(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 32 818 T2** 2009.03.05

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 366 023 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 32 818.3**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/49668**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 991 460.5**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/072537**
(86) PCT-Anmeldetag: **26.12.2001**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **19.09.2002**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.12.2003**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **13.02.2008**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **05.03.2009**

(51) Int Cl.[8]: ***C07C 311/09*** (2006.01)
C08K 5/435 (2006.01)
D06M 13/248 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
803708 **09.03.2001** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:
3M Innovative Properties Co., Saint Paul, Minn., US

(72) Erfinder:
QIU, Zai-Ming, Saint Paul, MN 55133-3427, US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **PERFLUOROALKYI-EINHEITEN UMFASSENDE ESTEROLIGOMERE, DIE WASSER- UND ÖLABWEISENDE EIGENSCHAFTEN VERLEIHEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft fluorchemische Zusammensetzungen, umfassend eine oder mehrere Verbindungen oder ein oder mehrere Oligomere mit mindestens einer fluorhaltigen wiederholbaren Einheit und mindestens einer fluorhaltigen endständigen Gruppe. Die vorliegende Erfindung betrifft auch Gegenstände, umfassend ein Substrat und die fluorchemische Zusammensetzung, die als Beschichtungen aufgebracht oder als Schmelzeadditive eingearbeitet werden kann, die fluorchemischen Zusammensetzungen verleihen dem Substrat Öl- und Wasserabweisungsvermögen. In anderen Aspekten betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur öl- und wasserabweisenden Ausrüstung von Substraten und Gegenständen.

[0002] Die Verwendung von bestimmten fluorchemischen Zusammensetzungen auf Fasern und faserigen Substraten, wie Textilien, Papier und Leder zur Verleihung von Öl-, Wasser- und Schmutzabweisungsvermögen und Fleckenunempfindlichkeit ist in der Technik gut gekannt. Siehe beispielsweise Banks, Herausgeber, Organofluorine Chemicals and Their Industrial Applications, Ellis Horwood Ltd., Chichester, England, 1979, S. 226–234. Zu derartigen fluorchemischen Zusammensetzungen gehören beispielsweise fluorchemische Guanidine (US-PS 4,540,497, Chang et al.), Zusammensetzungen von kationischen und nichtkationischen Fluorchemikalien (US-PS 4,566,981, Howells), Zusammensetzungen, die fluorchemische Carbonsäure und epoxidisches kationisches Harz enthalten (US-PS 4,426,466, Schwartz), fluoraliphatische Carbodiimide (US-PS 4,215,205, Landucci), fluoraliphatische Alkohole (US-PS 4,468,527, Patel), fluorhaltige Polymerisate, Copolymerisate und Makromere (US-PS 2,803,615; 3,068,187; 3,102,103; 3,341,497; 3,574,791; 3,916,053; 4,529,658; 5,216,097; 5,276,175; 5,575,789; 6,037,429), fluorhaltige Phosphatester (US-PS 3,094,547; 5,414,102; 5,424,474), fluorhaltige Urethane (US-PS 3,987,182; 3,987,227; 4,504,401; 4,958,039), fluorchemische Allophanate (US-PS 4,606,737), fluorchemische Biurete (US-PS 4,668,406), fluorchemische Oxazolidinone (US-PS 5,025,052) und fluorchemische Piperazine (US-PS 5,451,622).

[0003] Es ist schon lange gut dokumentiert, daß das fluorchemische Segment, $F(CF_2)_n$-, von im wesentlichen allen Öl- und Wasserabweisungsvermögen verleihenden Verbindungen, Oligomeren oder Polymeren sechs oder mehr Kohlenstoffatome haben muß; d. h. n muß gleich oder größer als 6 sein (Philips, R. W. und Dettre, R. H., J. Col. and Interface Sci., 56 (2), (1976)). Die Verwendung derartiger fluorchemischer Zusammensetzungen des Standes der Technik mit fluorchemischen Segmenten mit $n > 6$ ist jedoch als potentielles Problem angeführt worden. Viele vorbekannte Öl- und Wasserabweisungsvermögen verleihende Verbindungen oder Oligomere enthalten Perfluoroctyleinheiten. Diese Tenside werden letztendlich zu perfluoroctylhaltigen Verbindungen abgebaut. Es wurde berichtet, daß bestimmte perfluoroctylhaltige Verbindungen dazu neigen können, sich in lebenden Organismen zu bioakkumulieren; diese Neigung wurde als potentielles Problem in bezug auf einige fluorchemische Verbindungen angeführt. Siehe beispielsweise US-PS 5,688,884 (Baker et al.). Daher besteht ein Wunsch nach fluorhaltigen Zusammensetzungen, die bei der Bereitstellung von gewünschten Öl- und Wasserabweisungsvermögen und/oder Fleckenablösungs- oder Fleckenunempfindlichkeitseigenschaften effektiv sind und effektiver aus dem Körper eliminiert werden (einschließlich der Neigung der Zusammensetzung und ihrer Abbauprodukte).

[0004] In einem Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung chemische Zusammensetzungen, umfassend eine oder mehrere Verbindungen oder ein oder mehrere Oligomere mit mindestens einer fluorhaltigen wiederholbaren Einheit und mindestens einer fluorhaltigen endständigen Gruppe. Diese Verbindungen oder Oligomere umfassen das Kondensationsreaktionsprodukt von (a) einem oder mehreren Polyolen; (b) einer oder mehreren Polyacylverbindungen (wie Carbonsäuren, Estern, Acylhalogeniden) und (c) einer oder mehreren monofunktionellen fluorhaltigen Verbindungen, die eine funktionelle Gruppe umfassen, welche mit der Hydroxylgruppe des Polyols (a) oder mit der Acylgruppe der Polyacylverbindung (b) reaktiv ist, wobei mindestens ein Teil der Polyolverbindungen ferner mindestens eine fluorhaltige Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Perfluoralkyl, Perfluorheteroalkyl und Perfluorheteroalkylen, umfaßt. Gegebenenfalls umfassen die fluorchemischen Oligomere ferner wasserlöslichmachende Gruppen und/oder polymerisierbare Gruppen.

[0005] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „Oligomer" ein Polymermolekül, das aus nur wenigen, d. h. bis zu einem Durchschnitt von 10, aber vorzugsweise bis zu einem Durchschnitt von 5, sich wiederholenden (polymerisierten) oder wiederholbaren Einheiten besteht. Jede sich wiederholende Einheit umfaßt eine Estergruppe, die sich von der Reaktion mindestens eines Polyols mit durchschnittlich mehr als einer und vorzugsweise zwei oder mehr Hydroxyleinheiten und mindestens einer Polyacylverbindung mit durchschnittlich mehr als einer und vorzugsweise zwei oder mehr Acyleinheiten ableitet oder ableiten kann, wobei mindestens ein Teil der Polyolverbindungen ferner mindestens eine fluorhaltige Einheit, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Perfluoralkyl, Perfluoralkylen, Perfluorheteroalkyl und Perfluorheteroalkylen, umfaßt. Das Oligomer ist mit einer oder mehreren Perfluoralkylgruppen, einer oder mehreren Perfluorheteroalkylgrup-

pen oder Gemischen davon terminiert.

[0006] Zu bestimmten bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen fluorchemischen Zusammensetzungen gehören diejenigen Zusammensetzungen, die endständige und anhängende R_f-Gruppen mit 1 bis 12 und vorzugsweise 6 oder weniger Kohlenstoffen und ganz besonders bevorzugt drei bis fünf Kohlenstoffen umfassen. Auch mit R_f-Gruppen, die relativ kurz sind (d. h. eine Kohlenstoffkettenlänge von weniger als acht Kohlenstoffatomen), verleihen diese fluorchemischen Zusammensetzungen überraschenderweise hervorragendes Öl- und Wasserabweisungsvermögen und Fleckenablösungsvermögen oder Fleckenunempfindlichkeit und weisen hohe dynamische Wasser- und Hexadecankontaktwinkel auf. Wenngleich Zusammensetzungen, die einen niedrigen Fluorgehalt umfassen, weniger teuer sind, sind R_f-Gruppen, die kürzer als acht Kohlenstoffatome sind, in der Regel vom Fachmann übersehen worden, da angenommen wurde, daß sie schlechtes Öl- und Wasserabweisungsvermögen und schlechte Fleckenunempfindlichkeit verleihen.

[0007] Wenn die Verbindungen ferner wasserlöslichmachende Gruppen umfassen, weisen die erfindungsgemäßen fluorchemischen Zusammensetzungen Wasserlöslichkeit oder Wasserdispergierbarkeit auf und liefern gleichzeitig überraschend gute Wasserabweisungs- und Fleckenablösungseigenschaften. Zu diesen Ausführungsformen gehören beispielsweise diejenigen chemischen Zusammensetzungen, die ein Esteroligomer mit einer oder mehreren löslichmachenden Gruppen umfassen. Zu den löslichmachenden Gruppen gehören Carboxylat, Sulfat, Sulfonat, Phosphat, Phosphonat, Ammonium, quarternäres Ammonium und Gemische davon. Diese Ausführungsformen eignen sich besonders gut für einheitliche topische Behandlungen auf verschiedenen Substraten, wo die Verwendung von organischen Lösungsmitteln unerwünscht ist.

[0008] Wenn die Verbindungen ferner polymerisierbare Gruppen umfassen, weisen die von den erfindungsgemäßen fluorchemischen Zusammensetzungen abgeleiteten Beschichtungen eine erhöhte Dauerhaftigkeit auf. Das heißt, daß die Abweisungs- und Fleckenunempfindlichkeitseigenschaften auch nach Abrasion, Scheuern, Waschen und Verschleiß erhalten bleiben.

[0009] Eine andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft eine Beschichtungszusammensetzung, umfassend die erfindungsgemäße fluorchemische Zusammensetzung und ein Lösungsmittel. In dieser Ausführungsform ist die fluorchemische Zusammensetzung in dem Lösungsmittel gelöst oder dispergiert. Bei der Auftragung auf ein Substrat liefert diese Beschichtungszusammensetzung eine einheitliche Verteilung der chemischen Zusammensetzung auf dem Substrat, ohne das Aussehen des Substrats zu verändern. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur wasser- und ölabweisenden, fleckenlösenden oder fleckenunempfindlichen Ausrüstung eines Substrats, bestehend aus einer oder mehreren Oberflächen, umfassend die Schritte des:

(a) Aufbringens der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung auf eine oder mehrere Oberflächen des Substrats, wobei die Beschichtungszusammensetzung:
(i) mindestens ein Lösungsmittel und
(ii) die erfindungsgemäße fluorchemische Zusammensetzung umfaßt; und
(b) Härtens der Beschichtungszusammensetzung.

[0010] Die erfindungsgemäßen fluorchemischen Zusammensetzungen können als Beschichtungen auf verschiedenste Substrate aufgebracht werden, beispielsweise durch topisches Aufbringen, um den Substraten Öl- und Wasserabweisungsvermögen, Fleckenablösungs- und Fleckenunempfindlichkeitseigenschaften zu verleihen.

[0011] Bei der Prüfung von mit den erfindungsgemäßen fluorchemischen Zusammensetzungen beschichteten Substraten wurden unerwarteterweise hohe dynamische Wasser- und Hexadecankontaktwinkel beobachtet.

[0012] Bei Aufbringen als Beschichtung können die erfindungsgemäßen Chemischen Zusammensetzungen einen einheitlichen Film liefern. Als Beschichtung aufgebracht, ändern die erfindungsgemäßen Chemischen Zusammensetzungen das Aussehen des Substrats, auf das sie aufgebracht werden, nicht. Außerdem ist bei bestimmten erfindungsgemäßen Chemischen Zusammensetzungen eine Hochtemperaturhärtung nicht notwendig; sie können bei Umgebungstemperatur gehärtet (d. h. getrocknet) werden. Einige Zusammensetzungen erfordern eine höhere Temperatur, d. h. bis zu 130°C.

[0013] Die erfindungsgemäßen fluorchemischen Zusammensetzungen können auch in ein Polymer als Polymerschmelzemischung eingearbeitet sein. Die Polymerzusammensetzung umfaßt ein oder mehrere thermoplastische oder duroplastische Polymere und die erfindungsgemäße fluorchemische Zusammensetzung. Die

vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer abweisenden Zusammensetzung, umfassend die Schritte des

(a) Kombinierens der fluorchemischen Zusammensetzung und mindestens eines thermoplastischen Polymers und

(b) Schmelzeverarbeitens der resultierenden Kombination.

[0014] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung einer abweisenden Zusammensetzung, umfassend die Schritte des:

(a) Kombinierens der fluorchemischen Zusammensetzung und mindestens eines duroplastischen Polymers oder Ceramers oder der reaktiven Vorläufer des Polymers oder Ceramers und

(b) Härtens der resultierenden Kombination.

[0015] Die vorliegende Erfindung stellt auch einen Gegenstand bereit, der ein mit der erfindungsgemäßen fluorchemischen Zusammensetzung beschichtetes oder gemischtes Substrat umfaßt. Nach Aufbringen und Härten der fluorchemischen Zusammensetzung auf dem Substrat oder Schmelzemischen der fluorchemischen Zusammensetzung mit dem Substrat weist das Substrat überraschend hohe Wasser- und Hexadecankontaktwinkel auf, die normalerweise mit Wasser- und Ölabweisungsvermögen, Fleckenablösungs- oder Fleckenunempfindlichkeitseigenschaften korreliert werden.

[0016] Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur wasser- und ölabweisenden, fleckenablösenden oder fleckenunempfindlichen Ausrüstung eines geformten Gegenstands, umfassend die Schritte des:

(a) Schmelzemischens einer fluorchemischen Zusammensetzung mit einem oder mehreren thermoplastischen Polymeren und

(b) Formens der Schmelzemischung zu einem geformten Gegenstand.

[0017] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer abweisenden Zusammensetzung, umfassend die Schritte des

(a) Kombinierens einer fluorchemischen Zusammensetzung und mindestens eines thermoplastischen Polymers und

(b) Schmelzeverarbeitens der resultierenden Kombination.

[0018] Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur wasser- und ölabweisenden, fleckenablösenden oder fleckenunempfindlichen Ausrüstung eines Gegenstands, umfassend die Schritte des:

(a) Schmelzemischens einer erfindungsgemäßen fluorchemischen Zusammensetzung mit einem oder mehreren thermoplastischen Polymeren und

(b) Formens der Schmelzemischung zu einem geformten Gegenstand.

[0019] Sofern nicht anders vermerkt, haben die folgenden in der Beschreibung und den Ansprüchen verwendeten Begriffe die nachstehend angegebenen Bedeutungen:

"Acyloxy" bedeutet einen Rest -OC(O)R, wobei R Alkyl, Alkenyl und Cycloalkyl, z. B. Acetoxy, 3,3,3-Trifluoracetoxy, Propionyloxy, ist.

„Alkoxy" bedeutet einen Rest -OR, wobei R eine Alkylgruppe gemäß nachstehender Definition ist, z. B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy.

„Alkyl" bedeutet einen linearen gesättigten einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit ein bis zwölf Kohlenstoffatomen oder einen verzweigten gesättigten einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit drei bis zwölf Kohlenstoffatomen, z. B. Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, Pentyl.

„Alkylen" bedeutet einen linearen gesättigten zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit eins bis zwölf Kohlenstoffatomen oder einen verzweigten gesättigten zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit drei bis zwölf Kohlenstoffatomen, z. B. Methylen, Ethylen, Propylen, 2-Methylpropylen, Pentylen, Hexylen.

„Aralkylen" bedeutet einen oben definierten Alkylenrest mit einer an den Alkylenrest gebundenen aromatischen Gruppe, z. B. Benzyl, Pyridylmethyl, 1-Naphthylethyl.

„Gehärtete chemische Zusammensetzungen" bedeutet, daß die chemische Zusammensetzung getrocknet ist oder Lösungsmittel von Umgebungstemperatur oder höher bis zur Trockne, bis zu ungefähr 24 Stunden, von der chemischen Zusammensetzung abgedampft worden ist.

„Faseriges Substrat" bedeutet Materialien, die aus synthetischen oder anorganischen Fasern bestehen, wie Gewebe, Gestricke, Gewirke, Vliesstoffe, Teppiche und andere Textilien; und Materialien, die aus natürlichen Fasern bestehen, wie Baumwolle, Papier und Leder.

„Fluorkohlenstoffmonoalkohol" bedeutet eine Verbindung mit einer Hydroxylgruppe und einer Perfluoralkyl- oder einer Perfluorheteroalkylgruppe, z. B. $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$, $C_4F_9CH_2CH_2OH$,

$C_2F_5O(C_2F_4O)_3CF_2CONHC_2H_4OH$, c-$C_6F_{11}CH_2OH$.
„Hartes Substrat" bedeutet ein beliebiges starres Material, das seine Form behält, z. B. Glas, Keramik, Beton, Naturstein, Holz, Metalle, Kunststoffe.
„Heteroacyloxy" hat im wesentlichen die oben für Acyloxy angegebene Bedeutung, außer das ein oder mehrere Heteroatome (d. h. Sauerstoff, Schwefel und/oder Stickstoff) in der Gruppe R vorhanden sein können und die Gesamtzahl der vorhandenen Kohlenstoffatome bis zu 50 betragen kann, z. B. $CH_3CH_2OCH_2CH_2C(O)O$-, $C_4H_9OCH_2CH_2OCH_2CH_2C(O)O$-, $CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2C(O)O$-.
„Heteroalkoxy" hat im wesentlichen die oben für Alkoxy angegebene Bedeutung, außer daß ein oder mehrere Heteroatome (d. h. Sauerstoff, Schwefel und/oder Stickstoff) in der Alkylkette vorhanden sein können und die Gesamtzahl der vorhandenen Kohlenstoffatome bis zu 50 betragen kann, z. B. $CH_3CH_2OCH_2CH_2O$-, $C_4H_9OCH_2CH_2OCH_2CH_2O$-, $CH_3O(CH_2CH_2O)_nH$.
„Heteroalkyl" hat im wesentlichen die oben für Alkyl angegebene Bedeutung, außer daß ein oder mehrere Heteroatome (d. h. Sauerstoff, Schwefel und/oder Stickstoff) in der Alkylkette vorhanden sein können, wobei diese Heteroatome durch mindestens einen Kohlenstoff voneinander getrennt sind, z. B. $CH_3CH_2OCH_2CH_2$-, $CH_3CH_2OCH_2CH_2OCH(CH_3)CH_2$-, $C_4F_9CH_2CH_2SCH_2CH_2$-.
„Heteroalkylen" hat im wesentlichen die oben für Alkylen angegebene Bedeutung, außer daß ein oder mehrere Heteroatome (d. h. Sauerstoff, Schwefel und/oder Stickstoff) in der Alkylenkette vorhanden sein können, wobei diese Heteroatome durch mindestens einen Kohlenstoff voneinander getrennt sind, z. B. -CH_2OCH_2O-, -$CH_2CH_2OCH_2CH_2$-, -$CH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2$-, -$CH_2CH_2SCH_2CH_2$-.
„Heteroarylalkylen" bedeutet einen oben definierten Aralkylenrest, außer daß kettenständige Sauerstoff-, Schwefel- und/oder Stickstoffatome vorhanden sein können, z. B. Phenylenoxymethyl, Phenylenoxyethyl, Benzylenoxymethyl.
„Halogen" bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise Fluor und Chlor.
„Perfluoralkyl" hat im wesentlichen die oben für „Alkyl" angegebene Bedeutung, außer daß alle oder im wesentlichen alle der Wasserstoffatome des Alkylrests durch Fluoratome ersetzt sind und die Zahl der Kohlenstoffatome eins bis zwölf beträgt, z. B. Perfluorpropyl, Perfluorbutyl, Perfluoroctyl.
„Perfluoralkylen" hat im wesentlichen die oben für „Alkylen" angegebene Bedeutung, außer daß alle oder im wesentlichen alle der Wasserstoffatome des Alkylenrests durch Fluoratome ersetzt sind, z. B. Perfluorpropylen, Perfluorbutylen, Perfluoroctylen.
„Perfluorheteroalkyl" hat im wesentlichen die oben für „Heteroalkyl" angegebene Bedeutung, außer daß alle oder im wesentlichen alle der Wasserstoffatome des Heteroalkylrests durch Fluoratome ersetzt sind und die Zahl der Kohlenstoffatome 3 bis 100 beträgt, z. B. $CF_3CF_2OCF_2CF_2$-, $CF_3CF_2O(CF_2CF_2O)_3CF_2CF_2$-, $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_mCF(CF_3)CF_2$-, wobei m 10 bis 30 ist.
„Perfluorheteroalkylen" hat im wesentlichen die oben für „Heteroalkylen" angegebene Bedeutung, außer daß alle oder im wesentlichen alle der Wasserstoffatome des Heteroalkylenrests durch Fluoratome ersetzt sind und die Zahl der Kohlenstoffatome 3 bis 100 beträgt, z. B. -CF_2OCF_2-, -$CF_2O(CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_mCF_2$-
„Perfluorierte Gruppe" bedeutet eine organische Gruppe, wobei alle oder im wesentlichen alle der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind, z. B. Perfluoralkyl, Perfluorheteroalkyl.
„Polyacylverbindung" bedeutet eine Verbindung mit zwei oder mehr Acylgruppen oder Derivat davon, wie Carbonsäure, Ester oder Halogenid, die an eine mehrwertige organische Gruppe gebunden sind, z. B. Dimethyladipat.
„Polyol" bedeutet eine organische Verbindung oder ein Polymer mit durchschnittlich mindestens 2 primären oder sekundären Hydroxylgruppen pro Molekül, z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,6-Hexandiol.
„Porös" bedeutet zur Aufnahme einer Flüssigkeit befähigt.

[0020] Die erfindungsgemäßen fluorchemischen Zusammensetzungen umfassen das Kondensationsreaktionsprodukt von (a) einem oder mehreren fluorierten Polyolen, (b) einer oder mehreren Polyacylverbindungen (wie Carbonsäuren, Estern, Acylhalogeniden) und (c) einer oder mehreren monofunktionellen fluorhaltigen Verbindungen, die eine funktionelle Gruppe umfassen, welche mit der Hydroxylgruppe des Polyols (a) oder mit der Acylgruppe der Polyacylverbindung (b) reaktiv ist. Die fluorierten Polyolverbindungen umfassen ferner mindestens eine fluorhaltige Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Perfluoralkyl, Perfluorheteroalkyl und Perfluorheteroalkylen. Die Esteroligomere können ferner ein oder mehrere nichtfluorierte Polyole umfassen.

