes Produkt. Vergleiche Formel Nummer 12.

.10

Beispiel 13

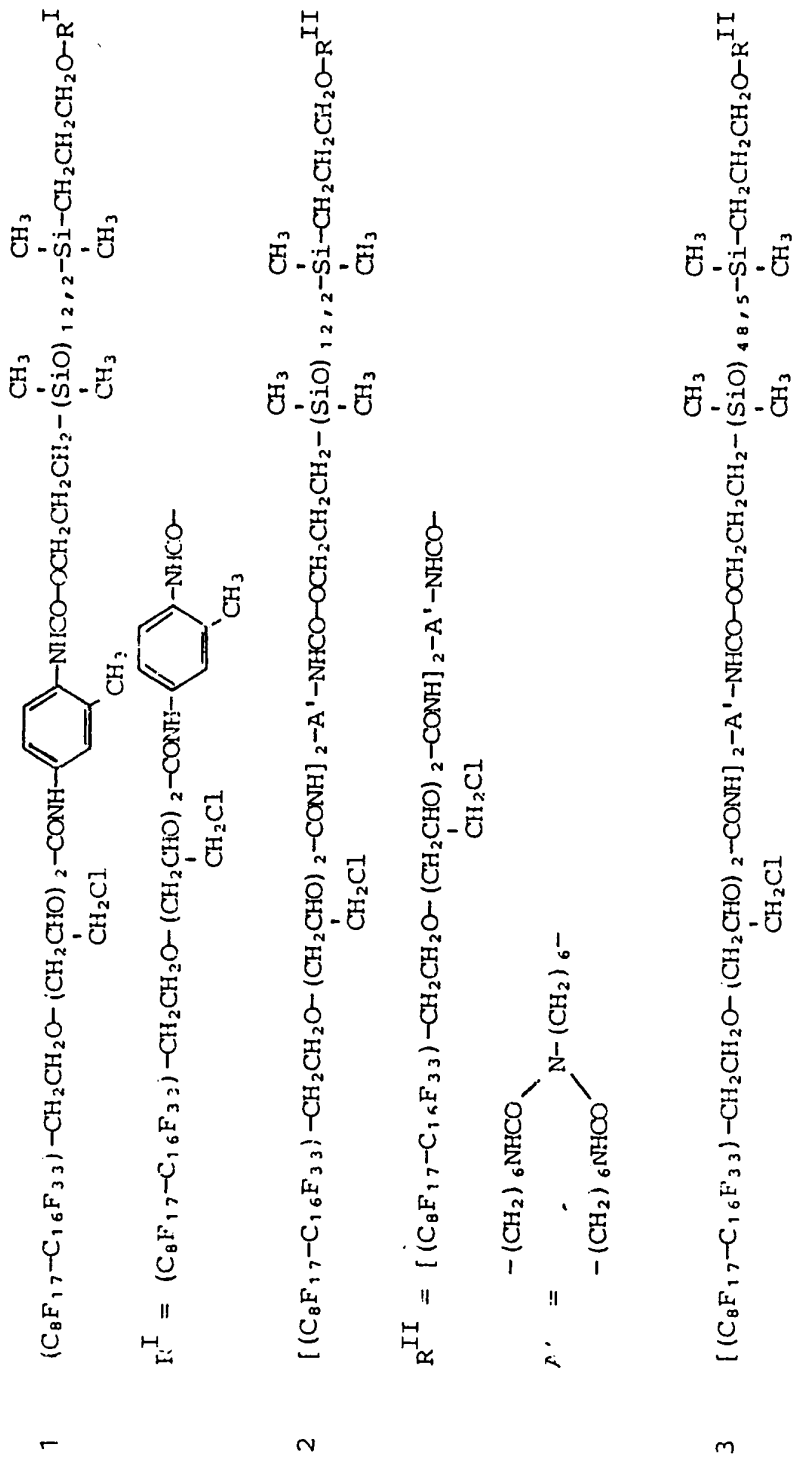
Ansatz:

- 102,0 g (0,2 mol) Fluoralkohol wie im Beispiel 5
15 57,8 g (0,1 mol) Triisocyanat wie im Beispiel 2
115,3 g (0,1 mol) Polysiloxan wie im Beispiel 1
Durchführung: Wie im Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß anstelle von Acteon Methylethylketon als Lösungsmittel eingesetzt wurde.
20 Die erhaltene erfindungsgemäße Urethanverbindung (Ausbeute 97,5 % der Theorie) war ein Produkt wie im Beispiel 5.
Vergleiche Formel Nummer 13.