[0021] Gegebenenfalls können die Verbindungen ferner ein oder mehrere wasserlöslichmachende Gruppen umfassen durch das weitere Reaktionsprodukt einer eine oder mehrere wasserlöslichmachende Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat-, Phosphat-, Phosphonat-, Ammonium- und quarternären Ammoniumgruppen, und mindestens eine elektrophile oder nukleophile Einheit, die mit einer Hydroxylgruppe oder einer Acylgruppe reaktiv ist, umfaßt.

[0022] Gegebenenfalls können die Verbindungen ferner ein oder mehrere polymerisierbare Gruppen umfassen durch das weitere Reaktionsprodukt einer Verbindung, die eine oder mehrere polymerisierbare Gruppen und mindestens eine elektrophile oder nukleophile Einheit, die mit einer Hydroxylgruppe oder einer Acylgruppe reaktiv ist, umfaßt.

[0023] Die Verbindung oder das Oligomer umfaßt mindestens eine wiederholbare oder sich wiederholende polymerisierte Einheit. Jede wiederholbare oder sich wiederholende Einheit umfaßt eine oder mehrere anhängende oder in der Kette stehende fluorhaltige Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Perfluoralkyl, Perfluoralkylen, Perfluorheteroalkyl und Perfluorheteroalkylen, und eine Estergruppe, die bei der Reaktion zwischen einem Polyol und einer Polyacylverbindung gebildet wird. Die Verbindung oder das Oligomer ist mit (i) einer oder mehreren Perfluoralkylgruppen, einer oder mehreren Perfluorheteroalkylgruppen oder einem Gemisch davon terminiert. Der Kürze halber soll „Oligomer" Verbindungen und Oligomere umfassen.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt die erfindungsgemäße fluorchemische Zusammensetzung ein Gemisch von sich aus der Umsetzung von (a) einer oder mehreren Polyacylverbindungen, (b) einem oder mehreren Polyolen und (c) einer oder mehreren fluorchemischen monofunktionellen Verbindungen, wobei mindestens eine der Polyolverbindungen eine fluorierte Gruppe umfaßt, ergebenden Estermolekülen. Das Gemisch von Estermolekülen umfaßt vorzugsweise Estermoleküle mit variierender Zahl von sich wiederholenden oder wiederholbaren Einheiten einschließlich von null, einer, zwei und mehr sich wiederholenden Einheiten. Dieses Gemisch von Estermolekülen, die eine variierende Zahl von sich wiederholenden Einheiten umfassen, erlaubt das einfache Mischen der obigen Komponenten bei der Herstellung der fluorchemischen Zusammensetzung.

[0025] Die erfindungsgemäße fluorchemische Zusammensetzung umfaßt ein Gemisch von sich aus der Umsetzung von mindestens einer Diacylverbindung (oder einem Derivat davon, beispielsweise einem Dicarbonsäurehalogenid, einem Dicarbonsäureanhydrid oder einem Dicarbonsäureester), mindestens einem fluorierten Polyol und mindestens einem fluorhaltigen Monoalkohol oder mindestens einer fluorhaltigen Monocarbonsäure (oder Derivat) ergebenden Estermolekülen mit der Maßgabe, daß mindestens ein Teil der Polyolverbindungen aus einer anhängenden oder in der Kette stehenden fluorhaltigen Gruppe besteht.

[0026] Die fluorchemische Zusammensetzung kann somit eine einzige fluorhaltige Esterverbindung oder ein einziges Oligomer mit einer bestimmten Zahl der angegebenen sich wiederholenden oder wiederholbaren Einheiten (eine Zahl größer gleich 1) oder ein Gemisch von derartigen Verbindungen und/oder Oligomeren mit verschiedenen Zahlen von Wiederholungseinheiten umfassen. Vorzugsweise umfaßt die Zusammensetzung ein Gemisch von Estermolekülen mit variierender Struktur, besonders bevorzugt ein Gemisch aus mindestens einem Esteroligomer (2 oder mehr Wiederholungseinheiten) und mindestens einer Esterverbindung (als wiederholbare Einheit). Die gesamte fluorchemische Zusammensetzung enthält im allgemeinen, bezogen auf die in dem System vorliegende Menge an Feststoffen, mindestens drei Gewichtsprozent und vorzugsweise mindestens fünf Gewichtsprozent kohlenstoffgebundenes Fluor in Form von fluorchemischen Gruppen.

[0027] Die Esterverbindungen und -oligomere können durch die folgende Formel (I) wiedergegeben werden:

$$R_fQ[OR^2]_o[-OC(O)-R^1-C(O)O-R^2O-]_o[C(O)-R^1-C(O)]_m-Z \qquad (I)$$

wobei:
o eine Zahl von 0 bis 1 inklusive ist;
n eine Zahl von 1 bis 10 inklusive ist;
m eine Zahl von 0 bis 1 inklusive ist;
R_f eine Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 12, vorzugsweise 6 oder weniger und ganz besonders bevorzugt 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Perfluorheteroalkylgruppe mit 3 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei alle vorhandenen Perfluorkohlenstoffketten 1 bis 6 und vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen, ist;
Q eine zweiwertige verbindende Gruppe ist;
R^1 eine mehrwertige organische Gruppe ist, die ein Rest einer Polyacylverbindung ist, d. h. eine gerad- oder verzweigtkettige Alkylen Cycloalkylen- oder Heteroalkylengruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und ganz besonders bevorzugt 2 Kohlenstoffatomen, oder eine Arylengruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen;
R^2 eine zweiwertige organische Gruppe ist, die ein Rest des Polyols ist, wovon mindestens ein Teil substituiert ist mit einer oder mehreren Perfluoralkylgruppen, Perfluorheteroalkylgruppen, Perfluorheteroalkylengruppen oder Gemischen davon oder eine oder mehrere Perfluoralkylgruppen, Perfluorheteroalkylgruppen, Perfluorheteroalkylengruppen oder Gemische davon enthält, und

Z R_fQ-, eine wasserlöslichmachende Gruppe oder eine polymerisierbare Gruppe ist.

[0028] Im Hinblick auf die oben beschriebenen Gruppen R_f ist es bevorzugt, daß die Gruppen R_f sechs oder weniger Kohlenstoffatome aufweisen. Es wird angenommen, daß die kürzerkettigen Gruppen R_f eine verringerte Bioakkumulationsneigung haben, wie in US 5,688,884 beschrieben.

[0029] Im Hinblick auf die oben beschriebenen Gruppen R^1 versteht es sich, daß die Gruppe R^1 ferner durch eine anhängende Acylgruppe (oder Äquivalent davon) substituiert sein kann, wie es der Fall wäre, wenn die Polyacylverbindung eine Triacylverbindung wie ein Triester wäre. Die an R^1 anhängende „dritte" Acylgruppe kann als Anknüpfungspunkt einer polymerisierbaren Verbindung oder wasserlöslichmachenden Verbindung dienen. Ganz analog können die Gruppen R^2 ferner durch anhängende Hydroxygruppen substituiert sein, wie es der Fall wäre, wenn das Polyol ein Triol wäre. Die an R^2 anhängende "dritte" Hydroxygruppe kann auch als Anknüpfungspunkt einer polymerisierbaren Zusammensetzung oder wasserlöslichmachenden Verbindung dienen.

[0030] Geeignete verbindende Gruppen Q sind neben einer kovalenten Bindung u. a. die folgenden Strukturen. Für die Zwecke dieser Auflistung ist jedes k unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 20, R_1' ist Wasserstoff, Phenyl oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, und R_2' ist Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Jede Struktur ist ungerichtet, d. h. $-(CH_2)_kC(O)O-$ ist äquivalent zu $-O(O)C(CH_2)_k-$.

$-SO_2NR_1'(CH_2)_kO(O)C$	$-CONR_1'(CH_2)_kO(O)C-$
$-(CH_2)_kO(O)C$	$-CH_2CH(OR_2')CH_2O(O)C-$
$-(CH_2)_kC(O)O-$	$-(CH_2)_kSC(O)-$
$-(CH_2)_kO(CH_2)_kO(O)C-$	$-(CH_2)_kS(CH_2)_kO(O)C-$
$-(CH_2)_kSO_2(CH_2)_kO(O)C-$	$-(CH_2)_kS(CH_2)_kOC(O)-$
$-(CH_2)_kSO_2NR_1'(CH_2)_kO(O)C-$	$-(CH_2)_kSO_2-$
$-SO_2NR_1'(CH_2)_kO-$	$-SO_2NR_1'(CH_2)k-$
$-(CH_2)_kO(CH_2)_kC(O)O-$	$-(CH_2)_kSO_2NR_1'(CH_2)_kC(O)O-$
$-(CH_2)_kSO_2(CH_2)_kC(O)O-$	$-CONR_1'(CH_2)_kC(O)O-$
$-(CH_2)_kS(CH_2)_kC(O)O-$	$-CH_2CH(OR_2')CH_2C(O)O-$
$-SO_2NR_1'(CH_2)_kC(O)O-$	$-(CH_2)_kO-$
$-OC(O)NR'(CH_2)_k-$	$-(CH_2)_kNR_1'-$
$-C_kH_{2k}-OC(O)NH-$	$-C_kH_{2k}-NR_1'C(O)NH-$ und
$-(CH_2)_kNR_1'C(O)O-$	

[0031] Es versteht sich, daß neben einzelnen Verbindungen Gemische von Verbindungen, die der allgemeinen Formel entsprechen, repräsentiert werden können und daß o, m und n durch nichtganzzahlige Werte repräsentiert sein können.

[0032] Bevorzugte Klassen von fluorhaltigen Esterverbindungen und Oligomeren sind diejenigen, die durch die folgenden Formeln wiedergegeben werden

$R_fZR^1-O-(C=O)-R^3-(C=O)-O-[R^4-O-(C=O)-R^3-(C=O)-O]_n-R^1ZR_f$ Formel (IV)

$R_fZR^1-(C=O)-O-R^4-O-(C=O)-[R^3-(C=O)-O-R^4-O-(C=O)]_n-R^1ZR_f$ Formel (V)

(wobei diejenigen der Formeln IV besonders bevorzugt sind), wobei jedes R^1ZR_f unabhängig der Rest mindestens eines fluorhaltigen Monoalkohols oder einer fluorhaltigen Monocarbonsäure (oder Derivat) ist; jedes R^3 und jedes R^4 unabhängig voneinander mindestens eine aliphatisch, heteroaliphatische, gesättigte alicyclische, gesättigte heteroalicyclische, aromatische, heteroaromatische oder polymere Einheit umfaßt und n eine ganze Zahl von mindestens eins ist; mit der Maßgabe, daß R^4 eine anhängende oder in der Kette stehende fluorhaltige Gruppe umfaßt. Die aromatische oder heteroaromatische Einheit kann einen oder mehrere Ringe umfassen (die anneliert oder über eine oder mehrere Spacergruppen, beispielsweise eine aliphatische Gruppe, getrennt sein können), und die benachbarten Estergruppen können an einen einzigen Ring oder an separate Ringe der aromatischen oder heteroaromatischen Einheit gebunden sein. Die Ringe können mit anderen Gruppen substituiert sein, die die Reaktivität von Carbonsäure- oder Hydroxylgruppen nicht stören, keine unerwünsch-

ten Nebenreaktionen verursachen und keine Zersetzung der resultierenden fluorchemischen Zusammensetzung bei der Verwendung verursachen (beispielsweise einer oder mehreren Halogen-, Alkyl-, Alkoxy- oder Arylgruppen als Ersatz für ein oder mehrere ringgebundene Wasserstoffatome). Die polymere Einheit hat vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 4000 (besonders bevorzugt 1000 bis 2500).

[0033] R_f, Z und R^1 sind wie beschrieben. Bei Verwendung einer fluorhaltigen Monocarbonsäure (oder Derivat) können Z und R^1 zusammengenommen eine kovalente Bindung sein. Wenn R^3 aromatisch ist, ist R^3 vorzugsweise Phenylen, Naphthalin, Biphenylen, Bis(phenylen)methylen oder Bis(phenylen)propyliden (besonders bevorzugt Phenylen; ganz besonders bevorzugt meta- oder para-Phenylen). Wenn R^4 nicht aus einer fluorhaltigen Gruppe besteht, ist es vorzugsweise eine zweiwertige aliphatische, gesättigte alicyclische, aliphatische Polyester- oder Poly(oxyalkylen)einheit; besonders bevorzugt eine zweiwertige aliphatische, aliphatische Polyester- oder Poly(oxyalkylen)einheit; noch weiter bevorzugt Hexylen, Ethylen, Propylen, Butylen, Neopentylen, Ethylenoxyethylen, Bis(ethylenoxycarbonyl)phenylen, Polycaprolacton, Polyoxyethylen oder Polyoxypropylen; ganz besonders bevorzugt Hexylen, Butylen, Ethylen oder Propylen. n ist im allgemeinen eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 10; vorzugsweise 1 bis 8; besonders bevorzugt 1 bis 6; ganz besonders bevorzugt 1 bis 4.

[0034] Zur Verwendung bei der Herstellung der erfindungsgemäßen fluorchemischen Zusammensetzungen, umfassend ein Gemisch aus Polyolmolekülen, geeignete Polyole sind u. a. diejenigen organischen Polyole mit einer durchschnittlichen Hydroxylfunktionalität von mehr als 1 (vorzugsweise 2 bis 3; ganz besonders bevorzugt 2, da Diole ganz besonders bevorzugt sind). Die Hydroxylgruppen können primär oder sekundär sein, wobei primäre Hydroxylgruppen wegen ihrer größeren Reaktivität bevorzugt sind.

[0035] Geeignete Polyole sind u. a. diejenigen, die mindestens eine aliphatische, heteroaliphatische, alicyclische, heteroalicyclische, aromatische, heteroaromatische oder polymere Einheit umfassen. Bevorzugte Polyole sind aliphatische oder polymere Polyole, die Hydroxylgruppen als endständige Gruppen enthalten.

[0036] Die Polyole können aus mindestens einer fluorhaltigen Gruppe bestehen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Perfluoralkyl-, Perfluorheteroalkyl- und Perfluoralkyleneinheiten. Alle Perfluorkohlenstoffketten, die diese Perfluoreinheiten umfassen, sind vorzugsweise sechs oder weniger Kohlenstoffatome. Perfluoralkyleinheiten sind bevorzugt, wobei Perfluoralkyleinheiten mit 6 oder weniger Kohlenstoffatomen bevorzugt und mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen besonders bevorzugt sind. Perfluorheteroalkyleinheiten können 3 bis 50 Kohlenstoffatome aufweisen. Perfluorheteroalkylengruppen können 3 bis 50 Kohlenstoffatome aufweisen. Perfluorheteroalkyl- und Alkyleneinheiten sind vorzugsweise Perfluorpolyether, die keine Perfluorkohlenstoffkette mit mehr als sechs Kohlenstoffatomen enthalten.

[0037] Bei der Herstellung bestimmter der erfindungsgemäßen fluorchemischen Zusammensetzungen können vorteilhafterweise Gemische von fluorierten und nichtfluorierten Polyolen verwendet werden. Beispielsweise kann die Mitverwendung eines nichtfluorierten Polyols die Schmelztemperatur der fluorchemischen Zusammensetzung verändern und sie so bei den bei einer gegebenen Anwendung normalerweise verwendeten Verarbeitungstemperaturen effektiver machen. Durch Ersatz eines Teils des teureren fluorierten Polyols bzw. der teureren fluorierten Polyole durch das billigere nichtfluorierte Polyol bzw. die billigeren nichtfluorierten Polyole wird auch eine erhöhte Kosteneffektivität erzielt. Die Wahl des nichtfluorierten Polyols bzw. der nichtfluorierten Polyole und der zu verwendenden Menge richtet nach den Leistungsanforderungen, beispielsweise Schmelztemperatur und Abweisungsvermögen. Ein brauchbarer Bereich von Verhältnissen von nichtfluoriertem Polyol bzw. nichtfluorierten Polyolen zu fluorierten Polyolen beträgt 1:1 bis 1:100.

[0038] Somit kann das fluorchemische Esteroligomer die Kondensationsreaktionsprodukte von einem oder mehreren fluorierten Polyolen, einem oder mehreren nichtfluorierten Polyolen, einer oder mehreren Polyacylverbindungen und einer oder mehreren monofunktionellen fluorhaltigen Verbindungen umfassen.

[0039] Bei der vorliegenden Erfindung verwendbare Polyole können gegebenenfalls durch andere Gruppen einschließlich von wasserlöslichen Gruppen und polymerisierbaren Gruppen substituiert sein oder diese Gruppen enthalten. Löslichmachende Gruppen sind u. a. Carboxylat, Sulfat, Sulfonat, Phosphat, Phosphonat, Ammonium, quaternäres Ammonium. Polymerisierbare Gruppen sind u. a. Acrylat, Methacrylat, Vinyl, Allyl, Glycidyl. Sowohl die fluorierten als auch die nichtfluorierten Polyole können ferner eine wasserlöslichmachende oder polymerisierbare Gruppe umfassen.

[0040] Repräsentative Beispiele für geeignete fluorierte Polyole, die aus mindestens einer fluorhaltigen Grup-

pe bestehen, sind $R_fSO_2N(CH_2CH_2OH)_2$, wie N-Bis(2-hydroxyethyl)perfluorbutylsulfonamid; $R_fOC_6H_4SO_2N(CH_2CH_2OH)_2$; $R_fSO_2N(R')CH_2CH(OH)CH_2OH$, wie $C_6F_{13}SO_2N(C_3H_7)CH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CON(CH_2CH_2OH)_2$; $R_fCON(CH_2CH_2OH)_2$; $CF_3CF_2(OCF_2CF_2)_3OCF_2CON(CH_3)CH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fOCH_2CH(OH)CH_2OH$, wie $C_4F_9OCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CH_2SC_3H_6OCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CH_2SC_3H_6CH(CH_2OH)_2$; $R_fCH_2CH_2SCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CH_2SCH(CH_2OH)CH_2CH_2OH$; $R_fCH_2CH_2CH_2SCH_2CH(OH)CH_2OH$, wie $C_5F_{11}(CH_2)_3SCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CH_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$, wie $C_5F_{11}(CH_2)_3OCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CH_2CH_2OC_2H_4OCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CH_2(CH_3)OCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_f(CH_2)_4SC_3H_6CH(CH_2OH)CH_2OH$; $R_f(CH_2)_4SCH_2CH(CH_2OH)_2$; $R_f(CH_2)_4SC_3H_6OCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CH(C_4H_9)SCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CH(OH)CH_2SCH_2CH_2OH$; $R_fCH_2CH(OH)CH_2SCH_2CH_2OH$; $R_fCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH_2OH$; $R_fCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fR''SCH(R'''OH)CH(R'''OH)SR''R_f$; $(R_fCH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2)_2C(CH_2OH)_2$; $((CF_3)_2CFO(CF_2)_2(CH_2)_2SCH_2)_2C(CH_2OH)_2$; $(R_fR''SCH_2)_2O(CH_2OH)_2$; 1,4-Bis(1-hydroxy-1,1-dihydroperfluorethoxyethyoxy)perfluor-n-butan ($HOCH_2CF_2OC_2F_4O(CF_2)_4OC_2F_4OCF_2CH_2OH$); 1,4-Bis(1-hydroxy-1,1-dihydroperfluorpropoxy)perfluor-n-butan. ($HOCH_2CF_2CF_2O(CF_2)_4OCF_2CF_2CH_2OH$); durch ringöffnende Polymerisation von fluoriertem Oxetan hergestellte fluorierte Oxetanpolyole, wie Poly-3-Fox™ (erhältlich von Omnova Solutions, Inc., Akron Ohio); durch ringöffnende Polymerisation eines durch eine fluorierte organische Gruppe substituierten Epoxids mit einer Verbindung mit mindestens zwei Hydroxylgruppen hergestellte Polyetheralkohole, wie in der US-PS 4,508,916 (Newell et al.) beschrieben; und Perfluorpolyetherdiole, wie Fomblin™ ZDOL ($HOCH_2CF_2O(CF_2O)_{8-12}(CF_2CF_2O)_{8-12}CF_2CH_2OH$, erhältlich von Ausimont); wobei R_f eine Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Perfluorheteroalkylgruppe mit 3 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei alle vorhandenen Perfluorkohlenstoffketten 6 oder weniger Kohlenstoffatome aufweisen, ist; R' Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist; R'' gerad- oder verzweigtkettiges Alkylen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkylenthioalkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkylenoxyalkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Alkyleniminoalkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, wobei das Stickstoffatom als dritten Substituenten Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen enthält; und R''' gerad- oder verzweigtkettiges Alkylen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Alkylenpolyoxyalkylen der Formel $C_rH_{2r}(OC_SH_{2S})n$ ist, wobei r 1-12 ist, s 2-6 ist und t 1-40 ist.

[0041] Bevorzugte Polyole, die aus mindestens einer fluorhaltigen Gruppe bestehen, sind u. a. N-Bis(2-hydroxyethyl)perfluorbutylsulfonamid; durch ringöffnende Polymerisation von fluoriertem Oxetan hergestellte fluorierte Oxetanpolyole, wie Poly-3-Fox™ (erhältlich von Omnova Solutions, Inc., Akron Ohio); durch ringöffnende Polymerisation eines durch eine fluorierte organische Gruppe substituierten Epoxids mit einer Verbindung mit mindestens zwei Hydroxylgruppen hergestellte Polyetheralkohole, wie in der US-PS 4,508,916 (Newell et al.) beschrieben; Perfluorpolyetherdiole, wie Fomblin™ ZDOL ($HOCH_2CF_2O(CF_2O)_{8-12}(CF_2CF_2O)_{8-12}CF_2CH_2OH$, erhältlich von Ausimont); 1,4-Bis(1-hydroxy-1,1-dihydroperfluorethoxyethoxy)perfluor-n-butan ($HOCH_2CF_2OC_2F_4O(CF_2)_4OC_2F_4OCF_2CH_2OH$) und 1,4-Bis(1-Hydroxy-1,1-dihydroperfluorpropoxy)perfluor-n-butan ($HOCH_2CF_2CF_2O(CF_2)_4OCF_2CF_2CH_2OH$).

[0042] Besonders bevorzugte Polyole, die aus mindestens einer fluorhaltigen Gruppe bestehen, sind u. a. N-Bis(2-hydroxyethyl)perfluorbutylsulfonamid; 1,4-Bis(1-hydroxy-1,1-dihydroperfluorpropoxy)perfluor-n-butan ($HOCH_2CF_2CF_2O(CF_2)_4OCF_2CF_2CH_2OH$).

[0043] Repräsentative Beispiele für geeignete nichtpolymere, nichtfluorierte Polyole sind Alkylenglykole, Polyhydroxyalkane und andere Polyhydroxyverbindungen. Zu den Alkylenglykolen gehören beispielsweise 1,2-Ethandiol; 1,2-Propandiol; 3-Chlor-1,2-propandiol; 1,3-Propandiol; 1,3-Butandiol; 1,4-Butandiol; 2-Methyl-1,3-Propandiol; 2,2-Dimethyl-1,3-Propandiol (Neopentylglykol); 2-Ethyl-1,3-propandiol; 2,2-Diethyl-1,3-propandiol; 1,5-Pentandiol; 2-Ethyl-1,3-Pentandiol; 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol; 3-Methyl-1,5-pentandiol; 1,2-, 1,5- und 1,6-Hexandiol; 2-Ethyl-1,6-hexandiol; Bis(hydroxymethyl)cyclohexan; 1,8-Octandiol; Bicyclooktandiol; 1,10-Decandiol; Tricyclodecankdiol; Norbornandiol und 1,18-Dihydroxyoktadecan. Zu den Polyhydroxyalkanen gehören beispielsweise Glycerin; Trimethylolethan; Trimethylolpropan; 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol; 1,2,6-Hexantriol; Pentaerythrit; Chinit; Mannit und Sorbit. Zu den anderen Polyhydroxyverbindungen gehören beispielsweise Polyole, wie Di(ethylenglykol); Tri(ethylenglykol); Tetra(ethylenglykol); Tetramethylenglykol; Dipropylenglykol; Diisopropylenglykol; Tripropylenglykol; Bis(hydroxymethyl)propionsäure; N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan; Bicine; 1,11-(3,6-Dioxaundecan)diol; 1,14-(3,6,9,12-Tetraoxatetradecan)diol; 1,8-(3,6-Dioxa-2,5,8-trimethyloktan)diol; 1,14-(5,10-Dioxatetradecan)diol; Rizinusöl, 2-Butin-1,4-diol; N,N-Bis(hydroxyethyl)benzamid; 4,4'-Bis(hydroxymethyl)diphenylsulfon; 1,4-Benzoldimethanol; 1,3-Bis(2-hydroxyethoxy)benzol; 1,2-Dihydroxybenzol; Resorzin; 1,4-Dihydroxybenzol; 3,5-, 2,6-, 2,5- und 2,4-Dihydroxybenzoesäure; 1,6-, 2,6-, 2,5- und 2,7-Dihydroxynaphthalin; 2,2'- und 4,4'-Biphenol; 1,8-Dihydroxybiphenyl; 2,4-Dihydroxy-6-methylpyrimidin; 4,6-Dihydroxypyrimidin; 3,6-Dihydroxypyridazin; Bisphenol A; 4,4'-Ethylidenbisphenol; 4,4'-Isopropylidenbis(2,6-dimethylphenol); Bis(4-hydro-

xyphenyl)methan; 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan(bisphenol-C); 1,4-Bis(2-hydroxyethyl)piperazin; Bis(4-hydroxyphenyl)ether sowie andere aliphatische, heteroaliphatische, gesättigte alicyclische, aromatische gesättigte heteroalicyclische und heteroaromatische Polyole und Gemische davon.

[0044] Repräsentative Beispiele für verwendbare Polymere nichtfluorierter Polyole sind Polyoxyethylen, Polyoxypropylen und ethylenoxidterminierte Polypropylenglykole und Triole mit Molekulargewichten von 200 bis 2000, was Äquivalentgewichten von 100 bis 1000 für die Diole bzw. 70 bis 700 für Triole entspricht; Polytetramethylenglykole mit variierendem Molekulargewicht; Polydialkylsiloxandiole mit variierendem Molekulargewicht; hydroxyterminierte Polyester und hydroxyterminierte Polylactone (z. B. Polycaprolactonpolyole); hydroxyterminierte Polyalkadiene (z. B. hydroxylterminierte Polybutadiene). Falls gewünscht, können Gemische von polymeren Polyolen verwendet werden.

[0045] Verwendbare im Handel erhältliche polymere nichtfluorierte Polyole sind u. a. Carbowax™-Poly(ethylenglykol)-Materialien mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 200 bis 2000 (erhältlich von Union Carbide Corp.); Poly(propylenglykol)-Materialien, wie PPG-425 (erhältlich von Lyondell Chemicals); Blockcopolymere von Poly(ethylenglykol) und Poly(propylenglykol), wie Pluronic™ L31 (erhältlich von BASF Corporation); Bisphenol-A-ethoxylat, Bisphenol-A-propyloxylat und Bisphenol-A-propoxylat/ethoxylat (erhältlich von Sigma-Aldrich); Polytetramethylenetherglykole, wie Polymeg™ 650 und 1000 (erhältlich von Quaker Oats Company) und Terathane™-Polyole (erhältlich von DuPont); hydroxylterminierte Polybutadienharze, wie Poly bd™-Materialien (erhältlich von Elf Atochem); die „PeP"-Reihe (erhältich von Wyandotte Chemicals Corporation) von Polyoxyalkylentetrolen mit sekundären Hydroxylgruppen, beispielsweise „PEP" 450, 550 und 650; Polycarprolactonpolyole mit M_n im Bereich von 200 bis 2000, wie Tone™ 0201, 0210, 0301 und 0310 (erhältlich von Union Carbide); „Paraplex™ U-148" (erhältlich von Rohm und Haas), ein aliphatisches Polyesterdiol; Polyesterpolyole, wie die Multron™-Poly(ethylenadipat)polyole (erhältlich von Mobay Chemical Co.); Polycarbonatdiole, wie Duracarb™ 120, ein Hexandiolcarbonat mit M_n = 900 (erhältlich von PPG Industries Inc.); und Gemische davon.

[0046] Bevorzugte nichtfluorierte Polyole sind u. a. 1,2-Ethandiol; 1,2- und 1,3-Propandiol; 1,3- und 1,4-Butandiol; (Neopentylglykol); 1,5-Pentandiol; 3-Methyl-1,5-pentandiol; 1,2-, 1,5- und 1,6-Hexandiol; Bis(hydroxymethyl)cyclohexan; 1,8-Oxandiol; 1,10-Decandiol; Di(ethylenglykol); Tri(ethylenglykol); Tetra(ethylenglykol); Dipropylenglykol; Di(isopropylenglykol); Tri(propylenglykol); Poly(ethylenglykol)diole (zahlenmittleres Molekulargewicht von 200 bis 1500); Poly(di)ethylenglykol(phthalat)diol (zahlenmittlere Molekulargewichte von beispielsweise 350 oder 575); Poly(propylenglykol)diole (zahlenmittleres Molekulargewicht von 200 bis 500); Blockcopolymere von Poly(ethylenglykol) und Poly(propylenglykol), wie Pluronic™ L31 (erhältlich von BASF Corporation); Polycarprolactondiole (zahlenmittleres Molekulargewicht von 200 bis 600); Resorcin; Hydrochinon; 1,6-, 2,5-, 2,6- und 2,7-Dihydroxynaphthalin; 4,4'-Biphenol; Bisphenol A; Bis(4-hydroxyphenyl)methan und Gemische davon.

[0047] Besonders bevorzugt nichtfluorierte Polyole sind u. a. 1,2-Ethandiol; 1,2- und 1,3-Propandiol; 1,4-Butandiol; (Neopentylglykol); 1,2- und 1,6-Hexandiol; Di(ethylenglykol); Tri(ethylenglykol); Poly(di)ethylenglykol(phthalat)diol (zahlenmittlere Molekulargewichte von beispielsweise 350 oder 575); Poly(ethylenglykol)diole (zahlenmittleres Molekulargewicht von beispielsweise 200, 300, 400); Polypropylenglykol (zahlenmittleres Molekulargewicht von beispielsweise 425); Dimerdiol; Polycarprolactondiol (zahlenmittleres Molekulargewicht von beispielsweise 530); 3,5-Dihydroxybenzol; Bisphenol A; Resorcin; Hydrochinon und Gemische davon.

[0048] Polyacylverbindungen und Derivate davon (beispielsweise Dicarbonsäurehalogenide, Dicarbonsäureanhydride und Dicarbonsäureester), die zur Verwendung bei der Herstellung der fluorchemischen Zusammensetzung geeignet sind, umfassen mindestens eine aliphatische, heteroaliphatische (d. h. in der Kette stehende Heteroatome, wie Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel, enthaltende), gesättigte alicyclische, gesättigte heteroalicyclische oder polymere Einheit. Die Polyacylverbindungen können gegebenenfalls eine oder mehrere "nicht störende" Gruppen (Gruppen, die die Reaktivität der Acylgruppen nicht stören, keine unerwünschten Nebenreaktionen verursachen und keine Zersetzung der resultierenden fluorchemischen Zusammensetzung verursachen) enthalten, beispielsweise Alkyl-, Sulfonat Ester-, Ether-, Halogen-, Halogenalkyl-, Amid- oder Carbamatgruppen. Vorzugsweise sind die Polyacylverbindungen aliphatischer Natur.

[0049] Acylderivate sind zuweilen aus einer Reihe von Gründen gegenüber Säuren bevorzugt. Beispielsweise liefern Acylhalogenide verhältnismäßig schnelle Reaktionsgeschwindigkeiten und Umsetzungen, die im allgemeinen vollständig verlaufen. Das resultierende HCl ist flüchtig und kann unter Vakuum oder mit anderen Entfernungsmitteln, wie durch Waschen mit Wasser, entfernt werden.

[0050] Für Anwendungen, bei denen die Entwicklung von HCl unerwünscht ist, kann ein Niederalkylacylester verwendet werden. Die Verwendung derartiger Niederalkylester kann aufgrund ihrer niedrigeren Schmelzpunkte und größeren Löslichkeit in einigen Lösungsmitteln (gegenüber den entsprechenden Säuren) die Verarbeitung erleichtern. Um die Reaktion zur Vollständigkeit zu bringen, kann man eine kontinuierliche Entfernung des resultierenden Niederalkylalkohols einsetzen. Es kann auch ein Katalysator, wie p-Toluolsulfonsäure oder Trifluormethansulfonsäure, verwendet und so gewählt werden, daß er nach vollständiger Reaktion entfernt oder desaktiviert (z. B. mit CaO umgesetzt) werden kann oder daß er eine minimale Zersetzung der resultierenden fluorchemischen Zusammensetzungen unter Anwendungsbedingungen verursacht.

[0051] Es können auch Anhydride verwendet werden. Besonders brauchbare Anhydridderivate von Dicarbonsäuren sind cyclische Anhydride, die verhältnismäßig schnell mit einem Alkohol unter Bildung eines Esters und einer Carbonsäuregruppe reagieren. Dadurch kann bei der Reaktion eines cyclischen Anhydrids mit einem Alkohol (wie dem fluorhaltigen Monoalkohol) überwiegend Monoester/Monocarbonsäure gebildet werden, wonach die verbleibenden Carbonsäuregruppen mit einem zweiten Alkohol (wie dem Polyol) umgesetzt werden können. Alternativ dazu kann man die verbleibenden Carbonsäuregruppen zunächst in das entsprechende Säurehalogenid umwandeln und dann mit dem zweiten Alkohol umsetzen.

[0052] Repräsentative Beispiele für geeignete Dicarbonsäuren und Dicarbonsäurederivate sind die folgenden Säuren und ihre entsprechenden Ester, Halogenide und Anhydride: Azelainsäure; Maleinsäure; Fumarsäure; Itaconsäure; 1,5-Pent-2-endisäure; Adipinsäure; 2-Methylenadipinsäure; 3-Methylitaconsäure; 3,3-Dimethylitaconsäure; Sebazinsäure; Suberinsäure; Pimelinsäure; Bernsteinsäure; Benzylbernsteinsäure; Sulfobernsteinsäure; Gluratsäure; 2-Methylenglutarsäure; 2-Sulfoglutarsäure; 3-Sulfoglutarsäure; Diglykolsäure; Dimilchsäure; 3,3'-(Ethylendioxid)dipropionsäure; Dodecandisäure; 2-Sulfododecandisäure; Decandisäure; Undecandicarbonsäure; Hexadecandicarbonsäure; dimerisierte Fettsäuren (wie die durch die Dimerisierung von olefinisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Ölsäure und Linolsäure, erhaltenen); 1,2-, 1,4-, und 1,6-Cyclohexandicarbonsäure; Norbornendicarbonsäure; Bicyclooctandicarbonsäure und andere aliphatische, heteroaliphatische, gesättigte alicyclische oder gesättigte heteroalicyclische Dicarbonsäuren und Gemische davon. Es können auch Salze (beispielsweise Alkalimetallsalze) der oben beschriebenen Sulfonsäuren verwendet werden.

[0053] Bevorzugte Dicarbonsäuren und Dicarbonsäurederivate sind u. a. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Dimersäure, Azelainsäure, Dodecandisäure, Poly(ethylenglykol)disäure, Citronensäure, Poly(acrylsäure), Pimelinsäure, Suberinsäure und Sebacinsäure (und Derivate davon) und Gemische davon; wobei Suberinsäure und Adipinsäure (und Derivate davon) und Gemische davon besonders bevorzugt sind.

[0054] Bei Verwendung von erfindungsgemäßen fluorchemischen Zusammensetzungen als topische Behandlungen sind aliphatische Dicarbonsäuren (und Derivate davon) bevorzugt.

[0055] Fluorchemische monofunktionelle Verbindungen, die bei der Herstellung der erfindungsgemäßen fluorchemischen Zusammensetzungen, umfassend ein Gemisch aus Estermolekülen, verwendet werden können, sind u. a. diejenigen, die mindestens eine Gruppe R_f umfassen. Die Gruppen R_f können geradkettige, verzweigtkettige oder cyclische fluorierte Alkylengruppen oder eine beliebige Kombination davon umfassen. Die Gruppen R_f können gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome (d. h. Sauerstoff, Schwefel und/oder Stickstoff) in der Kohlenstoffkette enthalten, so daß eine Kohlenstoff-Heteroatom-Kohlenstoffatom-Kette (d. h. eine Heteroalkylengruppe) gebildet wird. Vollfluorierte Gruppen sind im allgemeinen bevorzugt, aber auch Wasserstoff- oder Chloratome können als Substituenten vorhanden sein, mit der Maßgabe, daß auf jeweils zwei Kohlenstoffatome nicht mehr als ein Atom von jedem vorhanden ist. Es ist außerdem bevorzugt, daß jede Gruppe R_f mindestens 40 Gew.-% Fluor und besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% Fluor enthält. Der endständige Teil der Gruppe ist im allgemeinen vollfluoriert, vorzugsweise mit mindestens drei Fluoratomen, z. B. CF_3O-, CF_3CF_2-, $CF_3CF_2CF_2$-, $(CF_3)_2N$-, $(CF_3)_2CF$-, SF_5CF_2-. Perfluorierte aliphatische Gruppen (d. h. diejenigen der Formel C_nF_{2n+1}-), wobei n 1 bis 12 inklusive ist, sind die bevorzugten Gruppen R_f, wobei n = 6 oder weniger besonders bevorzugt und n = 3 bis 5 ganz besonders bevorzugt ist. Ferner ist es bevorzugt, daß die fluorchemischen monofunktionellen Verbindungen einen Schmelzpunkt oberhalb von Raumtemperatur aufweisen. Es wurde gefunden, daß die von festen fluorchemischen monofunktionellen Verbindungen abgeleiteten Oligomere eine höhere Kontaktwinkelleistungsfähigkeit aufweisen als Verbindungen mit niedrigerem Schmelzpunkt.

[0056] Verwendbare fluorhaltige monofunktionelle Verbindungen sind u. a. diejenigen der folgenden Formel II:

R_f-Q' Formel (II)

wobei:
R_f eine Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Perfluorheteroalkylgruppe mit 3 bis 50 Kohlenstoffatomen ist, wobei alle vorhandenen Perfluorkohlenstoffketten sechs oder weniger Kohlenstoffatome aufweisen;
Q' eine Einheit ist, die eine funktionelle Gruppe umfaßt, welche gegenüber dem endständigen Acyl (der Polyacylverbindung) oder Hydroxygruppen (des Polyols) reaktiv ist.

[0057] Es versteht sich im Hinblick auf Formel I, daß die Verbindung R_fQ' mit den Polyol- oder Acylverbindungen reagiert, um die endständige Einheit R_fQ-bereitzustellen.

[0058] R_fQ' kann fluorhaltige Monoalkohole einschließlich der folgenden umfassen:

$R_fSO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$,	$CF_3(CF_2)_3SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$,
$CF_3(CF_2)_3SO_2N(CH_3)CH(CH_3)CH_2OH$,	$CF_3(CF_2)_3SO_2N(CH_3)CH_2CH(CH_3)OH$,
	$R_fSO_2N(H)(CH_2)_2OH$,
$SO_2N(CH_3)(CH_2)_4OH$,	$C_4F_9SO_2N(CH_3)(CH_2)_4OH$
$C_6F_{13}SO_2N(CH_3)(CH_2)_4OH$,	$R_fSO_2N(CH_3)(CH_2)_{11}OH$,
$R_fSO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2OH$,	$CF_3(CF_2)_3SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2OH$,
$C_6F_{13}SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2OH$	$R_fSO_2N(C_2H_5)(CH_2)_6OH$,
$R_fSO_2N(C_2H_5)(CH_2)_{11}OH$,	$R_fSO_2N(C_3H_7)CH_2OCH_2CH_2CH_2OH$,
$R_fSO_2N(CH_2CH_2CH_3)CH_2CH_2OH$,	$R_fSO_2N(C_4H_9)(CH_2)_4OH$,
$R_fSO_2N(C_4H_9)CH_2CH_2OH$,	$C_3F_7CONHCH_2CH_2OH$,
2-(N-Methyl-2-(4-perfluor-(2,6-diethylmorpholinyl))perfluorethylsulfonamido)ethanol,	
$R_fCON(CH_3)CH_2CH_2OH$,	$R_fCON(C_2H_5)CH_2CH_2OH$,
$R_fCON(CH_3)(CH_2)_{11}OH$,	$R_fCON(H)CH_2CH_2OH$
$C_2F_5O(C_2F_4O)_3CF_2CONHC_2H_4OH$,	$CF_3O(CF(CF_3)CF_2O)_{1\text{-}36}CF(CF_3)CH_2OH$,
$C_2F_5O(CF(CF_3)CF_2O)_{1\text{-}36}CF(CF_3)CH_2OH$,	$C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_{1\text{-}36}CF(CF_3)CH_2OH$,
$C_4F_9O(CF(CF_3)CF_2O)_{1\text{-}36}CF(CF_3)CH_2OH$,	$C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_{12}CF(CF_3)CH_2OH$,
$CF_3O(CF_2CF_2O)_{1\text{-}36}CF_2CH_2OH$,	$C_2F_5O(CF_2CF_2O)_{1\text{-}36}CF_2CH_2OH$,
$C_3F_7O(CF_2CF_2O)_{1\text{-}36}CF_2CH_2OH$,	$C_4F_9O(CF_2CF_2O)_{1\text{-}36}CF_2CH_2OH$,
n-$C_4F_9OC_2F_4OCF_2CH_2OCH_2CH_2OH$	$CF_3O(CF_2CF_2O)_{11}CF_2CH_2OH$,
$R_fSO_2CH_2CH_2OH$,	$R_fCOOCH_2CH_2CH(CH_3)OH$
$R_fCOOCH_2CH_2OH$,	$C_5F_{11}COOCH_2CH_2OH$,
$R_f(CH_2)_{11}N(C_2H_5)CH_2CH_2OH$,	R_fCH_2OH,
$C_3F_7CH_2OH$,	Perflour(cyclohexyl)methanol
$C_4F_9CH_2CH_2OH$,	$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2OH$
$R_fCH_2CH_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$,	$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$,
$CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$,	$R_fCH_2CH_2CH_2OH$,
$R_f(CH_2)_2OH$,	$R_f(CH_2)_2S(CH_2)_2OH$,
$C_4F_9(CH_2)_2S(CH_2)_2OH$,	$R_f(CH_2)_4S(CH_2)_2OH$,
$R_f(CH))_2S(CH_2)_3OH$,	$R_f(CH_2)_2SCH(CH_3)CH_2OH$,
$R_f(CH_2)_4SCH(CH_3)CH_2OH$,	$R_fCH_2CH(CH_3)S(CH_2)_2OH$,
$R_f(CH_2)_2S(CH_2)_{11}OH$,	$R_f(CH_2)_2S(CH_2)_3O(CH_2)_2OH$,
$R_f(CH_2)_3O(CH_2)_2OH$,	$R_f(CH_2)_3SCH(CH_3)CH_2OH$, und
$R_fSO_2N(H)(C_2H_4)O$-C(O)$(CH_2)_5$-OH	

und Gemische davon, wobei R_f eine Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Perfluor-

heteroalkylgruppe mit 3 bis 50 Kohlenstoffatomen ist, wobei alle vorhandenen Perfluorkohlenstoffketten 6 oder weniger Kohlenstoffatome aufweisen. Falls gewünscht, können anstelle derartiger Alkohole ähnliche Thiole verwendet werden.