25

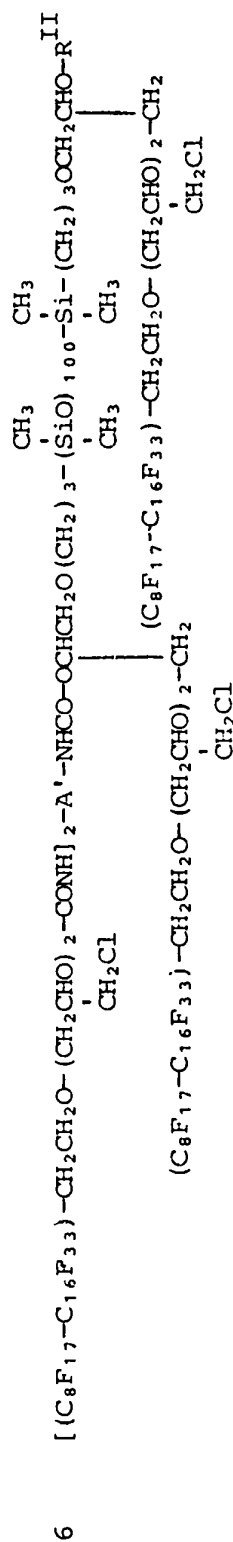
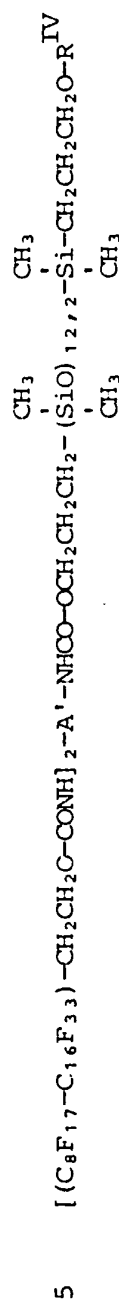
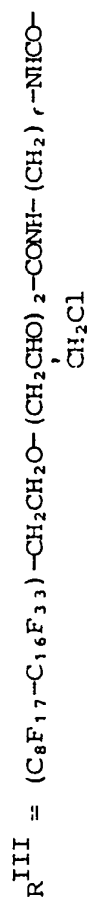
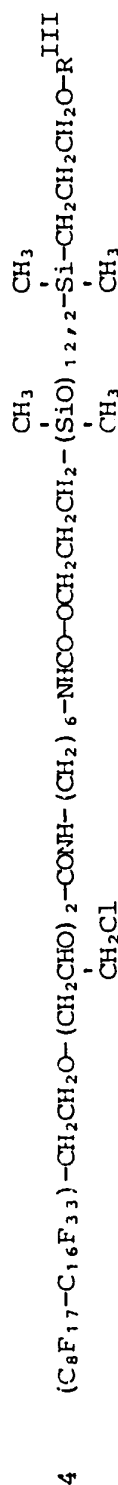
T A B E L L E

Nr. Chemische Formeln der Urethan-Verbindungen der Beispiele 1 bis 13



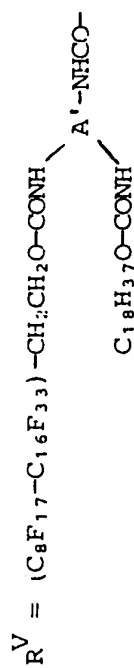
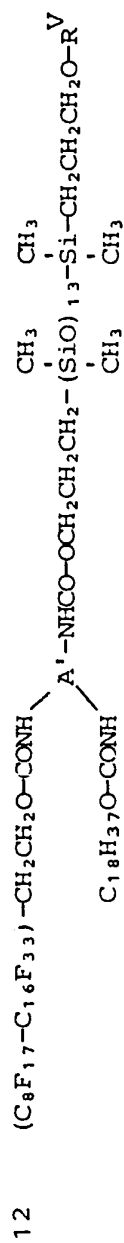
F A B E L L E (Fortsetzung)

Nr. Chemische Formeln der Urethan-Verbindungen der Beispiele 1 bis 13



T A B E L L E (Fortsetzung)

Nr. Chemische Formeln der Urethan-Verbindungen der Beispiele 1 bis 13



Verwendung der Fluor und Polysiloxan enthaltenden Urethane

Beispiele I bis XIII

In diesen Beispielen wurden die Urethane der Beispiele 1 bis 13 mit Hilfe einer aus den Urethanen bereiteten Lösung getestet. Die Lösungen bestanden aus 1 bis 3 g Urethan und 100 g Methylethylketon. Mit jeder der 13
5 Lösungen (Flotten) wurde ein jeweils gleiches Gewebe aus Polyamid und ein jeweils gleiches Gewebe aus Baumwolle behandelt, indem das Gewebe in üblicher Weise in die Flotte getaucht, mit einem Foulard eine Flottenaufnahme von 30 bis 40 Gew.-% eingestellt, das Keton-feuchte Gewebe
10 zunächst luftgetrocknet und dann 30 Sekunden lang bei einer Temperatur von 150 °C gehalten wurde (Kondensation). Nach dieser Behandlung lagen 26 Gewebe (13 Polyamid-Gewebe und 13 Baumwoll-Gewebe) mit den erfindungsgemäßen Urethanen 1 bis 13 vor, wobei auf jedem Gewebe eine
15 Fluorauflage von 0,2 Gew.-% vorhanden war. Gewichtsprozentage bezogen auf das Gewicht des Gewebes. An den 26 Geweben wurden die Ölabweisung nach dem AATCC-Test 118 - 1966, die Wasserabweisung nach dem AATCC-Test 22 - 1952 und die Weichgriffeigenschaft durch eine manuelle Prüfung getestet.
20