[0059] Bevorzugte fluorhaltige Monoalkohole sind u. a. 2-(N-Methylperfluorbutansulfonamido)ethanol; 2-(N-Ethylperfluorbutansulfonamido)ethanol; 2-(N-Methylperfluorbutansulfonamido)propanol; N-Methyl-N-(4-hydroxybutyl)perfluorhexansulfonamid; 1,1,2,2-Tetrahydroperfluoroctanol; 1,1-Dihydroperfluoroctanol; $C_6F_{13}CF(CF_3)CO_2C_2H_4CH(CH_3)OH$; n-$C_6F_{13}CF(CF_3)CON(H)CH_2CH_2OH$; $C_4F_9OC_2F_4OCF_2CH_2OCH_2CH_2OH$; $C_3F_7CON(H)CH_2CH_2OH$; 1,1,2,2,3,3-Hexahydroperfluordecanol; $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_{1-36}$-$CF(CF_3)CH_2OH$; $CF_3O(CF_2CF_2O)_{1-36}CF_2CH_2OH$, $C_4F_9SO_2NMeC_2H_4OH$ und Gemische davon.

[0060] Die fluorchemische monofunktionelle Verbindung R_fQ' kann Derivate (wie Ester oder Säurehalogenide) von fluorhaltigen Monocarbonsäuren einschließlich (1) derjenigen mit der Formel $R_f(CH_2)_n(X)_p(CH_2)_mCOOH$, wobei R_f wie oben definiert ist, n und m unabhängig voneinander ganze Zahlen von 0 bis 14 (vorzugsweise 0-8, besonders bevorzugt 0-4) sind, X zweiwertiger Sauerstoff oder Schwefel ist und p eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 oder 1 ist, und (2) derjenigen mit der Formel $R_fQR'COOH$, wobei R_f wie oben definiert ist, R' ein zweiwertiger Alkylrest (geradkettig oder verzweigt) oder Cycloalkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen (vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen) ist und die zweiwertige verbindende Gruppe Q-$SO_2N(R'')$- oder -$CON(R'')$- ist, wobei R'' ein einwertiger Alkylrest (geradkettig oder verzweigt), Cycloalkylrest oder Arylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen (vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen) ist, umfassen.

[0061] Repräsentative Beispiele für verwendbare Derivate von fluorhaltigen Monocarbonsäuren sind Perfluorbutansäure (C_3F_7COOH), Perfluorisobutansäure ($(CF_3)_2CFCOOH$), Hydroperfluorbutansäure (C_3F_6HCOOH), Perfluorpentansäure (C_4F_9COOH), Hydroperfluorpentansäure (C_4F_8HCOOH), Perfluorhexansäure ($C_5F_{11}COOH$), Hydroperfluorhexansäure ($C_5F_{10}HCOOH$), Perfluorcyclohexanylcarbonsäure ($C_6F_{11}COOH$), Perfluorheptansäure ($C_6F_{13}COOH$), Perfluor (3-Ethoxypropionsäure), Perfluor(3-propoxypropionsäure), Perfluor(3-Butoxypropionsäure), Perfluor(3-Pentoxypropionsäure), $R_f[OCF(CF_3)CF_2]_{1-6}OCF(CF_3)COOH$, wobei R_f eine Perfluoralkylgruppe mit 1-12 Kohlenstoffatomen ist, 4-(4-Perfluorisopropoxyperfluorbutyl)butansäure, 4-(Bis(perfluorisopropyl)fluormethoxy)perfluorbutansäure, 12-(2-Perfluorisopropoxyperfluorethyl)dodecansäure, 6-(2-Perfluorcyclobutoxyperfluorethyl)hexansäure, 4-(Bis(perfluorisopropyl)fluormethoxy)perfluorbutansäure, 4-(2-Bis(perfluorisopropyl)fluormethoxyperfluorethyl)butansäure, 2-(N-(Ethyl)perfluorbutansulfonamido)essigsäure und 2-(N-Methyl)perfluorbutansulfonamido)essigsäure und Gemische davon.

[0062] Bevorzugte fluorhaltige Monocarbonsäuren sind u. a. 2-(N-(Ethyl)perfluorbutansulfonamido)essigsäure, 2-(N-(Methyl)perfluorbutansulfonamido)essigsäure und Gemische davon.

[0063] Es versteht sich im Hinblick auf die obigen Auflistungen, daß die endständigen Hydroxyl- oder Carboxylgruppen durch andere funktionelle Gruppen Q' ersetzt werden können, die mit der endständigen Acylgruppe (der Polyacylverbindung) oder Hydroxylgruppen (des Polyols) reaktiv sind, um die verbindende Gruppe Q der Formel I zu bilden.

[0064] Falls gewünscht, können neben dem fluorhaltigen Monoalkohol bzw. den fluorhaltigen Monoalkoholen oder der fluorhaltigen Monocarbonsäure bzw. den fluorhaltigen Monocarbonsäuren nicht fluorierte monofunktionelle Verbindungen, wie nicht fluorierter Monoalkohol bzw. nicht fluorierte Monoalkohole oder nicht fluorierte Monocarbonsäure bzw. nicht fluorierte Monocarbonsäuren als Teil der gesamten Monoalkohol- oder Monocarbonsäurecharge verwendet werden (beispielsweise in Mengen von bis zu 50 Molprozent der Gesamtmenge).

[0065] Die ganz besonders bevorzugten Esteroligomere umfassen das Kondensationsreaktionsprodukt von einem oder mehreren fluorierten Polyolen, einer Überschußmenge (in bezug auf das Polyol) einer oder mehrerer Diacylverbindungen und ausreichend fluorierte Monoalkohole zur Reaktion mit den endständigen Acylgruppen. Derartige ganz besonders bevorzugte Oligomere entsprechen der Formel

$$R_fQ[C(O)\text{-}R^1\text{-}C(O)O\text{-}R^2O\text{-}]_n[C(O)\text{-}R^1\text{-}C(O)]_m\text{-}QR_f$$

wobei:
n für eine Zahl von 1 bis 10 inklusive steht;
m 1 ist;

R_f eine Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 12, vorzugsweise 6 oder weniger Kohlenstoffatomen oder eine Perfluorheteroalkylgruppe mit 3 bis 50 Kohlenstoffatomen ist, wobei alle vorhandenen Perfluorkohlenstoffketten 1 bis 6 und vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen;
Q eine verbindende Gruppe ist, wie oben beschrieben;
R^1 ein geradkettiges Alkylen mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen ist; gegebenenfalls kann R^1 ferner eine wasserlöslichmachende Gruppe oder eine polymerisierbare Gruppe umfassen;
R^2 eine mehrwertige organische Gruppe ist, die ein Rest des Polyols ist, d. h. eine gerad- oder verzweigtkettige Alkylen-, Cycloalkylen-, Arylen- oder Heteroalkylengruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und ganz besonders bevorzugt 2 Kohlenstoffatomen, oder eine Arylengruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen ist; mindestens ein Teil der Gruppen R^2 substituiert ist mit einer Perfluoralkylgruppe, Perfluorheteroalkylgruppe, Perfluorheteroalkylengruppe oder Gemischen davon oder eine Perfluoralkylgruppe, Perfluorheteroalkylgruppe, Perfluorheteroalkylengruppe oder Gemische davon enthält. Gegebenenfalls kann R^2 ferner eine wasserlöslichmachende Gruppe oder eine polymerisierbare Gruppe umfassen.

[0066] Die fluorchemischen Zusammensetzungen können ferner das Reaktionsprodukt von was serlöslichmachenden Verbindungen, die eine oder mehrere wasserlöslichmachende Gruppen und mindestens eine gegenüber der Hydroxygruppe (des Polyols) oder der Acylgruppe (der Polyacylverbindung) reaktive Gruppe umfassen, umfassen.

[0067] Die wasserlöslichmachenden Gruppen der was serlöslichmachenden Verbindungen schließen beispielsweise Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat-, Phosphat-, Phosphonat-, Ammonium- und quarternäre Ammoniumgruppen ein. Derartige Gruppen können als $-CO_2M$, $-OSO_3M$, $-SO_3M$, $-PO(OM)_2$, $-P(OM)_3$, $-NR_2HX$, $-NR_3X$, $-NRH_2X$ bzw. $-NH_3X$ wiedergegeben werden, wobei M H oder ein Äquivalent eines einwertigen oder zweiwertigen löslichen Kations, wie Natrium, Kalium, Calcium und NR_3H^+ ist; X ein lösliches Anion ist, wie diejenigen aus der Gruppe bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Carboxylat, Sulfonaten; und R aus der Gruppe bestehend aus einer Phenylgruppe, einer cycloaliphatischen Gruppe oder einer geraden oder verzweigten aliphatischen Gruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ausgewählt ist. Vorzugsweise ist R eine Niederalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Die Gruppe $-NR_3X$ ist ein Salz einer wasserlöslichen Säure, beispielsweise Trimethylammoniumchlorid, Pyridiniumsulfat usw., oder ein Ammoniumsubstituent. Die Gruppe $-NR_2HX$ ist das Salz einer wasserlöslichen Säure, wie Dimethylammoniumacetat oder -propionat. Die Gruppe $-NRH_2X$ ist das Salz einer wasserlöslichen Säure, wie Methylammoniumacetat oder -propionat. Die Gruppe $-NH_3X$ ist das Salz einer wasserlöslichen Säure, wie Ammoniumacetat oder -propionat. Die Salzform kann durch einfache Neutralisation der Säuregruppe mit einer Base, wie einem Amin, einem quarternären Ammoniumhydroxid, einem Alkalimetallcarbonat oder -hydroxid oder dergleichen, oder alternativ dazu durch einfache Reaktion der Aminogruppe mit einer Carbonsäure, einer Sulfonsäure, einer Halogensäure oder dergleichen hergestellt werden.

[0068] Die wasserlöslichmachende Gruppe wird mit Hilfe einer reaktiven Gruppe, die gegenüber der Hydroxygruppe (des Polyols) oder der Acylgruppe (der Polyacylverbindung) reaktiv ist, in die fluorchemischen Esterverbindungen eingebaut.

[0069] Als brauchbare acylreaktive Gruppen kommen u. a. jene in Frage, die aus der Gruppe bestehend aus -OH, -SH, NH_2 und NRH ausgewählt werden, wobei R aus der Gruppe bestehend aus einer Phenylgruppe, einer cycloaliphatischen Gruppe oder einer geraden oder verzweigten aliphatischen Gruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ausgewählt ist. R ist vorzugsweise eine Niederalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Ein repräsentatives geeignetes Diol mit einer löslichmachenden Gruppe ist 1,1-Bis(hydroxymethyl)propionsäure und deren Salze, wie deren Ammoniumsalz. Ein repräsentativer geeigneter Monoalkohol mit einer löslichmachenden Gruppe ist Glykolsäure ($HOCH_2COOH$) und deren Salze. Die Menge an wasserlöslichmachender Gruppe sollte ausreichen, um die fluorchemische Zusammensetzung zu solubilisieren oder ihre Dispersion zu ermöglichen. In der Regel sollte das Verhältnis von Ester zu löslichmachender Gruppe 3:1 bis 16:1 und vorzugsweise 5:1 bis 11:1 betragen. Ganz analog kann die wasserlöslichmachende Gruppe mit Hilfe einer hydroxylreaktiven Gruppe, wie elektrophilen funktionellen Gruppen, in die fluorchemischen Urethanoligomere eingebaut werden, wie in der Technik bekannt ist.

[0070] Illustrative wasserlöslichmachende Verbindungen mit geeigneten wasserlöslichmachenden Gruppen sind u. a. diejenigen, die unabhängig voneinander aus der Gruppe bestehend aus $HOCH_2COOH$; $HSCH_2COOH$; $(HOCH_2CH_2)_2NCH_2COOH$; $HOC(CO_2H)(CH_2CO_2H)_2$; $(H_2N(CH_2)_nCH_2)_2NCH_3$, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist; $(HOCH_2)_2C(CH_3)COOH$; $(HO(CH_2)_nCH_2)_2NCH_3$, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist; $HOCH_2CH(OH)CO_2Na$; N-(2-Hydroxyethyl)iminodiessigsäure ($HOCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$); L-Glutaminsäure ($H_2NCH(COOH)(CH_2CH_2COOH)$); Aspartinsäure ($H_2NCH(COOH)(CH_2COOH)$); Glyzin ($H_2NCH_2COOH$);

1,3-Diamino-2-propanol-N,N,N',N'-tetraessigsäure ($HOCH(CH_2N(CH_2COOH)_2)_2$); Iminodiessigsäure ($HN(CH_2COOH)_2$); Merkaptobernsteinsäure ($HSCH(COOH)(CH_2COOH)$); $H_2N(CH_2)_4CH(COOH)N(CH_2COOH)_2$; $HOCH(COOH)CH(COOH)CH_2COOH$; $(HOCH_2)_2CHCH_2COO)^-(NH(CH_3)_3)^+$; $CH_3(CH_2)_2CH(OH)CH(OH)(CH_2)_3CO_2K$; $H_2NCH_2CH_2OSO_3Na$; $H_2NC_2H_4NHC_2H_4SO_3H$; $H_2NC_3H_6NH(CH_3)C_3H_6SO_3H$; $(HOC_2H_4)_2NC_3H_6OSO_3Na$; $(HOCH_2CH_2)_2NC_6H_4OCH_2CH_2OSO_2OH$; N-Methyl-4-(2,3-dihydroxypropoxy)pyridiniumchlorid, $((H_2N)_2C_6H_3SO_3)^-(NH(C_2H_5)_3)^+$; Dihydroxybenzoesäure; 3,4-Dihydroxybenzylsäure; 3-(3,5-Dihydroxyphenyl)propionsäure; Salzen der obigen Amine, Carbonsäuren und Sulfonsäuren; Diolaminen der allgemeinen Formel $R\text{-}N[(CH_2CH_2O)_xH[(CH_2CH_2O)y]H$, wobei x + y = 2, 5, 10, 15 und 50, Triolaminen der allgemeinen Formel $R\text{-}N[(CH_2CH_2O)x]H\text{-}CH_2CH_2CH_2N[(CH_2CH_2O)y]H[CH_2CH_2O)_2H]$, wobei x + y + z = 3, 10, 15 und 50, und Ammoniumsalzen der aufgeführten Triol- und Diolamine (wobei R ein Alkyl ist, erhältlich von Akzo Chemical), Acryl- und Methacrylsäure und Gemischen davon ausgewählt sind. Ein Beispiel für eine wasserlöslichmachende Verbindung mit einer hydroxyreaktiven funktionellen Gruppe ist $Br\text{-}(CH_2)_n\text{-}CO_2H$.

[0071] Die fluorchemischen Zusammensetzungen können ferner das Reaktionsprodukt von polymerisierbaren Verbindungen, die eine oder mehrere polymerisierbare Gruppen und mindestens eine reaktive Gruppe, die gegenüber Hydroxyl- oder Acylgruppen reaktiv ist, umfassen, umfassen. Die polymerisierbare Gruppe kann mit Hilfe einer reaktiven funktionellen Gruppe in die fluorchemischen Esteroligomere eingebaut werden, wie oben beschrieben. Beispiele für verwendbare polymerisierbare Gruppen sind u. a. Acrylat, Methacrylat, Vinyl, Allyl und Glycidyl. Repräsentative verwendbare Verbindungen mit polymerisierbaren Gruppen sind u. a. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Pentaerythrittriacrylat, Glycidol, Allylalkohol, $C_2H_5(CH_3)C{=}N\text{-}OH$, $CH_2{=}CHO(CH_2)_4OH$ und Glycidylmethacrylat.

[0072] Die erfindungsgemäßen fluorchemischen Zusammensetzungen, die ein Gemisch von Estermolekülen umfassen, können durch einfaches Mischen des Polyols bzw. der Polyole, der monofunktionellen Verbindung bzw. der monofunktionellen Verbindungen, der Polyacylverbindung bzw. der Polyacylverbindungen und gegebenenfalls (d) einer oder mehrerer wasserlöslichmachender Verbindungen oder (e) einer oder mehrerer polymerisierbarer Verbindungen hergestellt werden. Wie für den Fachmann ersichtlich ist, ist die Mischreihenfolge oder Schrittreihenfolge nicht limitierend und kann so modifiziert werden, daß sich eine gewünschte fluorchemische Zusammensetzung ergibt. Bei der Synthese werden beispielsweise die Polyacylverbindung bzw. die Polyisocyanatverbindungen, das Polyol bzw. die Polyole, die fluorhaltige monofunktionelle Verbindung (R_fQ') und gegebenenfalls (d) eine oder mehrere wasserlöslichmachende Verbindungen oder (e) eine oder mehrere polymerisierbare Verbindungen und ein Lösungsmittel unmittelbar nacheinander oder als vorgefertigte Gemische in ein trockenes Reaktionsgefäß eingetragen. Wenn ein homogenes Gemisch oder eine homogene Lösung erhalten wird, wird in der Regel ein Katalysator zugesetzt, und das Reaktionsgemisch wird erhitzt. Die Temperatur wird im allgemeinen durch den Siedepunkt des Lösungsmittels und den Siedepunkt der Nebenprodukte bestimmt. Nebenprodukte, wie Wasser oder Alkohole, werden im allgemeinen durch azeotrope Destillation entfernt.

[0073] Wenn zur Herstellung von fluorhaltigen Esterverbindungen und Oligomeren der obigen Formel I eine fluorhaltige monofunktionelle Verbindung (R_fQ') verwendet wird, kann das Molverhältnis von monofunktioneller Verbindung zu Polyacylverbindung im Bereich von 1:1 bis 1:10 (vorzugsweise 1:1 bis 1:7; besonders bevorzugt 1:1 bis 1:2 und ganz besonders bevorzugt 1:1 bis 1:1,5) liegen. Das Verhältnis von Polyacylverbindung zu Polyol kann dann im Bereich von 2:1 bis 1:2 liegen. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis der Gesamtzahl von Hydroxylgruppenäquivalenten zur Gesamtzahl von Acylgruppenäquivalenten 1:1. Ein leichter Überschuß der Polyacylverbindung oder des Polyols ist bevorzugt.

[0074] Je nach Reaktionsbedingungen (z. B. Reaktionstemperatur und/oder verwendete Polyacylverbindung) kann ein Katalysatorgehalt von bis zu 0,5 Gew.-% des Polyacylverbindung/Polyol/monofunktionelle Verbindung-Gemisch verwendet werden, aber in der Regel sind 0,00005 bis 0,5 Gew.-% erforderlich, wobei eine Menge von 0,02 bis 0,1 Gew.-% bevorzugt ist. Geeignete Katalysatoren sind u. a. diejenigen Säure- und Baseveresterungskatalysatoren, wie sie im Stand der Technik bekannt sind. Brauchbare Katalysatoren sind u. a. $Me\text{-}Ph\text{-}SO_3H$ und CF_3SO_3H. Falls ein saurer Katalysator verwendet wird, so wird er vorzugsweise nach der Oligomerisierung aus dem Oligomer entfernt oder neutralisiert. Es wurde gefunden, daß die Gegenwart des Katalysators sich nachteilig auf die Kontaktwinkelleistung auswirken kann.

[0075] Anstelle eines einzigen Polyols und/oder einer einzigen monofunktionellen Verbindung kann ein Gemisch von Polyolen und/oder ein Gemisch von monofunktionellen Verbindungen verwendet werden. So kann man beispielsweise ein Polyolgemisch verwenden, das ein Polyol mit einer wasserlöslichmachenden oder einer polymerisierbaren Gruppe und ein Polyol mit einer Gruppe R_f umfaßt. Außerdem kann ein Gemisch aus

monofunktionellen Verbindungen verwendet werden, das eine monofunktionelle Verbindung mit einer wasserlöslichmachenden oder polymerisierbaren Gruppe und einer fluorhaltigen monofunktionellen Verbindung umfaßt.

[0076] Die erfindungsgemäßen fluorchemischen Zusammensetzungen können durch Verwendung von Verfahrensweisen und Apparaturen, die dem Fachmann für Veresterungs- und Esteraustauschreaktionen bekannt sind, hergestellt werden. Beispielsweise können die fluorchemischen Zusammensetzungen hergestellt werden, indem man (a) die fluorhaltige monofunktionelle Verbindung gleichzeitig mit dem Polyol und der Diacylverbindung (oder Derivat) umsetzt; (b) das Polyol zunächst mit der Polyacylverbindung (oder Derivat) umsetzt und dann das resultierende Gemisch mit der fluorhaltigen monofunktionellen Verbindung umsetzt; oder (c) entweder die fluorhaltige monofunktionelle Verbindung zuerst mit der Diacylverbindung (oder Derivat) oder die fluorhaltige monofunktionelle Verbindung zuerst mit dem Polyol umsetzt und dann das resultierende Gemisch mit dem verbleibenden Reaktanten umsetzt. Im allgemeinen ist Methode (b) bevorzugt, da die Wahrscheinlichkeit des vollständigen Verbrauchs des fluorhaltigen Reaktanten höher sein kann als für die Methoden (a) und (c), und da angenommen wird, daß diese Methode eine breitere Palette von Oligomeren produzieren kann als die Methoden (a) und (c).

[0077] Die Umsetzungen können in Lösung oder in geschmolzenem Zustand (unter Verwendung von gängigen Lösungsmitteln und/oder Einrichtungen) durchgeführt werden, im allgemeinen unter Normaldruck und bei Temperaturen, die ausreichen, um die Reaktanten in Lösung oder in der Schmelze zu halten. Beispielsweise können im allgemeinen Schmelztemperaturen im Bereich von 90–240°C (vorzugsweise 100–210°C; besonders bevorzugt 110–170°C) verwendet werden. Die Entfernung von Lösungsmittell oder als Nebenprodukt anfallendem HCl, sofern vorhanden, kann bei verminderten Drücken durchgeführt werden, beispielsweise unter Verwendung eines Vakuums, das zu 500 torr (67 kPa) oder weniger äquivalent ist. Die Entfernung von Veresterungsnebenprodukten durch Destillation kann durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels, wie Toluol oder fluorierten Ethern wie HFE-7100™ oder HFE-7200™ (erhältlich von der Firma 3M), beeinflußt werden.

[0078] Wenn Wasser ein Nebenprodukt ist, sind mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel, wie Toluol, fluorierte Ether oder Perfluorkohlenwasserstoffe bevorzugt. Wenn die Nebenprodukte niedere Alkohole sind, sind Perfluorkohlenwasserstoffe bevorzugt.

[0079] Die erfindungsgemäßen fluorchemischen Zusammensetzungen, die ein Gemisch von Esterverbindungen umfassen, können neben einem Chargenverfahren auch in einer schrittweisen Synthese hergestellt werden. Hierbei werden die Polyacylverbindung und das Polyol unter trockenen Bedingungen zusammen gelöst, vorzugsweise in einem Lösungsmittel, wonach die resultierende Lösung unter Mischen in Gegenwart eines Katalysators eine halbe bis 2 Stunden und vorzugsweise 1 Stunde wie oben beschrieben erhitzt wird.

[0080] Die resultierenden Esteroligomere können dann mit einer oder mehreren der oben beschriebenen monofunktionellen Verbindungen weiter umgesetzt werden. Die monofunktionellen Verbindungen können zu dem obigen Reaktionsgemisch gegeben werden und reagieren mit den verbleibenden oder einem wesentlichen Teil der verbleibenden Hydroxy- oder Acylgruppen. Die obigen Temperaturen, trockenen Bedingungen und das Mischen werden eine halbe bis 2 Stunden und vorzugsweise 1 Stunde beibehalten. Dadurch können endständige fluorhaltige Gruppen an die hydroxy- oder acylfunktionellen Esteroligomere und -verbindungen gebunden werden. Diese Oligomere und Verbindungen können gegebenenfalls durch Umsetzung beliebiger der verbleibenden Hydroxy- oder Acylgruppen in dem resultierenden Gemisch mit einer oder mehreren der oben beschriebenen reaktiven wasserlöslichmachenden oder eine oder mehrere polymerisierbare Gruppen enthaltenden Verbindungen ferner mit oben beschriebenen wasserlöslichmachenden oder polymerisierbaren Gruppen funktionalisiert werden. So wird bzw. werden die wasserlöslichmachende oder polymerisierbare Verbindung bzw. die wasserlöslichmachenden oder polymerisierbaren Verbindungen unter den gleichen Bedingungen wie bei den vorherigen Zugaben zu dem Reaktionsgemisch gegeben.

[0081] Wasserlöslichmachende oder eine oder mehrere polymerisierbare Gruppen enthaltende Verbindungen können unter den oben in einem beliebigen der oben beschriebenen Schritte beschriebenen Bedingungen zugegeben und mit Hydroxy- oder Acylgruppen umgesetzt werden. So kann beispielsweise, wie oben erwähnt, die wasserlöslichmachende oder eine oder mehrere polymerisierbare Gruppen enthaltende Verbindung als Gemisch mit dem Polyol zugegeben werden. Alternativ dazu kann die wasserlöslichmachende oder eine oder mehrere polymerisierbare Gruppen enthaltende Verbindung (a) nach Umsetzung des Polyols mit der Polyacylverbindung, (b) als Gemisch mit dem Monoalkohol bzw. den Monoalkoholen und (c) nach Umsetzung des Polyols und der monofunktionellen Verbindung mit der Polyacylverbindung zugegeben werden. Wenn die wasserlöslichmachende oder eine oder mehrere polymerisierbare Gruppen enthaltende Verbindung ein Monoal-

kohol ist, so wird sie vorzugsweise als Gemisch mit dem fluorhaltigen Monoalkohol zugegeben. Wenn die wasserlöslichmachende oder eine oder mehrere polymerisierbare Gruppen enthaltende Verbindung ein Diol ist, so wird sie vorzugsweise als Gemisch mit dem Polyol zugegeben.

[0082] Wenn die erfindungsgemäße chemische Zusammensetzung ein Esteroligomer mit einer oder mehreren Carbonsäuregruppen enthält, kann die Löslichkeit oder Dispergierbarkeit der Zusammensetzung in Wasser durch Bildung eines Salzes der Carbonsäuregruppe bzw. der Carbonsäuregruppen weiter erhöht werden. Basische salzbildende Verbindungen, wie tertiäre Amine, quarternäre Ammoniumhydroxide und anorganische Basen einschließlich u. a. denjenigen aus der Gruppe bestehend aus Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Cäsiumhydroxid, Lithiumhydroxid, Calciumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Zinkhydroxid und Bariumhydroxid, können in ausreichender Menge verwendet werden (d. h. in einer Menge, um einen pH-Wert größer 6 aufrechtzuerhalten). Diese basischen salzbildenden Verbindungen können vorzugsweise in der Wasserphase zugegeben werden, aber gegebenenfalls bei der Herstellung der Esteroligomere, um Salze mit den eingebauten, anhängenden und/oder endständigen Carbonsäuregruppen des Esteroligomers zu bilden. Beispiele für verwendbare salzbildende Aminverbindungen sind u. a. diejenigen aus der Gruppe bestehend aus Ammoniak, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Triisopropylamin, Tributylamin, Triethanolamin, Diethanolamin, Methyldiethanolamin, Morpholin, N-Methylmorpholin, Dimethylethanolamin und Gemische davon. Bevorzugt salzbildende Verbindungen sind u. a. diejenigen aus der Gruppe bestehend aus Ammoniak, Trimethylamin, Dimethylethanolamin, Methyldiethanolamin, Triethylamin, Tripropylamin und Triisopropylamin, da die daraus hergestellten chemischen Zusammensetzungen nach Beschichten und Härten nicht übermäßig hydrophil sind. Da bestimmte durch die Reaktion von salzbildenden Verbindungen, wie Kaliumhydroxid in Kombination mit einer Carbonsäuregruppe, gebildete Salze zu einer unerwünschten Reaktion mit Acylgruppen führen könnten, ist es bevorzugt, die salzbildende Verbindung in einer Wasserphase zuzusetzen, nachdem alle der Diole, Alkohol- und Silanverbindungen mit den Acylgruppen der Polyacylverbindung reagiert haben.

[0083] Falls für bestimmte Anwendungen gewünscht, können neben den oben beschriebenen Reaktanden bei der Herstellung der fluorchemischen Zusammensetzung kleine Mengen eines oder mehrerer polymerer oder nichtpolymerer Kettenverlängerungsmittel (beispielsweise Diamine) verwendet werden.

[0084] Die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen umfassen wäßrige Suspensionen, Emulsionen oder Lösungen, umfassend die erfindungsgemäßen fluorchemischen Zusammensetzungen, oder Lösungen, Suspensionen oder Emulsionen, umfassend die erfindungsgemäßen fluorchemischen Zusammensetzungen in organischem Lösungsmittel (oder organischem Lösungsmittel/Wasser). Bei der Anwendung als Beschichtungen verleihen die fluorchemischen Beschichtungszusammensetzungen verschiedensten Substraten Öl- und Wasserabweisungseigenschaften und/oder Fleckenablösungs- und Fleckenunempfindlichkeitseigenschaften.

[0085] Die erfindungsgemäßen fluorchemischen Zusammensetzungen können in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, suspendiert oder dispergiert werden, um zur Verwendung beim Auftragen der erfindungsgemäßen chemischen Zusammensetzungen auf ein Substrat geeignete Beschichtungszusammensetzungen zu bilden. Im allgemeinen können die Lösungsmittellösungen 0,1 bis 50 Gew.-% oder gar bis zu 90 Gew.-% nichtflüchtige Feststoffe enthalten (bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten). Wäßrige Suspensionen, Emulsionen oder Lösungen sind im allgemeinen bevorzugt und können im allgemeinen einen Gehalt an nichtflüchtigen Feststoffen von 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% enthalten (bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten). Beschichtungszusammensetzungen enthalten vorzugsweise 0,1 bis 10% fluorchemische Zusammensetzung, bezogen auf das Gewicht der Beschichtungszusammensetzung. Vorzugsweise beträgt die Menge der in der Beschichtungszusammensetzung verwendeten fluorchemischen Zusammensetzung 1 bis 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 2 bis 3 Gew.-%, der Lösung. Geeignete Lösungsmittel sind u. a. Wasser, Alkohole, Ester, Glykolether, Amide, Ketone, Kohlenwasserstoffe, teilchlorierte Kohlenwasserstoffe, teilfluorierte Kohlenwasserstoffe, Hydrofluorether, vollchlorierte Kohlenwasserstoffe und Gemische davon. Je nach dem Substrat, auf das die Zusammensetzung aufgebracht wird, ist Wasser das bevorzugte Lösungsmittel, da es keine Umweltprobleme aufwirft und als sicher und nicht toxisch gilt.

[0086] Eine andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Gegenstand aus einem Substrat mit einer oder mehreren Oberflächen, und auf der einen oder den mehreren Oberflächen dieses Substrats ist eine gehärtete Beschichtung, die sich von der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung ableitet. Nach Aufbringen und Härten der Beschichtungszusammensetzung weist der Gegenstand hohe dynamische Wasser- und Hexadecan-Rückschreitkontaktwinkel, Öl- und Wasserabweisungsvermögen und/oder Fleckenablösungs- und Fleckenunempfindlichkeitseigenschaften auf.

[0087] Die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen können auf verschiedenste Substrate einschließlich faseriger Substrate und harter Substrate aufgebracht werden. Zu faserigen Substraten gehören Gewebe, Gestricke, Gewirke und Vliesstoffe, Textilien, Teppichböden, Leder und Papier. Zu harten Substraten gehören u. a. Glas, Keramik, Mauerwerk, Beton, Naturstein, künstlicher Stein, Metalle, Holz, Kunststoffe und lackierte Oberflächen. Substrate können flache oder gekrümmte Oberflächen haben und auch partikulär und faserig beschaffen sein. Bevorzugte Substrate sind faserig oder zur Aufnahme einer Flüssigkeit befähigt und sind daher porös. Derartige Substrate sind besonders anfällig gegen Fleckenbildung und Verschmutzung, ziehen aber aus den erfindungsgemäßen fluorchemischen Zusammensetzungen auch großen Nutzen, da die Beschichtungszusammensetzung in die Oberflächen des faserigen oder porösen Substrats eindringen und sich über die internen Oberflächen des Substrats ausbreiten kann.

[0088] Repräsentative Beispiele für Substrate, die mit der Beschichtungszusammensetzung beschichtet werden können, sind Linsen, den ophthalmischen Brillen, Sonnenbrillen, optischen Instrumenten, Beleuchtungsvorrichtungen, Armbanduhrkristallen verwendet werden; Kunststoffensterverglasung; Schilder; dekorative Oberflächen, wie Tapete und Vinylfußboden; Verbundsubstrate oder laminierte Substrate, wie Folien der Marke FORMICA^{tm}, oder Laminatfußboden (z. B. Fußboden der Marke PERGO^{tm}); Keramikfliesen und -einrichtungen (Waschbecken, Duschen, Toiletten); Naturstein und künstlicher Stein; dekorative Steine und Pflastersteine; Zement- und Steinbürgersteige und -auffahrten; Partikel, die Mörtel umfassen, oder die fertige Oberfläche von aufgebrachtem Mörtel; Holzmöbeloberflächen (Schreibtischplatten, Tischplatten); Schrankoberflächen; Holzböden für den Innen- und Außeneinsatz und Holzzäune; Leder; Papier; textile Flächengebilde aus Glasfasern und andere faserhaltige textile Flächengebilde; Textilien; Teppichböden; Vorhangmaterial, Polsterbezüge, Kleidung.

[0089] Da aus den Beschichtungszusammensetzungen hergestellte Beschichtungen Metalloberflächen schmutzabweisend machen können, können die optischen Eigenschaften von Metalloberflächen, wie denjenigen auf dekorativen Metallstreifen und Spiegeln, länger konserviert werden. Die Beschichtungszusammensetzungen können Holz beständiger gegenüber Lebensmittel- und Getränkeflecken machen und gleichzeitig ein glänzendes Aussehen aufrechterhalten helfen. Außerdem können die Beschichtungszusammensetzungen als Schutzbeschichtung auf Flugzeugflügeln, Schiffsrümpfen, Angelschnüren, medizinischen Oberflächen und Verkleidungen aufgebracht werden und bei Lebensmittelablösungs-, Formtrenn- und Klebstoffablöseanwendungen verwendet werden. Dekorative Steine sind beispielsweise Marmor, Granit, Kalkstein, Schiefer.

[0090] Bevorzugte Substrate, die mit der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung beschichtet werden können sind faserige Substrate, wie Vliesstoffe, Gestricke, Gewirke und Gewebe, Teppichböden, Vorhangmaterial, Polsterbezüge, Kleidung und im wesentlichen jedes Textil. Um einem Substrat mit einer oder mehreren Oberflächen Abweisungs- und/oder Fleckenunempfindlichkeitseigenschaften zu verleihen, wird (a) die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung auf eine oder mehrere Oberflächen des Substrats aufgebracht und (b) die Beschichtungszusammensetzung bei Umgebungstemperatur oder vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen härten (d. h. trocknen) gelassen. Die Verwendung von erhöhten Temperaturen ist besonders vorteilhaft für die Härtung von faserigen, mit den erfindungsgemäßen fluorchemischen Zusammensetzungen beschichteten Substraten, da dann die besten Abweisungseigenschaften erhalten werden. Erhöhte Temperaturen von 50 bis 150°C sind bevorzugt, wobei eine Temperatur von 100 bis 130°C besonders bevorzugt ist.

[0091] Die Beschichtungszusammensetzungen können nach Standardmethoden auf ein behandelbares Substrat aufgebracht werden, wie beispielsweise durch Spritzen, Klotzen, Tauchen, Walzenbeschichtung, Streichen oder Ausziehen (gegebenenfalls gefolgt vom Trocknen des behandelten Substrats, um jegliches verbleibendes Wasser oder Lösungsmittel zu entfernen). Das behandelbare Substrat kann in Form von geformten oder geblasenen Gegenständen, Flächengebilden, Fasern (als solche oder in aggregierter Form, beispielsweise Garn, Kabel, Bahn oder Roving, oder in Form von gefertigten Textilien, wie Teppichböden), Gewebe und Vliesstoffen, Folien usw. vorliegen. Bei der Beschichtung von flachen Substraten geeigneter Größe kann man Messerbeschichtung oder Rakelbeschichtung anwenden, um einheitliche Beschichtungen des Substrats zu gewährleisten. Gewünschtenfalls kann die fluorchemische Zusammensetzung zusammen mit herkömmlichen Faserbehandlungsmitteln, beispielsweise Spinnpräparationen oder Fasergleitmitteln, aufgebracht werden. Ein derartiges Verfahren zur topischen Behandlung kann die Verwendung der unverdünnten fluorchemischen Zusammensetzung ohne zugesetztes Lösungsmittel involvieren und ist somit vom Umweltstandpunkt aus gegenüber der Verwendung von Lösungen der fluorchemischen Zusammensetzung in organischen Lösungsmitteln bevorzugt.

[0092] Die Beschichtungszusammensetzungen können in einer Menge aufgebracht werden, die zur Erzie-

lung der gewünschten Abweisungseigenschaften für eine bestimmte Anwendung ausreicht. Diese Menge kann empirisch bestimmt und nach Bedarf oder Wunsch so eingestellt werden, daß die Abweisungseigenschaften ohne Beeinträchtigung der Eigenschaften des behandelbaren Substrats erreicht werden.

[0093] Die Beschichtungszusammensetzungen können in einer beliebigen gewünschten Dicke auf ein Substrat aufgebracht werden. Schon Beschichtungen mit einer Dicke von nur wenigen Mikron können eine hervorragende niedrige Oberflächenenergie, Schmutzabweisung und Fleckenablösung bieten. Dickere Beschichtungen (z. B. bis zu 20 Mikron oder mehr) können jedoch auch verwendet werden. Dickere Beschichtungen sind durch Aufbringen einer einzigen dickeren Schicht einer Beschichtungszusammensetzung, die eine relativ hohe Konzentration der erfindungsgemäßen chemischen Zusammensetzung enthält, auf das Substrat erhältlich. Dickere Beschichtungen sind auch durch Aufbringen von aufeinanderfolgenden Schichten einer Beschichtungszusammensetzung, die eine relativ niedrige Konzentration der erfindungsgemäßen fluorchemischen Zusammensetzung enthält, auf das Substrat erhältlich.

[0094] Letzteres kann dadurch bewerkstelligt werden, daß man eine Schicht der Beschichtungszusammensetzung auf das Substrat aufbringt und dann vor dem Aufbringen einer nachfolgenden Schicht trocknet. Nachfolgende Schichten der Beschichtung können dann auf die getrockneten Schichten aufgebracht werden. Diese Verfahrensweise kann wiederholt werden, bis die gewünschte Beschichtungsdicke erreicht ist.

[0095] Eine andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine Wasser- und ölabweisende Polymerzusammensetzung, hergestellt durch (a) Kombinieren der Abweisungsvermögen verleihenden fluorchemischen Zusammensetzung und mindestens eines thermoplastischen Polymers (gegebenenfalls zusammen mit anderen Additiven) und nachfolgender Schmelzeverarbeitung der resultierenden Kombination; oder (b) Kombinieren der Abweisungsvermögen verleihenden fluorchemischen Zusammensetzung und mindestens eines warmhärtbaren Polymers oder Ceramers oder der reaktiven Vorläufer davon (gegebenenfalls zusammen mit anderen Additiven) und nachfolgender Härtung der resultierenden Kombination, gegebenenfalls unter Einwirkung von Wärme oder aktinischer Strahlung. Alternative Verfahren zur Herstellung der Polymerzusammensetzung sind beispielsweise (c) Lösen der Abweisungsvermögen verleihenden fluorchemischen Zusammensetzung und mindestens eines behandelbaren Substrats (z. B. eines Polymers) in mindestens einem Lösungsmittel und nachfolgendes Gießen oder Beschichten (beispielsweise auf einem Substrat, wie Kunststoffolie oder -film, textilem Flächengebilde, Holz, Keramik oder Stein) der resultierenden Lösung und Abdampfenlassen des Lösungsmittels, gegebenenfalls unter Einwirkung von Wärme; und (d) Kombinieren der Abweisungsvermögen verleihenden fluorchemischen Zusammensetzung und mindestens eines Monomers (gegebenenfalls zusammen mit anderen Additiven) und nachfolgender Polymerisation des Monomers, gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines Lösungsmittels und gegebenenfalls unter Einwirkung von Wärme oder aktinischer Strahlung.

[0096] Um eine Polymerschmelzemischung durch Schmelzeverarbeitung zu bilden, kann man die fluorchemische Zusammensetzung beispielsweise innig mit pelletiertem oder pulverförmigem Polymer vermischen und dann nach bekannten Methoden, wie beispielsweise Formen, Schmelzblasen, Schmelzspinnen oder Schmelzextrusion, in der Schmelze verarbeiten. Die fluorchemische Zusammensetzung kann direkt mit dem Polymer vermischt werden oder mit dem Polymer in Form eines „Masterbatch" (Konzentrat) der fluorchemischen Zusammensetzung in dem Polymer vermischt werden. Falls gewünscht, kann eine organische Lösung der fluorchemischen Zusammensetzung mit pulverförmigen oder pelletiertem Polymer vermischt und nachfolgend (zur Entfernung von Lösungsmittel) getrocknet und dann in der Schmelze verarbeitet werden. Alternativ dazu kann die fluorchemische Zusammensetzung in einen schmelzflüssigen Polymerstrom injiziert werden, um unmittelbar vor beispielsweise Extrusion zu Fasern oder Folien oder Formen zu Gegenständen eine Mischung zu bilden.

[0097] Nach der Schmelzeverarbeitung kann ein Temperschritt durchgeführt werden, um die Entwicklung von Abweisungseigenschaften zu verbessern. Neben einem derartigen Temperschritt oder anstelle eines derartigen Temperschritts kann die in der Schmelze verarbeitete Kombination (beispielsweise in Form einer Folie oder einer Faser) auch zwischen zwei beheizten Walzen, von denen eine oder beide mit einem Muster versehen sein können, geprägt werden. Ein Temperschritt wird in der Regel unter der Schmelztemperatur des Polymers (beispielsweise im Fall von Polyamid bei 150–220°C bei einem Zeitraum von 30 Sekunden bis 5 Minuten) durchgeführt.

[0098] Die fluorchemische Zusammensetzung kann auch zu thermoplastischem oder duroplastischem Polymer (oder alternativ dazu anderen behandelbaren Substratmaterialien) in Mengen zugegeben werden, die zum Erhalt der gewünschten Abweisungseigenschaften für eine bestimmte Anwendung ausreichen. Diese Mengen

können empirisch bestimmt und nach Bedarf oder Wunsch so eingestellt werden, daß die Abweisungseigenschaften ohne Beeinträchtigung der Eigenschaften des Polymers (oder des anderen behandelbaren Substratmaterials) erreicht werden. Im allgemeinen kann die fluorchemische Zusammensetzung in Mengen im Bereich von 0,1 bis 10% (vorzugsweise von 0,5 bis 4% und besonders bevorzugt 0,75 bis 2,5%), bezogen auf das Gewicht des Polymers (oder des anderen behandelbaren Substratmaterials), zugegeben werden.

[0099] Aus der erfindungsgemäßen wasser- und ölabweisenden Zusammensetzung können geformte Gegenstände hergestellt werden, und derartige Konstruktionen werden bei jeder Anwendung Nutzen finden, bei der ein Maß an Abweisungseigenschaften erforderlich ist. Beispielsweise kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Herstellung von Folien und geformten oder geblasenen Gegenständen sowie Fasern (beispielsweise schmelzgeblasenen oder schmelzgesponnenen Fasern einschließlich Mikrofasern und Kern-Mantel-Fasern), die zur Herstellung von Geweben, Gestricken, Gewirken und Vliesstoffen verwendet werden, verwendet werden. Derartige Folien, geformte oder geblasene Gegenstände, Fasern und textile Flächengebilde zeigen unter verschiedenen Umweltbedingungen Wasser- und Ölabweisungseigenschafen (und Schmutzabweisungseigenschaften) und können bei verschiedenen Anwendungen verwendet werden.