Beim AATCC-Test 118 - 1966 (American Association of Textile Chemists and Colorists) werden bekanntlich 3 Tropfen von einer bestimmten Testflüssigkeit (siehe unten) vorsichtig auf das zu prüfende Textilmaterial aufgelegt. Die
25 Einwirkungszeit ist 30 Sekunden. Es wird der Wert angegeben, bei dem noch keine augenscheinliche Benetzung des Gewebes unter den Tropfen (nach abgelaufener Einwirkungszeit) hervorgerufen worden ist:

Testflüssigkeit	Ölabweisungswert
Paraffinöl	1
Paraffinöl : n-Hexadecan = 65:35	2
n-Hexadecan	3
5 n-Tetradecan	4
n-Dodecan	5
n-Decan	6
n-Octan	7
n-Heptan	8

10

Ein Ölabweisungswert von 1 bedeutet den schlechtesten und ein Ölabweisungswert von 8 den besten Abweisungseffekt.

15 Beim AATCC-Test 22 - 1952 werden bekanntlich die zu prüfenden Textilien unter standardisierten Bedingungen berechnet. Es wird der Wasserabperleffekt visuell mit den Noten 0 bis 100 beurteilt, wobei die Note 0 den schlechtesten und die Note 100 den besten Abperleffekt bedeutet.

20 Die Weichgriffeigenschaft wurde durch eine manuelle Prüfung beurteilt, wobei die Noten 0 bis 3 gegeben wurden; die Note 0 besagt, daß keine nennenswerte Weichheit vorliegt, die Note 1 besagt, daß das Gewebe deutlich weicher ist als ein unbehandeltes Gewebe, die Note 2 weist
25 auf eine noch höhere Weichgriffeigenschaft hin und die Note 3 besagt, daß die Weichheit besonders groß ist (weich wie Wolle).

30 Die Ergebnisse der Prüfungen sind nachstehend zusammengefaßt.

	Beispiel und getestete Ur- ethanverbindung	Ölab- weisung		Wasserab- weisung		Weichgriff- eigenschaft	
		(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
	I/1	4	4	80	70	1	1
	II/2	6	6	90	80	1	1
5	III/3	5	5	90	80	2	2
	IV/4	4	4	80	80	1	1
	V/5	6	5	100	100	1	1
	VI/6	6	6	90	80	2	2
	VII/7	5	5	90	90	2	2
10	VIII/8	6	5	100	100	3	3
	IX/9	7	6	100	100	2	2
	X/10	6	6	100	90	3	3
	XI/11	6	5	90	80	3	3
	XII/12	7	6	80	80	1	1
15	XIII/13	7	6	80	80	1	1

(1) = Polyamid-Gewebe

(2) = Baumwoll-Gewebe

- 20 Die Testergebnisse zeigen, daß mit den erfindungsgemäßen Urethanen eine gute Oleophobie und Hydrophobie und eine gute Weichgriffeigenschaft erreicht wird. Aufgrund des speziellen Weichgriffes weisen die mit den erfindungsgemäßen Urethanen ausgerüsteten Textilien auch gute
- 25 Elastizitätseigenschaften auf.

Die erfindungsgemäßen Fluor und Polysiloxan enthaltenden Urethane eignen sich auch zur Behandlung und Ausrüstung von Leder, Pelzen und Holz, insbesondere zur Lederausrüstung. Diese erfindungsgemäße Verwendung der neuen Urethane wird im folgenden anhand von Leder noch näher beschrieben. Als Beispiele für Leder seien Rind-, Ziegen-, Schaf- und Schweineleder genannt. Die Auftragsmenge an erfindungsgemäßigem Urethan (Wirkstoff) wird so gewählt, daß 0,05 bis 2 g Wirkstoff pro Quadratmeter Leder vorliegen, vorzugsweise 0,1 bis 1,5 g Wirkstoff pro Quadratmeter Leder. Zum Aufbringen können die üblichen Arbeitsweisen zur oleophoben und hydrophoben Ausrüstung von Leder eingesetzt werden. Bevorzugt wird die Spritztechnik verwendet, wobei der Wirkstoff in Form einer Lösung auf das zu behandelnde Leder aufgesprüht wird. Geeignete Lösungsmittel sind Alkanole, wie Isopropanol, Aceton, Essigsäureester, wie Butylacetat oder Mischungen von beispielsweise Alkanolen und Heptan. Die Konzentration an Wirkstoff in der zur Behandlung bereiteten Lösung liegt im allgemeinen bei 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 1 Gew.-%, Gewichtsprozente bezogen auf das Gewicht der Lösung. Das Aufsprühen der Wirkstoff enthaltenden Lösung auf das Leder wird in der Regel mit Hilfe von Treibgas, beispielsweise Propan, Butan, Fluorkohlenwasserstoffe und dergleichen, oder mit Hilfe von speziellen Sprühvorrichtungen ohne Treibgas durchgeführt, wobei die oben angegebene Menge an Wirkstoff aufgebracht wird. Nach Trocknung liegt das erfindungsgemäß ausgerüstete Leder vor.

30

35