[0100] Geformte Gegenstände, die die erfindungsgemäße Zusammensetzung umfassen, können beispielsweise nach Standardmethoden (beispielsweise durch Hochtemperaturspritzgießen) hergestellt werden und eignen sich besonders gut zur Verwendung als beispielsweise Scheinwerferabdeckungen für Autos, Linsen (einschließlich Brillengläsern), Gehäuse oder Leiterplatten für elektronische Vorrichtungen (beispielsweise Computer), Bildschirme für Anzeigevorrichtungen, Fenster (beispielsweise Flugzeugfenster). Folien, die die erfindungsgemäße Zusammensetzung umfassen, können nach einer beliebigen der in der Technik üblichen Folienherstellungsmethoden hergestellt werden. Derartige Folien können nicht porös oder porös sein (zu letzteren gehören Folien, die mechanisch perforiert sind), wobei das Vorhandensein und der Grad der Porösität gemäß den gewünschten Leistungseigenschaften gewählt wird. Die Folien können beispielsweise als fotographische Filme, durchsichtige Folien zur Verwendung mit Overhead-Projektoren, Bandträger, Substrate zur Beschichtung verwendet werden.

[0101] Fasern, die die erfindungsgemäße Zusammensetzung umfassen, können beispielsweise zur Herstellung von Geweben, Gestricken, Gewirken oder Vliesstoffen verwendet werden, die beispielsweise bei der Herstellung von medizinischen textilen Flächengebilden, Bekleidung für Medizin und Industrie, textilen Flächengebilden zur Verwendung bei der Herstellung von Kleidung, Innenausstattungen, wie Teppichen und/oder Teppichböden, Papiermaschinentuch und Filtermedien, wie Filter für chemische Verfahren oder Atemschutzgeräte, verwendet werden. Vliesstoffe oder textile Flächengewebe können nach Verfahren hergestellt werden, die bei der Herstellung von entweder schmelzgeblasenen oder schmelzgesponnenen Bahnen verwendet werden. So kann beispielsweise ein Verfahren angewandt werden, das an das von Wente in „Superfine Thermoplastic Fibers", Indus. Eng'g Chem. 48, 1342 (1956), oder von Wente et al. in „Manufacture of Superfine Organic Fibers", Naval Research Laboratories Report No. 4364 (1954), beschriebene Verfahren angelehnt ist. Mehrschichtige Konstruktionen aus Vliesstoffen erfreuen sich großer technischer und kommerzieller Anwendung, beispielsweise als medizinische textile Flächengebilde. Die Zusammensetzung der Aufbauschichten derartiger mehrschichtiger Konstruktionen kann gemäß den gewünschten Endverwendungseigenschaften variieren, und die Konstruktionen können zwei oder mehr Schichten aus schmelzgeblasenen und schmelzgesponnenen Bahnen in zahlreichen verwendbaren Kombinationen umfassen, wie beispielsweise diejenigen gemäß den US-Patentschriften 5,145,727 (Potts et al.) und 5,149,576 (Potts et al.). In mehrschichtigen Konstruktionen kann die fluorchemische Zusammensetzung für sich alleine in einer oder mehreren Schichten verwendet werden oder in Kombination mit einem oder mehreren anderen Additiven in einer oder mehreren Schichten verwendet werden. Alternativ dazu können die fluorchemische Zusammensetzung und das andere Additiv bzw. die anderen Additive jeweils unabhängig voneinander in einer oder mehreren Schichten segregiert sein. So können beispielsweise in einer Dreischichtkonstruktion aus schmelzgesponnener Schicht/schmelzgeblasenen Schicht/schmelzgesponnener Schicht („SMS") das andere Additiv bzw. die anderen Additive (beispielsweise Antistatika) in einer oder beiden schmelzgesponnenen Schichten verwendet werden, und die fluorchemische Zusammensetzung kann in der schmelzgeblasenen Schicht verwendet werden, um der Gesamtkonstruktion sowohl Antistatik- als auch Abweisungseigenschaften zu verleihen.

[0102] Die Abweisungsvermögen verleihende fluorchemische Polymerzusammensetzung kann auch als Additiv für Beschichtungen Verwendung finden. Derartige Beschichtungen können wasser- und ölabweisend und kratzfest (sowie schmutzabweisend) sein und können in der Fotographieindustrie oder als Schutzbeschichtungen für optische oder magnetische Aufzeichnungsmedien verwendet werden.

[0103] Falls gewünscht, kann die erfindungsgemäße wasser- und ölabweisende Zusammensetzung ferner

ein oder mehrere Additive einschließlich der in der Technik üblichen Additive enthalten, beispielsweise Farbstoffe, Pigmente, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Flammschutzmittel, Tenside, Weichmacher, Klebrigmacher, Füllstoffe und Gemische davon. Insbesondere können Leistungsverbesserer (beispielsweise Polymere, wie Polybutylen) verwendet werden, um die Abweisungseigenschaften bei beispielsweise Schmelzadditivpolyolefinanwendungen zu verbessern.

[0104] Die Aufgaben und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden anhand der nachfolgenden Beispiele weiter illustriert, aber die in diesen Beispielen angegebenen speziellen Materialien und Mengen davon sowie andere Bedingungen und Einzelheiten sollen die vorliegende Erfindung nicht unangemessen einschränken. In den Beispielen beziehen sich Angaben von Gewichtsprozent oder Gewichtsteilen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, sofern nicht anders vermerkt.

BEISPIELE Glossar

POSF – $C_8F_{17}SO_2F$, Perfluoroktansulfonylfluorid, erhältlich als fluorchemisches Zwischenprodukt FLUORAD™ FX-8 von 3M Company, St. Paul, MN.
PHSF – $C_6F_{13}SO_2F$, Perfluoroktansulfonylfluorid, erhältlich als fluorchemisches Zwischenprodukt von 3M Company.
PBSF – $C_4F_9SO_2F$, Perfluorbutansulfonylfluorid, erhältlich von Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI.
MeFOSE – $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$, mit einem Äquivalentgewicht von 557, kann in zwei Stufen durch Umsetzung von POSF mit Methylamin und Ethylenchlorhydrin in Analogie zu Beispiel 1 der US-PS-2,803,656 (Ahlbrecht et al.) oder alternativ dazu durch Umsetzung von N-Methylperfluoroktylsulfonamid mit Ethylenglykolcarbonat in Analogie zu Beispiel 7 der US-PS 3,734,962 (Niederprum et al.) hergestellt werden.
MeFBSE – $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$, mit einem Äquivalentgewicht von 357, kann in zwei Stufen durch Umsetzung von PBSF mit Methylamin und Ethylenchlorhydrin in Analogie zu Beispiel 1 der US-PS 2,803,656 (Ahlbrecht, et al.) hergestellt werden.
FOSEE – $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_4OH)_2$, kann durch Umsetzung von $C_8F_{17}SO_2NH_2$ mit Ethylenchlorhydrin gemäß Beispiel 8 der US-PS 3,787,351 (Olson) hergestellt werden. $C_8F_{17}SO_2NH_2$ kann durch Umsetzung von POSF mit einer äquimolaren Menge NH_3 hergestellt werden.
FHSEE – $C_6F_{13}SO_2N(C_2H_4OH)_2$, kann gemäß Beispiel 8 der US-PS 3,787,351 (Olson) hergestellt werden, jedoch unter Ersatz von $C_8F_{17}SO_2NH_2$ durch eine äquimolare Menge $C_6F_{13}SO_2NH_2$. $C_6F_{13}SO_2NH_2$ kann durch Umsetzung von PHSF mit einer äquimolaren Menge NH_3 hergestellt werden.
FBSEE – $C_4F_9SO_2N(C_2H_4OH)_2$, kann gemäß Beispiel 8 der US-PS 3,787,351 (Olson) hergestellt werden, jedoch unter Ersatz von $C_8F_{17}SO_2NH_2$ durch eine äquimolare Menge $C_4F_9SO_2NH_2$. $C_4F_9SO_2NH_2$ kann durch Umsetzung von PBSF mit einer äquimolaren Menge NH_3 hergestellt werden.
HDO – Hexandiol, $HO(CH_2)_6OH$, erhältlich von Sigma-Aldrich.
ADA – Adipinsäure, $HOOC(CH_2)_4COOH$, erhältlich von Sigma-Aldrich.
ADC – Adipoylchlorid, $ClC(O)(CH_2)_4C(O)Cl$, erhältlich von Sigma-Aldrich.
SBA – Suberinsäure, $HOOC(CH_2)_6COOH$, erhältlich von Sigma-Aldrich.
AZA – Azelainsäure, $HOOC(CH_2)_7COOH$, erhältlich von Sigma-Aldrich.
DDA – Dodecandisäure, $HOOC(CH_2)_{10}COOH$, erhältlich von Sigma-Aldrich.
AA – Acrylsäure, CH_2=CHCOOH, erhältlich von Sigma-Aldrich.
CA – Citronensäure, $HOOCCH_2CH(OH)(COOH)CH_2COOH$, 99+%ig, erhältlich von Sigma-Aldrich.
Dimersäure – hydrierte Dimersäure, erhältlich von Aldrich.
PEG-Disäure – $HOOCCH_2(OCH_2CH_2)_nOCH_2COOH$, Molekulargewicht ungefähr 600, erhältlich von Aldrich.
pTSA – p-Toluolsulfonsäuremonohydrat, erhältlich von Sigma-Aldrich.
CF_3SO_3H – Trifluormethansulfonsäure, erhältlich als fluorchemische Säure FLUORAD™ FC-24 von 3M Company.
VAZO™ 64 – Initiator 2,2'-Azobis(isobutyronitril), erhältlich von E. I. duPont Nemours, Wilmington, DE.
THF – Tetrahydrofuran
EtOAc – Essigsäureethylester

PRÜFMETHODEN

Fleckenprüfung – Kalksteinkacheln Zanger Blue (erhältlich von Color Tile, Maplewood, MN) (30,5 cm × 30,5 cm × 1,0 cm dick) wurden in 6 Abschnitte (10,2 cm × 15,2 cm) geteilt und gründlich mit Wasser gewaschen und über Nacht bei Raumtemperatur trocknen gelassen. Eine 5%ige wäßrige Lösung des zu beurteilenden erfindungsgemäßen Polyesters wurde durch zweimaliges Wischen mit einem mit der chemischen Zusammensetzung gesättigten Papiertuch auf die Oberfläche aufgetragen. Jeder der resultierenden behandelten Kachelabschnitte wurde dann vor der Prüfung mindestens 12 Stunden bei Labor-Umgebungstemperatur trocknen ge-

lassen.

[0105] Zur visuellen Bewertung der Fähigkeit der behandelten Kachelabschnitte, einen Prüfungsflüssigkeitstropfen am Beflecken der Kachel nach einem gegebenen Einwirkungszeitraum zu verhindern, wurde eine Punktprüfung verwendet. Die folgenden Prüfflüssigkeiten wurden verwendet:

(1) Traubensaft (GJ)
(2) Kühlerfrostschutzmittel (AFC)
(3) Gebrauchtes Motorenöl 10W30 (MO)
(4) Burgunderwein Paul Masson™ (WIN)
(5) Mit Tasters Choice Kaffee gesättigtes Wasser (COF)
(6) Hochleistungsbremsflüssigkeit STP™ (BF)
(7) Maisöl MAZOLA™ (CO)
(8) Sojasoße (SS)

[0106] Ein Tropfen jeder der Prüfflüssigkeiten wurde auf jeden der behandelten Kachelabschnitte aufgebracht. Nach 20–24 Stunden wurden die Tropfen durch Abwischen mit einem sauberen, trockenen Papiertuch entfernt, und die Kachel wurde gewaschen und mit flüssigem Geschirrspülmittel Dawn™ in Abmischung mit 6 Gew.-% Leitungswasser geschrubbt und mit Leitungswasser gespült. Das visuelle Erscheinungsbild des Punkts, auf den jeder Tropfen Prüfflüssigkeit aufgebracht worden war, wurde auf einer Skala von 0–5, wie nachstehend gezeigt, bewertet. Eine Bewertung von 0 repräsentierte die beste Fleckenablösungsleistung einer Behandlung der Kacheloberfläche mit einer chemischen Zusammensetzung.

0 = kein sichtbarer Fleck
1 = Spur von Fleck sichtbar
2 = Tropfenumriß kaum sichtbar
3 = Tropfenumriß sichtbar
4 = Dunkler Tropfenumriß
5 = Dunkler Fleck, der sich ausgebreitet hat

[0107] Außerdem wurde eine Gesamtbewertung unter Aufsummierung der acht Fleckenprüfungen berechnet, um eine Gesamtbewertung der Fleckenunempfindlichkeit des behandelten Substrats bereitzustellen. Eine kleinere Gesamtbewertung zeigt eine effektivere Behandlung an.

Prüfung des Fortschreit- und Rückschreitkontaktwinkels

– Die Prüfung des Fortschreit- und Rückschreitkontaktwinkels liefert eine schnelle und präzise Vorhersage der Oberflächeneigenschaften eines Beschichtungsmaterials. Die Fortschreit- und Rückschreitkontaktwinkelwerte, die unter Verwendung dieser Prüfung mit Wasser und n-Hexadecan gemessen wurden, korrelieren gut mit den an textilen Flächengebilden und Teppichböden gemessenen Flüssigkeitsabweisungswerten.

[0108] Für diese Prüfung wird eine Lösung, Emulsion oder Suspension (in der Regel mit 3% Feststoffgehalt) durch Tauchbeschichten auf Polyamidfolie aufgebracht. Die Polyamidfolie wird folgendermaßen hergestellt. Polyamidfolie wird in 85 mm × 13 mm große rechteckige Streifen geschnitten. Jeder Streifen wird durch Eintauchen in Methylalkohol, Abwischen mit einem KIMWIPE™ Wischtuch (im Handel von Kimberly-Clark Corp., Neenah, WI, erhältlich), wobei darauf geachtet wird, daß die Oberfläche des Streifens nicht berührt wird, und Trocknenlassen des Streifens über einen Zeitraum von 15 Minuten gereinigt. Dann wird der Streifen unter Verwendung einer kleinen Fold-Back-Klammer, um ein Ende des Streifens zu halten, in die Behandlungslösung eingetaucht, und dann wird der Streifen langsam und glatt aus der Lösung herausgezogen. Der beschichtete Folienstreifen wird dann gekippt, damit sich jegliche ablaufende Lösung an der Kante des Streifens ansammelt, und die Kante wird mit einem KIMWIPE™-Wischtuch berührt, um die Lösungsmittelansammlung abzuziehen. Der beschichtete Folienstreifen wird an einem geschützten Ort über einen Zeitraum von mindestens 30 Minuten an der Luft trocknen gelassen und dann 10 Minuten bei 121°C gehärtet.

[0109] Nachdem die Behandlung trocken und gehärtet ist, werden die Fortschreit- und Rückschreitkontaktwinkel unter Verwendung eines Dynamic Contact Angle Analyzers, Modell DCA 322 von CAHN (eine Wilhelmy-Waagenapparatur mit einem Computer zur Steuerung und Datenverarbeitung, im Handel erhältlich von ATI, Madison, WI) gemessen. Der Dynamic Contact Angle Analyzer von CAHN wird unter Verwendung eines 500-mg-Gewichts kalibriert. An einem 30 mm langen Stück des beschichteten Folienstreifens wird eine Krokodilklemme befestigt, und die Klemme und das Folienstück werden an der Waagschalenaufhängung der Waage aufgehängt. Ein 30-ml-Becherglas mit ungefähr 25 ml Wasser bzw. n-Hexadecan wird unter die Waagschalen-

aufhängung gestellt, und das Becherglas wird so positioniert, daß der beschichtete Folienstreifen über dem Becherglas und seinem Inhalt zentriert ist, jedoch nicht die Wände des Becherglases berührt. Unter Verwendung des Hebels auf der linken Seite der Apparatur wird die das Becherglas tragende Plattform vorsichtig angehoben, bis sich die Oberfläche des Wassers bzw. n-Hexadecans 2–3 mm von dem untersten Rand des Folienstreifens befindet. Die Tür zu der Apparatur wird geschlossen, aus dem „Initialize"-Menü des Computers wird die „Configure"-Option gewählt, aus dem „Experiment"-Menü wird die „Automatic"-Option gewählt, und dann berechnet das Computerprogramm die Zeit für eine Abtastung. Die Apparatur hebt und senkt dann die Flüssigkeit so, daß die Abtastung durchgeführt wird (der Fortschreitwinkel wird gemessen während sich die Flüssigkeit nach oben und über die Oberfläche bewegt, wohingegen der Rückschreitwinkel bestimmt wird, während sich die Flüssigkeit nach unten und von der Oberfläche der Kunststoffolie weg bewegt). Aus dem „Analysis"-Menü wird die „Least Squares"-Option gewählt, und aus der Abtastung der Folienprobe wird der durchschnittliche Rückschreitkontaktwinkel berechnet. Für jedes zu prüfende Material werden drei separate Folien wie oben beschrieben hergestellt. Das 95%-Konfidenzintervall für den Durchschnitt der drei Abtastungen beträgt in der Regel 1,2°. Diese Verfahrensweise wird für Wasser und n-Hexadecan wiederholt.

Beispiel 1–4 und Vergleichsbeispiele V1–V3

[0110] Diese Versuchsreihe wurde durchgeführt, um die Gesamtverbesserung der Fortschreitkontaktwinkel (ACA) und Rückschreitkontaktwinkel (RCA) gegen Wasser und n-Hexadecan zu zeigen, die von Suberinsäure abgeleitete Polyesterpolymere zeigten, wenn sowohl anhängende als auch endständige Gruppen C_4F_9 vorhanden waren, gegenüber dem Fall, daß nur anhängende Gruppen C_4F_9 oder nur endständige Gruppen C_4F_9 vorhanden waren.

[0111] In Vergleichsbeispiel V1 wurden Kontaktwinkel für 1/1 FBSEE/SBA, das nur anhängende C_4F_9-Gruppen enthielt, gemessen.

[0112] In Vergleichsbeispielen V2 und V3 wurden Kontaktwinkel für 2/1 MeFBSE/SBA, das nur endständige C_4F_9-Gruppen enthielt, gemessen. Im Vergleichsbeispiel V2 wurde die Polyesterreaktion mit pTSA (I) katalysiert, wohingegen im Vergleichsbeispiel V3 die Polyesterreaktion mit CF_3SO_3H (II) katalysiert wurde.

[0113] In den Beispielen 1–4, FBSEE-Diol, wurden Kontaktwinkel für MeFBSE-Alkohol und SBA-Disäure gemessen, die bei Molverhältnissen umgesetzt worden waren, um zwei endständige C_4F_9-Gruppen und 1, 2, 2 bzw. 3 anhängende C_4F_9-Gruppen zu ergeben (die Zahl anhängender Gruppen ist gleich der theoretischen Zahl von FBSEE-Dioleinheiten im Polyester). Für Beispiel 2 wurde das Polyesterumsetzungsprodukt nicht gewaschen (I), wohingegen für Beispiel 3 der Polyester zweimal mit Wasser gewaschen wurde (II).

[0114] Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen sind in TABELLE 1 gezeigt.

TABELLE 1

Bsp.	Polyesterzusammensetzung	Wasser:		n-Hexadecan:	
		ACA,°	RCA,°	ACA,°	RCA,°
V1	1/1 FBSEE/SBA	112	95	75	69
V2	2/1 MeFBSE/SBA (I)	114	87	79	69
V3	2/1 MeFBSE/SBA (II)	103	77	64	29
1	1/2/2 FBSEE/MeFBSE/SBA	119	98	79	67
2	2/2/3 FBSEE/MeFBSE/SBA (I)	112	89	81	56
3	2/2/3 FBSEE/MeFBSE/SBA (II)	122	107	79	74
4	3/2/4 FBSEE/MeFBSE/SBA	120	100	79	74

[0115] Die Daten in TABELLE 1 zeigen, daß Polyester, die sowohl anhängende als auch endständige C_4F_9-Gruppen enthalten, insgesamt höhere Kontaktwinkel aufwiesen als die Polyester, die nur anhängende oder nur endständige C_4F_9-Gruppen enthalten. Beim Vergleich der Beispiele 2 und 3 zeigt sich, daß die Kontaktwinkelergebnisse sich verbesserten, wenn das Produkt mit Wasser gewaschen wurde.

TABELLE 1 – POLYESTERPRÄPARATIONEN

[0116] 1/1 FBSEE/SBA – in einem Reaktionskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Wasserabscheider wurden 1,885 g (5 mmol) FBSEE und 0,871 g (5 mmol) SBA in Gegenwart von zwei Tropfen CF_3SO_3H in 100 g Toluol umgesetzt. Die erhaltene Mischung wurde 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt, und das gebildete Wasser wurde entfernt, bis gemäß FTIR-Analyse kein Hydroxylsignal mehr beobachtet wurde. Dann wurde 1 g $NaHCO_3$ zugegeben und die Mischung noch 10 Minuten gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, und die erhaltene Lösung wurde am Rotationsverdampfer vom gesamten Lösungsmittel befreit. Der verbleibende Feststoff wurde in EtOAc gelöst.

[0117] 2/1 MeFBSE/SBA (I) – in einem Reaktionskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Wasserabscheider wurden 3,57 g (10 mmol) MeFBSE und 0,87 g (5 mmol) SBA in 50 g Toluol mit 0,2 g pTSA-Katalysator umgesetzt. Die Mischung wurde 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser entfernt wurde. Nach Abfiltrieren der Feststoffe und Entfernung des Toluols am Rotationsverdampfer wurde der verbleibende Feststoff in EtOAc gelöst.

[0118] 2/1 MeFBSE/SBA (II) – in einem Reaktionskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Wasserabscheider wurden 3,57 g (10 mmol) MeFBSE und 0,87 g (5 mmol) SBA in 100 g Toluol mit 2 Tropfen CF_3SO_3H-Katalysator umgesetzt. Die erhaltene Mischung wurde 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser entfernt wurde. Nach Abfiltrieren der Feststoffe und Entfernung des Toluols am Rotationsverdampfer wurde der verbleibende Feststoff in EtOAc gelöst.

[0119] 1/2/2 FBSEE/MeFBSE/SBA – in einem Reaktionskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Wasserabscheider wurden zunächst 7,54 g (20 mmol) FBSEE und 6,968 g (40 mmol) SBA in 150 g Toluol mit 2 Tropfen CF_3SO_3H-Katalysator umgesetzt. Die erhaltene Mischung wurde 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser entfernt wurde. Dann wurden 14,30 g (40 mmol) MeFBSE zugegeben, und die Mischung wurde noch 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wonach durch FTIR-Analyse kein Hydroxylsignal mehr beobachtet wurde. Nach Abkühlen der Mischung auf Raumtemperatur wurde das erhaltene Reaktionsprodukt mit zwei 20-ml-Aliquots entionisiertem Wasser gewaschen, wobei das gewünschte Produkt in der oberen organischen Schicht verblieb. Nach Entfernung des gesamten Toluols am Rotationsverdampfer wurde der verbleibende Feststoff in EtOAc gelöst.

[0120] 2/2/3 FBSEE/MeFBSE/SBA – in einem Reaktionskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Wasserabscheider wurden 1,758 g (5 mmol) MeFBSEE, 1,885 g (5 mmol) FBSEE und 1,305 g (7,5 mmol) SBA in 100 g Toluol mit 2 Tropfen CF_3SO_3H umgesetzt. Die erhaltene Mischung wurde 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser entfernt wurde. Nach der Umsetzung wurde eine Probe der Mischung entfernt und isoliert (I). Der verbleibende Teil der Mischung wurde mit zwei 20-ml-Aliquots entionisiertem Wasser gewaschen. Dann wurde die gereinigtes Produkt enthaltende isolierte obere organische Lösung isoliert (II).

[0121] 3/2/4 FBSEE/MeFBSE/SBA – in einem Reaktionskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Wasserabscheider wurden 2,262 g (6 mmol) FBSEE, 1,428 g (4 mmol) MeFBSE und 1,392 g (8 mmol) SBA in 80 g Toluol mit 2 Tropfen CF_3SO_3H-Katalysator umgesetzt. Die erhaltene Mischung wurde 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser mit Hilfe eines Dean-Stark-Wasserabscheiders entfernt wurde, bis gemäß FTIR-Analyse kein Hydroxylsignal mehr beobachtet wurde. Dann wurden 0,75 g CaO zu der Mischung gegeben, wonach die neutralisierte Mischung 0,5 Stunden bei 45°C gerührt wurde. Die Mischung wurde zur Entfernung des Feststoffs filtriert, und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer von dem erhaltenen Filtrat entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in THF gelöst.

Beispiele 5–13 und Vergleichsbeispiele V4–V7

[0122] Diese Versuchsreihe wurde durchgeführt, um die Gesamtverbesserung der Fortschreitkontaktwinkel (ACA) und Rückschreitkontaktwinkel (RCA) gegen Wasser und n-Hexadecan zu zeigen, die von Adipinsäure abgeleitete Polyesterpolymere zeigten, wenn sowohl anhängende als auch endständige C_4F_9-Gruppen vorhanden waren, gegenüber dem Fall, daß nur anhängende C_4F_9-Gruppen oder nur endständige C_4F_9-Gruppen vorhanden waren.

[0123] In den Vergleichsbeispielen V4–V5 wurden Kontaktwinkel für 1/1-FBSEE/ADA-Polyester (unter Verwendung von pTSA- bzw. CF_3SO_3H-Katalysator), die nur anhängende C_4F_9-Gruppen enthielten, gemessen.

[0124] In Vergleichsbeispiel V6 wurden Kontaktwinkel für 2/1-MeFBSE/ADA, das nur endständige C_4F_9-Grup-

pen enthielt, gemessen.

[0125] In dem Vergleichsbeispiel V7 wurden Kontaktwinkel für 1/2/2-HDO/MeFBSE/ADA, das nur endständige C_4F_9-Gruppen enthielt, da es sich von einem eine nicht-R_f-Gruppe enthaltenden Diol, Hexanediol, ableitete, gemessen.

[0126] In Beispiel 5 und 6 wurden Kontaktwinkel für 1/2/2-FBSEE/MeFBSE/ADA, hergestellt mit Hydrogencarbonatbehandlung bzw. mit einer Wasserwäsche, gemessen. Dieses Polymer enthielt theoretisch eine anhängende C_4F_9-Gruppe und zwei endständige C_4F_9-Gruppen.

[0127] In den Beispielen 5 und 6 wurden Kontaktwinkel für 1/2/2-FBSEE/MeFBSE/ADA, hergestellt mit Hydrogencarbonatbehandlung (I) bzw. mit einer Wasserwäsche (II), gemessen. Diese Polymere enthielten theoretisch eine anhängende C_4F_9-Gruppe und zwei endständige C_4F_9-Gruppen.

[0128] In den Beispielen 7–11 wurden Kontaktwinkel für 2/2/3-FBSEE/MeFBSE/ADA, hergestellt mit verschiedenen Katalysatoren und Reaktionszeiten und abgeleitet von sowohl Adipinsäure als auch Adipoylchlorid, gemessen. Diese Polymere enthielten theoretisch zwei anhängende C_4F_9-Gruppen und zwei endständige C_4F_9-Gruppen.

[0129] In den Beispielen 12 und 13 wurden Kontaktwinkel für 3/2/4-FBSEE/MeFBSE/ADA, hergestellt durch Umsetzen aller Bestandteile auf einmal (Bsp. 12) und durch Umsetzung des FBSEE-Diols mit der ADA-Disäure mit nachfolgender Umsetzung mit dem MeFBSE-Alkohol (Bsp. 13), gemessen. Diese Polymere enthielten theoretisch drei anhängende C_4F_9-Gruppen und zwei endständige C_4F_9-Gruppen.

[0130] Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen sind in TABELLE 2 gezeigt.

TABELLE 2

Bsp.	Polyesterzusammensetzung	Wasser:		n-Hexadecan:	
		ACA,°	RCA,°	ACA,°	RCA,°
V4	FBSEE/ADA (I)	98	70	78	66
V5	FBSEE/ADA (II)	107	75	74	71
V6	2/1 MeFBSE/ADA	107	68	63	33
V7	1/2/2 HDO/MeFBSE/ADA	104	85	79	70
5	1/2/2 FBSEE/MeFBSEE/ADA (I)	119	99	79	70
6	1/2/2 FBSEE/MeFBSEE/ADA (II)	120	95	80	70
7	2/2/3/FBSEE/MeFBSE/ADA (I)	95	76	79	68
8	2/2/3/FBSEE/MeFBSE/ADA (II)	104	75	64	27
9	2/2/3/FBSEE/MeFBSE/ADA (III)	120	103	80	74
10	2/2/3/FBSEE/MeFBSE/ADA (IV)	107	92	79	69
11	2/2/3/FBSEE/MeFBSE/ADC	113	91	73	55
12	3/2/4 FBSEE/MeFBSE/ADA (I)	118	95	79	74
13	3/2/4 FBSEE/MeFBSE/ADA (II)	95	75	81	70

[0131] Die Daten in TABELLE 2 zeigen, daß im Durchschnitt sowohl Fortschreit- als auch Rückschreitkontaktwinkel gegen Wasser und n-Hexadecan für die sowohl anhängende als auch endständige -C_4F_9-Gruppen enthaltenden Polyester im Vergleich zu den nur anhängende oder nur endständige Gruppen enthaltenden Polyestern größer sind. Die Durchschnittswerte für die Beispiele 5–13 gegenüber den Vergleichsbeispielen V4–V7 sind wie folgt: Wasser-ACA: 110° gegenüber 104°; Wasser RCA: 89° gegenüber 75°; n-Hexadecan ACA: 77° gegenüber 74°; n-Hexadecan RCA: 64° gegenüber 60°.

TABELLE 2 – POLYESTERPRÄPARATIONEN

[0132] 1/1 FBSEE/ADA (I) – in einem Reaktionskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Wasserabscheider wurden 3,77 g (10 mmol) FBSEE und 1,46 g (10 mmol) ADA in Gegenwart von 0,01 g pTSA in 100

g Toluol umgesetzt. Nach 5 Stunden Erhitzen unter Rückfluß und kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers zeigte die FTIR-Analyse fast keine verbleibenden Hydroxylgruppen. Das Toluol wurde am Rotationsverdampfer entfernt, und der verbleibende Feststoff wurde in Aceton gelöst.

[0133] 1/1 FBSEE/ADA (II) – in einem Reaktionskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Wasserabscheider wurden 1,885 g (5 mmol) FBSEE und 0,73 g ADA in Gegenwart von zwei Tropfen CF_3SO_3H in 100 g Toluol umgesetzt. Die Mischung wurde 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt, und das gebildete Wasser wurde kontinuierlich entfernt, bis gemäß FTIR-Analyse hein Hydroxylsignal mehr beobachtet wurde. Dann wurden 0,5 g $NaHCO_3$ zugegeben, wonach die erhaltene Mischung 10 Minuten gerührt wurde, wobei die hellgelbe Farbe verschwand. Die Mischung wurde zur Entfernung des gesamten Feststoffs filtriert, das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, und der verbleibende Feststoff wurde in EtOAc gelöst.

[0134] 2/1 MeFBSE/ADA – in einem Reaktionskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Wasserabscheider wurden 7,14 g (20 mmol) MeFBSE und 1,46 g (10 mmol) ADA in 200 g Toluol mit 2 Tropfen CF_3SO_3H-Katalysator umgesetzt. Die erhaltene Mischung wurde 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser entfernt wurde. Die Reaktionsmischung wurde mit überschüssigem $NaHCO_3$ behandelt. Nach Abfiltrieren der Feststoffe und Entfernung des Toluols am Rotationsverdampfer wurde der verbleibende Polyesterfeststoff in EtOAc gelöst.

[0135] 1/2/2 HDO/MeFBSE/ADA – in einem Reaktionskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Wasserabscheider wurden 1,190 g (10 mmol) HDO und 2,927 g (20 mmol) ADA in 100 g Toluol mit 2 Tropfen CF_3SO_3H-Katalysator umgesetzt. Die erhaltene Mischung wurde 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser entfernt wurde. Dann wurden 7,152 g (20 mmol) MeFBSE zugegeben, wonach die neue erhaltene Mischung noch zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt wurde. Die Reaktionsmischung wurde bei 60°C 0,5 Stunden mit $NaHCO_3$ behandelt. Nach Abfiltrieren der Feststoffe und Entfernung des Toluols am Rotationsverdampfer wurde der verbleibende Feststoff in EtOAc gelöst.

[0136] 1/2/2 FBSEE/MeFBSE/ADA (I, II) – in einem Reaktionskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Wasserabscheider, wurden zunächst 3,809 g (10,1 mmol) FBSEE und 2,923 g (20,1 mmol) ADA in 100 g Toluol mit 2 Tropfen CF_3SO_3H-Katalysator umgesetzt. Die erhaltene Mischung wurde 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser entfernt wurde. Dann wurden 7,152 g (20 mmol) MeFBSE zugegeben, wonach die neue erhaltene Mischung noch 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt wurde, wonach gemäß FTIR-Analyse kein Hydroxylsignal mehr beobachtet wurde. Dann wurde die Lösung in zwei Teile, (I) und (II), geteilt. Portion (I) wurde mit 1,0 g $NaHCO_3$ versetzt, wonach die erhaltene Mischung 0,5 Stunden gerührt wurde. Nach Entfernung des Toluols am Rotationsverdampfer wurde der verbleibende Feststoff aus Portion (I) in EtOAc gelöst. Dann wurde Portion (II) zweimal mit entionisiertem Wasser gewaschen, die abgetrennte produkthaltige obere organische Schicht abgestrippt und der erhaltene verbleibende Feststoff in THF gelöst.

[0137] 2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ADA (I) – in einem Reaktionskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Wasserabscheider wurden 1,885 g (5 mmol) FBSEE, 1,785 g (5 mmol) MeFBSE und 1,095 g (7,5 mmol) ADA in 100 g Toluol mit 0,057 g pTSA-Katalysator umgesetzt. Die erhaltene Mischung wurde 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser kontinuierlich entfernt wurde. Gemäß FTIR-Analyse enthielt die Reaktionsmischung noch eine kleine Menge an nicht umgesetztem Hydroxyl. Nach Entfernung von Toluol am Rotationsverdampfer wurde der verbleibende Feststoff in Aceton gelöst.

[0138] 2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ADA (II) – in einem Reaktionskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Wasserabscheider wurden 3,73 g (10 mmol) FBSEE, 3,57 g (10 mmol) MeFBSE und 2,19 g (15 mmol) ADA in 100 g Toluol mit 0,02 g pTSA-Katalysator umgesetzt. Die erhaltene Mischung wurde 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser entfernt wurde, wonach gemäß FTIR-Analyse kein Hydroxylsignal mehr nachgewiesen wurde. Dann wurde das Toluol am Rotationsverdampfer entfernt und der verbleibende Feststoff in THF gelöst.

[0139] 2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ADA (III) – in einem Reaktionskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Wasserabscheider wurden 1,885 g (5 mmol) FBSEE, 1,785 g (5 mmol) MeFBSE und 1,095 g (7,5 mmol) ADA in 120 g Toluol mit 2 Tropfen CF_3SO_3H-Katalysator umgesetzt. Die erhaltene Mischung wurde 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser entfernt wurde.

[0140] Dann wurde die Lösung mit $NaHCO_3$ behandelt. Nach Abfiltrieren der Feststoffe und Entfernung des Toluols am Rotationsverdampfer wurde der verbleibende Feststoff in EtOAc gelöst.

[0141] 2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ADA (IV) – in einem Reaktionskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Wasserabscheider wurden 11,435 g (30,33 mmol) FBSEE, 10,736 g (30,07 mmol) MeFBSE und 6,581 g (45,07 mmol) ADA in 200 g Toluol mit 2 Tropfen CF_3SO_3H-Katalysator umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser kontinuierlich entfernt wurde, und dann mit $NaHCO_3$ behandelt. Nach Abfiltrieren der Feststoffe und Entfernung des Toluols am Rotationsverdampfer wurde der verbleibende Feststoff in Aceton gelöst.

[0142] 2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ADC – in einen 100-ml-Kolben mit Rührer, Heizvorrichtung, Destillationskolonne und Tropftrichter wurden 1,555 g (10,7 mmol) ADC und 50 g Toluol gegeben. Dann wurde aus einem zusätzlichen Trichter über einen Zeitraum von 0,5 Stunden eine Lösung von 2,677 g (7,1 mmol) FBSEE und 2,535 g (7,1 mmol) MeFBSE in 5 g CH_2Cl_2 und 5 g EtOAc bei Raumtemperatur zugegeben. Nach der Zugabe wurde die Lösung 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wonach gemäß FTIR-Analyse kein Hydroxylsignal mehr beobachtet wurde. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der verbleibende Feststoff in THF gelöst.

[0143] 3/2/4 FBSEE/MeFBSE/ADA (I) – in einem Reaktionskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Wasserabscheider wurden 2,262 g (6 mmol) FBSEE, 1,428 g (4 mmol) MeFBSE und 1,168 g (8 mmol) Adipinsäure (AA) in 100 g Toluol mit zwei Tropfen CF_3SO_3H-Katalysator umgesetzt. Die erhaltene Mischung wurde 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser kontinuierlich entfernt wurde. Dann wurde die Reaktionsmischung bei 60°C 0,5 Stunden mit CaO behandelt. Nach Abfiltrieren der Feststoffe und Entfernung des Toluols am Rotationsverdampfer wurde der verbleibende Feststoff in EtOAc gelöst.

[0144] 3/2/4 FBSEE/MeFBSE/ADA (II) – in einem Reaktionskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Wasserabscheider wurden zunächst 1,885 g (5 mmol) FBSEE und 1,468 g (10,05 mmol) ADA in 120 g Toluol mit 2 Tropfen CF_3SO_3H-Katalysator umgesetzt. Die erhaltene Mischung wurde 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser kontinuierlich entfernt wurde. Dann wurden 3,782 g (10 mmol) zusätzliches FBSEE zugegeben, wonach die erhaltene Mischung noch eine Stunde unter Rückfluß erhitzt wurde. Dann wurden 1,465 g (10 mmol) ADA zugegeben, wonach die neue Mischung eine Stunde unter Rückfluß erhitzt wurde. Schließlich wurden 3,58 g (10 mmol) MeFBSE zugegeben, wonach die abschließende Mischung 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt wurde. Die Reaktionsmischung wurde mit $NaHCO_3$ behandelt. Nach Abfiltrieren der Feststoffe und Entfernung des Toluols am Rotationsverdampfer wurde der verbleibende Feststoff in EtOAc gelöst.

Beispiel 14 und Vergleichsbeispiele V8–V10

[0145] Diese Versuchsreihe wurde durchgeführt, um Fortschreitkontaktwinkel (ACA) und Rückschreitkontaktwinkel (RCA) gegen Wasser und n-Hexadecan, die Polyesterpolymer mit anhängenden C_4F_9-Gruppen und endständigen C_8F_{17}-Gruppen zeigten, im Vergleich zu Polyesterpolymeren mit anhängenden C_4F_9-, C_6F_{13}- und/oder C_8F_{17}-Gruppen, aber ohne endständige R_f-Gruppen, zu zeigen.

[0146] In Vergleichsbeispiel V8 wurden Kontaktwinkel für 1/1-FHSEE/ADA-Polyester, der nur anhängende C_6F_{13}-Gruppen enthielt, gemessen.

[0147] In Vergleichsbeispiel V9 wurden Kontaktwinkel für 0,2/0,8/1,0-FHSEE/FBSEE/ADA-Polyester, der theoretisch 20% anhängende C_6F_{13}-Gruppen und 80% anhängende C_4F_9-Gruppen enthielt, gemessen.

[0148] In Vergleichsbeispiel V10 wurden Kontaktwinkel für 1/1 FOSEE/ADA, das nur anhängende C_8F_{17}-Gruppen enthielt, gemessen.

[0149] In Beispiel 14 wurden Kontaktwinkel für 2/2/3 FBSEE/MeFOSE/ADA, das theoretisch zwei anhängende C_4F_9-Gruppen und zwei endständige C_8F_{17}-Gruppen enthielt, gemessen.

[0150] Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen sind in TABELLE 3 gezeigt.

TABELLE 3

Bsp.	Polyesterzusammensetzung	Wasser:		n-Hexadecan:	
		ACA	RCA	ACA	RCA
V8	1/1 FHSEE/ADA	116	81	74	57
V9	0,2/0,8/1 FHSEE/FBSEE/ADA	123	81	72	48
V10	1/1 FOSEE/ADA	111	78	76	59
14	2/2/3 FBSEE/MeFOSE/ADA	118	102	82	77

[0151] Die Daten in TABELLE 3 zeigen, daß der Polyester von Beispiel 14, enthaltend anhängende C_4F_9-Gruppen und endständige C_8F_{17}-Gruppen, gegenüber allen Vergleichspolyestern, enthaltend nur anhängende R_f-Gruppen, überlegene Kontaktwinkel zeigt. Besonders auffallend ist der Leistungsvorteil gegenüber dem Polyester von Vergleichsbeispiel V10, der nur die längerkettigen C_8F_{17}-Gruppen enthält, von denen ein Fachmann erwarten würde, daß sie ein größeres Abweisungsvermögen aufweisen.

TABELLE 3 – POLYESTERPRÄPARATIONEN

[0152] 1/1 FHSEE/ADA – in einem Reaktionskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Wasserabscheider wurden 4,73 g (10 mmol) FHSEE und 1,46 g (10 mmol) ADA in Gegenwart von zwei Tropfen CF_3SO_3H in 100 g Toluol umgesetzt. Die erhaltene Mischung wurde 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser entfernt wurde, bis gemäß FTIR-Analyse kein Hydroxylsignal mehr erkennbar war. Nach Entfernung des Toluols am Rotationsverdampfer wurde der verbleibende Feststoff in THF gelöst.

[0153] 0,2/0,8/1 FHSEE/FBSE/ADA – in einem Reaktionskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Wasserabscheider wurden 0,95 g (2 mmol) FHSEE, 2,98 g (8 mmol) MeFBSEE und 1,46 g (10 mmol) ADA in Gegenwart von 0,02 pTSA in 100 g Toluol umgesetzt. Die Mischung wurde 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser kontinuierlich entfernt wurde. Nach Entfernung des Toluols am Rotationsverdampfer wurde der verbleibende Feststoff in EtOAc gelöst.

[0154] 1/1 FOSEE/ADA – in einem Reaktionskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Wasserabscheider wurden 5,876 g (10,55 mmol) FHSEE und 1,47 g (10,6 mmol) ADA in Gegenwart von zwei Tropfen CF_3SO_3H in 100 g Toluol umgesetzt. Die erhaltene Mischung wurde 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt, und das gebildete Wasser wurde entfernt, bis gemäß FTIR-Analyse kein Hydroxylsignal mehr beobachtet wurde. Dann wurde 1 g $NaHCO_3$ zugegeben und die Mischung noch 10 Minuten gerührt. Die Lösung wurde filtriert, um den Feststoff zu entfernen, und die erhaltene Lösung wurde am Rotationsverdampfer vom gesamten Lösungsmittel befreit. Der verbleibende Feststoff wurde in EtOAc gelöst.

[0155] 2/2/3 FBSEE/MeFOSE/ADA – in einem Reaktionskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Wasserabscheider wurden 2,523 g (6,69 mmol) FBSEE, 3,727 g (6,69 mmol) MeFOSE und 1,473 g (10,09 mmol) ADA in 150 g Toluol mit 2 Tropfen CF_3SO_3H-Katalysator umgesetzt. Die Mischung wurde 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser kontinuierlich entfernt wurde. Die Reaktionsmischung wurde bei 70°C 0,5 Stunden mit $NaHCO_3$ behandelt. Nach Abfiltrieren der Feststoffe und Entfernung des Toluols am Rotationsverdampfer wurde der verbleibende Feststoff in EtOAc gelöst.

Beispiele 15, 16 und 9

[0156] Diese Versuchsreihe wurde durchgeführt, um Fortschreitkontaktwinkel (ACA) und Rückschreitkontaktwinkel (RCA) gegen Wasser und n-Hexadecan zu zeigen, die Polyesterpolymere zeigten, die zwei anhängende und endständige C_4F_9-Gruppen enthalten und sich von drei verschiedenen Disäuren ableiten: Dodecandisäure (DDA, $HOOC(CH_2)_{10}COOH$, Beispiel 15), Azelainsäure (AZA, $HOOC(CH_2)_7COOH$, Beispiel 16) und Adipinsäure (ADA, $HOOC(CH_2)_2COOH$, Beispiel 9, aus TABELLE 2 entnommen).

[0157] Alle drei Polyester wurden in ungefähr dem gleichen Maßstab unter Verwendung des gleichen Säurekatalysators, CF_3SO_3H, hergestellt.

[0158] Die Ergebnisse sind in TABELLE 4 aufgeführt.

TABELLE 4

Bsp.	Polyesterzusammensetzung	Wasser:		n-Hexadecan:	
		ACA,°	RCA,°	ACA,°	RCA,°
15	2/2/3 FBSEE/MeFBSE/DDA	110	83	80	71
16	2/2/3 FBSEE/MeFBSE/AZA	104	73	70	51
9	2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ADA (I)	120	103	80	74

[0159] Die Daten in TABELLE 4 zeigen, daß alle der Disäuren den Polyestern hohe Fortschreit- und Rückschreitkontaktwinkel verleihen.

TABELLE 4 – POLYESTERPRÄPARATIONEN

[0160] 2/2/3 FBSEE/MeFBSE/DDA – in einem Reaktionskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Wasserabscheider wurden 1,888 g (5 mmol) FBSEE, 1,799 g (5 mmol) MeFBSE und 1,730 g (7,5 mmol) DDA in 100 g Toluol mit 2 Tropfen CF_3SO_3H-Katalysator umgesetzt. Die erhaltene Mischung wurde 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser entfernt wurde. Dann wurde die Reaktionsmischung bei 50°C 0,5 Stunden mit $NaHCO_3$ behandelt. Nach Abfiltrieren der Feststoffe und Entfernung des Toluols am Rotationsverdampfer wurde der verbleibende Feststoff in EtOAc gelöst.

[0161] 2/2/3 FBSEE/MeFBSE/AZA – in einem Reaktionskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Wasserabscheider wurden 1,890 g (5 mmol) FBSEE, 1,788 g (5 mmol) MeFBSE und 1,425 g (7,5 mmol) AZA in 100 g Toluol mit 2 Tropfen CF_3SO_3H-Katalysator umgesetzt. Die Mischung wurde 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser entfernt wurde. Die Reaktionsmischung wurde bei 50°C 0,5 Stunden mit $NaHCO_3$ behandelt. Nach Abfiltrieren der Feststoffe und Entfernung des Toluols am Rotationsverdampfer wurde der verbleibende Feststoff in EtOAc gelöst.

[0162] 2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ADA (III) – in einem Reaktionskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Wasserabscheider wurden 1,885 g (5 mmol) FBSEE, 1,785 g (5 mmol) MeFBSE und 1,095 g (7,5 mmol) ADA in 120 g Toluol mit 2 Tropfen CF_3SO_3H-Katalysator umgesetzt. Die erhaltene Mischung wurde 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser entfernt wurde. Dann wurde die Lösung mit $NaHCO_3$ behandelt. Nach Abfiltrieren der Feststoffe und Entfernung des Toluols am Rotationsverdampfer wurde der verbleibende Feststoff in EtOAc gelöst.

Beispiel 17

[0163] Dieser Versuch wurde durchgeführt, um Fortschreitkontaktwinkel (ACA) und Rückschreitkontaktwinkel (RCA) gegen Wasser und n-Hexadecan zu zeigen, die ein durch Polymerisation eines Acrylatmonomers mit einer anhängenden C_4F_9-Gruppe, einer endständigen C_4F_9-Gruppe und einer polymerisierbaren Gruppe hergestelltes Polyesterpolymer (MeFBSE/ADA/FBSEE-Acr) zeigte.

[0164] Die Ergebnisse sind in TABELLE 5 aufgeführt.

TABELLE 5

Bsp.	Polyesterzusammensetzung	Wasser:		n-Hexadecan:	
		ACA,°	RCA,°	ACA,°	RCA,°
17	MeFBSE/ADA/FBSEE-Acr	117	99	79	70

[0165] Die Daten in TABELLE 5 zeigen, daß das Polyesteracrylatpolymer mit anhängenden und endständigen C_4F_9-Gruppen hervorragende Fortschreit- und Rückschreitkontaktwinkel zeigt.

TABELLE 5 – POLYESTERPRÄPARATION

[0166] 1/1/1 MeFBSE/ADA/FBSEE-Acr – in einem Reaktionskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Wasserabscheider wurden 3,57 g (10 mmol) MeFBSE, 3,77 g (10 mmol) FBSEE, 1,46 g (10 mmol) ADA

und 0,72 g (10 mmol) AA in 100 g Toluol mit 2 Tropfen CF_3SO_3H-Katalysator umgesetzt. Die erhaltene Mischung wurde 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser entfernt wurde. Dann wurden 0,005 g VAZO™-64-Initiator zugegeben, und die aktivierte Mischung wurde 10 Stunden bei 65°C umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei 70°C 0,5 Stunden mit überschüssigem CaO behandelt. Nach Abfiltrieren der Feststoffe und Entfernung des Toluols am Rotationsverdampfer wurde der verbleibende Feststoff in EtOAc gelöst.

Beispiele 18–22 und Vergleichsbeispiele V11–V12

[0167] Diese Versuchsreihe wurde durchgeführt, um zu illustrieren, daß die erfindungsgemäßen Polyester Kalkstein, einem harten porösen Substrat, wirksam Abweisungsvermögen verleihen können.

[0168] Für Vergleichsbeispiel V11 wurde kein Polyurethan evaluiert (d. h. es wurde eine unbehandelte Kachel auf Fleckenunempfindlichkeit hin beurteilt).

[0169] Für Vergleichsbeispiel V12, wurde FC-759 (erhältlich von 3M Company, St. Paul, MN), das ein Fluoropolymer mit anhängenden C_8F_{17}-Gruppen, aber keine endständigen R_f-Gruppen enthält, evaluiert.

[0170] Für die Beispiele 18–22 wurden verschiedene erfindungsgemäße Polyester, die sowohl anhängende als auch endständige C_4F_9-Gruppen enthalten, evaluiert. Die Polyester waren die gleichen wie oben für Fortschreit- und Rückschreitkontaktwinkel in den Beispielen 6, 3, 4, 10 und 15 evaluiert.

[0171] Unter Verwendung der oben beschriebenen Fleckenprüfung wurde die folgenden Fleckenbildungsmittel eingesetzt: Kühlerfrostschutzmittel (AFC), Traubensaft (GJ), Sojasoße (SS), gebrauchtes Motorenöl 10W30 (MO), Burgunderwein Paul Masson™ (WIN), mit Taster's Choice Kaffee gesättigtes Wasser (COF), Hochleistungsbremsflüssigkeit STP™ (BF) und Maisöl Mazola™ (CO). Für diese Prüfung wurde eine Bewertungsskala mit 5 Punkten verwendet, wobei eine Bewertung von "0" im wesentlichen keinen verbleibenden Fleck anzeigt und eine Bewertung von "5" eine sehr schlechte Fleckenunempfindlichkeit anzeigt. Es wird auch ein Gesamtwert angegeben, wobei einer kleiner Gesamtwert eine bessere Gesamtfleckenunempfindlichkeit anzeigt.

[0172] Die Ergebnisse dieser Evaluierungen sind in TABELLE 6 aufgeführt.

TABELLE 6

Bsp.	Polyesterzusammensetzng	Gesamtwert	Fleckenunempfindlichkeitsbewertung gegenüber:							
			AFC	GJ	SS	MO	WIN	COF	BF	CO
V11	Keine Behandlung	40	5	5	5	5	5	5	5	5
V12	FC-759	12	1	4	1	0	4	2	0	0
18	1/2/2 FBSEE/MeFBSEE/ADA (II)	12	0	2	1	1	2	2	2	2
19	2/2/3 FBSEE/MeFBSE/SBA (II)	15	0	1	2	2	2	1	4	3
20	3/2/4 FBSEE/MeFBSE/SBA	19	1	3	3	2	3	1	3	3
21	2/2/3/FBSEE/MeFBSE/ADA (IV)	10	0	3	1	1	2	1	2	0
22	2/2/3 FBSEE/MeFBSE/DDA	7	0	2	0	1	2	1	1	0

[0173] Die Daten in TABELLE 6 zeigen, daß die Polyester mit endständigen und anhängenden C_4F_9-Gruppen eine der Behandlung mit FC-759, das die anhängende C_8F_{17}-Gruppen enthielt, vergleichbare Fleckenunempfindlichkeit verliehen. Dies ist überraschend, da der Fachmann erwarten würde, daß eine Behandlung mit längerkettigen C_8F_{17}-Gruppen eine bessere Leistung zeigt als eine Behandlung mit kürzerkettigen C_4F_9-Gruppen.

Beispiele 23–29

[0174] In den Beispielen 23–29 wurden verschiedene erfindungsgemäße Polyester synthetisiert und bezüglich Fortschreit- und Rückschreitkontaktwinkeln gegenüber Wasser und n-Hexadecan evaluiert.

[0175] Es werden hydrophile Polyester mit wasserlöslichmachenden Gruppen vorgestellt (d. h. der von Polyoxyethylendiol abgeleitete Polyester von Beispiel 23, der von Citronensäure abgeleitete Polyester von Beispiel 24 oder der von Polyoxyethylendicarbonsäure abgeleitete Polyester von Beispiel 25).

[0176] Umgekehrt werden sehr hydrophobe Polyester mit langkettigen Kohlenwasserstoffgruppen vorgestellt (z. B. die von Dimersäure abgeleiteten Polyester der Beispiele 26–29).

POLYESTERPRÄPARATIONEN

Beispiel 23

[0177] 2/1,85/0,15/3 MeFBSE/FBSEE/75-H-1400/ADA – in einem 100-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Dean-Stark-Wasserabscheider wurden 17,43 g (46,2 mmol) FBSEE, 9,31 g (3,8 mmol) 75-H-1400, 17,65 g (49,4 mmol) MeFBSE und 11,02 g (75,5 mmol) ADA in 250 g Toluol mit 4 Tropfen CF_3SO_3H umgesetzt. Die erhaltene Mischung wurde unter Stickstoff 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser in dem Dean-Stark-Wasserabscheider entfernt wurde. Der Katalysator wurde durch Zugabe von CaO (1 g) und nachfolgender Filtration entfernt. Nach Entfernung des Toluols am Rotationsverdampfer wurde der verbleibende Feststoff in einer Konzentration von 25% in THF gelöst.

Beispiel 24

[0178] 4/1/2 MeFBSE/FBSEE/CA – in einem 100-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Dean-Stark-Wasserabscheider wurden 3,77 g (10 mmol) FBSEE, 14,28 g (40 mmol) MeFBSE und 4,20 g (20 mmol) Citronensäure in 200 g Toluol mit 4 Tropfen CF_3SO_3H umgesetzt. Die Mischung wurde unter Stickstoff 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser in dem Dean-Stark-Wasserabscheider entfernt wurde. Der Katalysator wurde durch Zugabe von CaO (1 g) und nachfolgender Filtration entfernt. Nach Entfernung des Toluols am Rotationsverdampfer wurde der erhaltene verbleibende Feststoff in einer Konzentration von 25% in EtOAc gelöst.

Beispiel 25

[0179] 2/2/2,7/0,3 MeFBSE/FBSEE/ADA/PEG-Disäure – in einem 100-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Dean-Stark-Wasserabscheider wurden 19,61 g (52 mmol) FBSEE, 18,596 g (52,1 mmol) MeFBSE, 10,245 g (70,2 mmol) ADA und 4,734 g (7,9 mmol) PEG-Disäure in 350 g Toluol mit 4 Tropfen CF_3SO_3H umgesetzt. Die Mischung wurde unter Stickstoff 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser in dem Dean-Stark-Wasserabscheider entfernt wurde. Der Katalysator wurde durch Zugabe von CaO (1 g) und nachfolgender Filtration entfernt. Nach Entfernung des Toluols am Rotationsverdampfer wurde der erhaltene verbleibende Feststoff in einer Konzentration von 25% in EtOAc gelöst.

Beispiel 26

[0180] 2/2/2,8/0,2 MeFBSE/FBSEE/DDA/Dimersäure – in einem 100-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Dean-Stark-Wasserabscheider wurden 15,2 g (40,3 mmol) FBSEE, 14,5 g (40,6 mmol) MeFBSE, 12,9 g (56 mmol) DDA ($HOOC(CH_2)_{10}COOH$) und 2,3 g (4 mmol) Dimersäure in 300 g Toluol mit 4 Tropfen CF_3SO_3H umgesetzt. Die Mischung wurde unter Stickstoff 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser in dem Dean-Stark-Wasserabscheider entfernt wurde. Der Katalysator wurde durch Zugabe von CaO (1 g) und nachfolgender Filtration entfernt. Nach Entfernung des Toluols am Rotationsverdampfer wurde der erhaltene verbliebene Feststoff in einer Konzentration von 25% in EtOAc gelöst.

Beispiel 27

[0181] 2/2/2,7/0,3 MeFBSE/FBSEE/ADA/Dimersäure – in einem 100-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Dean-Stark-Wasserabscheider wurden 15,08 g (40 mmol) FBSEE, 14,28 g (40 mmol) MeFBSE, 7,884 g (54 mmol) ADA und 3,42 g (6 mmol) Dimersäure in 300 g Toluol mit 4 Tropfen CF_3SO_3H umgesetzt. Die Mischung wurde unter Stickstoff 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Was-

ser in dem Dean-Stark-Wasserabscheider entfernt wurde. Nach Entfernung des Katalysators durch Zugabe von CaO (1 g) und nachfolgender Filtration wurde nach Entfernung des Toluols am Rotationsverdampfer ein fester Rückstand erhalten. Der Feststoff wurde in einer Konzentration von 25% in EtOAc gelöst.

Beispiel 28

[0182] 2/2/2/1 MeFBSE/FBSEE/ADA/Dimersäure – in einem 100-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Dean-Stark-Wasserabscheider wurden 15,2 g (40,3 mmol) FBSEE, 14,2 g (39,8 mmol) MeFBSE, 5,8 g (39,7 mmol) ADA und 12,2 g (21,4 mmol) Dimersäure in 300 g Toluol mit 4 Tropfen CF_3SO_3H umgesetzt. Die Mischung wurde unter Stickstoff 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser in dem Dean-Stark-Wasserabscheider entfernt wurde. Nach Entfernung des Katalysators durch Zugabe von CaO (1 g) und nachfolgender Filtration wurde nach Entfernung des Toluols am Rotationsverdampfer ein fester Rückstand erhalten. Der Feststoff wurde in einer Konzentration von 25% in EtOAc gelöst.

Beispiel 29

[0183] 2/1/1/1 MeFBSE/FBSEE/ADA/Dimersäure – in einem 100-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Heizvorrichtung und Kühler mit Dean-Stark-Wasserabscheider wurden 7,6 g (20,2 mmol) FBSEE, 14,4 g (40,3 mmol) MeFBSE, 2,92 g (20 mmol) ADA und 12,5 g (20,24 mmol) Dimersäure in 300 g Toluol mit 4 Tropfen CF_3SO_3H umgesetzt. Die Mischung wurde unter Stickstoff 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser in dem Dean-Stark-Wasserabscheider entfernt wurde. Nach Entfernung des Katalysators durch Zugabe von CaO (1 g) und nachfolgender Filtration wurde nach Entfernung des Toluols am Rotationsverdampfer ein fester Rückstand erhalten. Der Feststoff wurde in einer Konzentration von 25% in EtOAc gelöst.

Patentansprüche

1. Fluorchemische Esterzusammensetzung, umfassend:
ein oder mehrere Oligomere, wobei jedes Oligomer
(i) mindestens eine fluorhaltige wiederholbare Einheit und (ii) mindestens eine fluorhaltige endständige Gruppe umfaßt und wobei die Verbindungen oder Oligomere das Kondensationsreaktionsprodukt von:
(a) einem oder mehreren fluorierten Polyolen,
(b) einer oder mehreren Polyacylverbindungen und
(c) einer oder mehreren monofunktionellen fluorhaltigen Verbindungen, die eine funktionelle Gruppe umfassen, welche mit der Hydroxylgruppe des Polyols (a) oder mit der Acylgruppe der Polyacylverbindungen (b) reaktiv ist,
umfassen.

2. Oligomere nach Anspruch 1, ferner umfassend das Reaktionsprodukt von einer oder mehreren wasserlöslichmachenden Verbindungen, die eine oder mehrere wasserlöslichmachende Gruppen und mindestens eine elektrophile oder nucleophile Einheit umfassen, wobei die löslichmachenden Gruppen unabhängig an der wiederholbaren Einheit oder dem endständigen Teil anhängen.

3. Wasserlöslichmachende Oligomere nach Anspruch 2, wobei die wasserlöslichmachende Gruppe ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Carboxylat-, Sulfat-, Phosphat-, Sulfonat-, Phosphonat-, Ammonium- und quaternären Ammoniumgruppen.

4. Oligomere nach Anspruch 1, ferner umfassend das Reaktionsprodukt von einer oder mehreren polymerisierbaren Verbindungen, die eine oder mehrere polymerisierbare Gruppen und mindestens eine elektrophile oder nucleophile Einheit umfassen, wobei die polymerisierbaren Gruppen unabhängig an der wiederholbaren Einheit oder dem endständigen Teil anhängen.

5. Polymerisierbare Oligomere nach Anspruch 4, wobei die polymerisierbaren Gruppen ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Acrylat-, Methacrylat-, Vinyl-, Allyl- und Glycidylgruppen.

6. Oligomere nach Anspruch 1 der Formel

$$R_fQ[OR^2]_o[-OC(O)-R^1-C(O)O-R^2O-]_n[C(O)-R^1-C(O)]_m-Z \quad (I)$$

wobei:
o eine Zahl von 0 bis 1 inklusive ist,

n eine Zahl von 1 bis 10 inklusive ist,
m eine Zahl von 0 bis 1 inklusive ist,
R_f eine Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Perfluorheteroalkylgruppe mit 3 bis 50 Kohlenstoffatomen ist, wobei alle vorhandenen Perfluorkohlenstoffketten 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen;
Q ein zweiwertiger verbindender Rest ist;
R^1 eine mehrwertige organische Gruppe ist, die ein Rest einer Polyacylverbindung ist, der eine gerad- oder verzweigtkettige Alkylen-, Cycloalkylen- oder Heteroalkylengruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen ist, oder ein Arylen mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen;
R^2 eine zweiwertige organische Gruppe ist, die ein Rest des Polyols ist, wovon mindestens ein Teil mit einer oder mehreren Perfluoralkylgruppen, Perfluorheteroalkylgruppen, Perfluorheteroalkylengruppen oder Gemischen davon substituiert ist oder eine oder mehrere Perfluoralkylgruppen, Perfluorheteroalkylgruppen, Perfluorheteroalkylengruppen oder Gemische davon enthält; und
Z R_fQ-, eine wasserlöslichmachende Gruppe oder eine polymerisierbare Gruppe ist.

7. Oligomere nach Anspruch 1 der Formel:

$$R_fQ[C(O)\text{-}R^1\text{-}C(O)O\text{-}R^2O\text{-}]_n[C(O)\text{-}R^1\text{-}C(O)]_m\text{-}QR_f$$

wobei:
n eine Zahl von 1 bis 10 inklusive ist,
m 1 ist,
R_f eine Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Perfluorheteroalkylgruppe mit 3 bis 50 Kohlenstoffatomen ist, wobei alle vorhandenen Perfluorkohlenstoffketten 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen;
Q eine zweiwertige verbindende Gruppe ist;
R^1 geradkettiges Alkylen mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen ist;
R^2 eine mehrwertige organische Gruppe ist, die ein Rest des Polyols ist, der eine gerad- oder verzweigtkettige Alkylen-, Cycloalkylen-, Arylen- oder Heteroalkylengruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen ist, oder eine Arylengruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen;
mindestens ein Teil der Gruppen R^2 eine Perfluoralkylgruppe, Perfluorheteroalkylgruppe, Perfluorheteroalkylengruppe oder Gemische davon umfaßt.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Oligomer das Kondensationsreaktionsprodukt von einem oder mehreren fluorierten Polyolen, einer Überschußmenge (in Bezug auf das Polyol) einer oder mehrerer linearer Alkylendiacylverbindungen und ausreichend fluorierte Monoalkohole zur Reaktion mit den endständigen Acylgruppen umfaßt.

9. Fluorchemische Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die monofunktionelle fluorhaltige Verbindung eine Verbindung der folgenden Formel I:

$$R_f\text{-}Q'$$

ist, wobei:
R_f ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und Perfluorheteroalkylgruppe mit 3 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei alle vorhandenen Perfluorkohlenstoffketten 6 oder weniger Kohlenstoffatome aufweisen;
Q' eine funktionelle Gruppe ist, die mit der endständigen Acylgruppe der Polyacylgruppe oder der endständigen Hydroxygruppe des Polyols reaktiv ist.

10. Fluorchemische Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das fluorchemische Oligomer ferner das Reaktionsprodukt eines oder mehrerer nichtfluorierter Polyole umfaßt.

11. Beschichtungszusammensetzung, umfassend ein Gemisch, umfassend:
(a) ein Lösungsmittel und
(b) die fluorchemische Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

12. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 11, wobei das Gemisch eine wäßrige Lösung, Dispersion oder Suspension umfaßt.

13. Gegenstand, umfassend ein Substrat mit einer Beschichtung der fluorchemischen Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 auf einer oder mehreren Oberflächen des Substrats.

14. Gegenstand nach Anspruch 13, wobei das Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus harten Substraten und faserigen Substraten.

15. Polymerzusammensetzung, umfassend:
(a) die fluorchemische Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 und
(b) mindestens ein thermoplastisches oder duroplastisches Polymer.

16. Geformter Gegenstand, umfassend die Polymerzusammensetzung gemäß Anspruch 15, wobei der geformte Gegenstand ausgewählt ist aus Fasern, Folien und Formgegenständen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen