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

(10) **DE 43 97 309 B4** 2006.10.26

(12) **Patentschrift**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **P 43 97 309.4**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US93/08884**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1994/022928**
(86) PCT-Anmeldetag: **20.09.1993**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **13.10.1994**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung in deutscher Übersetzung: **27.06.1996**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **26.10.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C08F 2/24*** (2006.01)
C08F 20/22 (2006.01)
C08F 22/18 (2006.01)
C09D 133/14 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C08J 3/07 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten(§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
038573 26.03.1993 US

(73) Patentinhaber:
W.L. Gore & Associates, Inc., Newark, Del., US

(74) Vertreter:
Kador & Partner, 80469 München

(72) Erfinder:
Wu, Huey Shen, Newark, Del., US; Kaler, Eric W., Newark, Del., US

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
NICHTS ERMITTELT

(54) Bezeichnung: **Beschichteter Gegenstand und Verfahren zu dessen Herstellung**

(57) Hauptanspruch: Beschichteter Gegenstand, der ein Substrat umfaßt, das eine Beschichtung aus einem organischen Polymer mit sich wiederholenden anhängigen fluorierten organischen Seitenketten und einer durchschnittlichen Partikelgröße von 0,01 bis 0,5 Mikrometer enthält.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft einen beschichteten Gegenstand, der ein Substrat umfasst, das eine Beschichtung aus einem organischen Polymer enthält.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Mikroemulsionen sind auf diesem Fachgebiet bekannt. Sie sind stabile isotrope Mischungen aus Öl, Wasser und einem Tensid. Andere Komponenten, z.B. ein Salz oder ein gleichzeitig vorhandenes Tensid (ein Alkohol, Amin oder ein anderes amphiphiles Molekül) können ebenfalls Teil der Formulierung der Mikroemulsion sein. Öl und Wasser liegen in getrennten Bereichen vor, die durch eine an Tensid reiche Grenzflächenschicht voneinander getrennt sind. Da die Öl- oder Wasserbereiche klein sind, erscheinen die Mikroemulsionen visuell transparent oder durchscheinend und sind nicht doppelbrechend. Im Gegensatz zu Emulsionen sind Mikroemulsionen Gleichgewichtsphasen und bilden sich beim Kontakt der Bestandteile spontan.

[0003] Mikroemulsionen können eine Anzahl von Mikrostrukturen aufweisen, dies hängt hauptsächlich von der Zusammensetzung und der Temperatur ab. Das gemeinsame strukturelle Merkmal ist das Vorhandensein der an Tensid reichen Lage, die die öl- und wasserreichen Bereiche trennt. Es gibt drei häufigste Strukturen. Eine ist die sog. Wasser-in-Öl-Mikroemulsion, bei der das Wasser innerhalb getrennter Bereiche (Tropfen) in einem kontinuierlichen ölreichen Bereich enthalten ist. Die zweite ist Öl-in-Wasser-Mikroemulsionen, bei denen das Öl in einem kontinuierlichen wasserreichen Bereich in getrennten Bereichen enthalten ist. Die dritte besteht in doppeltkontinuierlichen Mikroemulsionen, bei denen es die Probe überbrückende, miteinander verdrehte Wege von Öl als auch Wasser gibt, die durch den an Tensid reichen Film voneinander getrennt werden (schwammähnliche Struktur). Im Gegensatz zur Massen- und Lösungspolymerisation werden mit der Emulsions- oder Mikroemulsionspolymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe, die als Öle angesehen werden, hohe Reaktionsgeschwindigkeiten, hohe Umwandlungen und hohe Molekulargewichte erreicht. In beiden Fällen werden die hohen Geschwindigkeiten und Umwandlungen und die hohen Molekulargewichte vermutlich erreicht, weil die Monomermoleküle in einer Anzahl kleiner Regionen oder Bereiche der Mikroemulsion konzentriert sind, dies erleichtert ihre Reaktion untereinander. Die Mikroemulsionspolymerisation hat gegenüber der herkömmlichen Emulsionspolymerisation einige Vorteile. Erstens sind die Emulsionen trübe und opak, während Mikroemulsionen gewöhnlich transparent oder durchscheinend sind und somit für photochemische Reaktionen besonders geeignet sind. Zweitens ermöglicht die Mikroemulsionspolymerisation die Herstellung stabiler, monodisperser Mikrolatices, die Partikel enthalten, die kleiner als die Partikel sind, die mit klassischen Emulsionspolymerisationsverfahren erhalten werden. Schließlich wird die strukturelle Verschiedenartigkeit der Mikroemulsionen (Tropfen und doppeltkontinuierlich) durch die Thermodynamik vorgegeben, und die schnelle Polymerisation kann einen Teil der ursprünglichen Struktur einfangen.

Stand der Technik

[0004] Die Modifikation poröser Substrate durch deren Beschichtung mit fluorierten Polymeren ist in der Literatur bekannt; somit können poröse Substrate mit wasserabweisenden Polymeren beschichtet werden, damit ihre Hydrophobie zunimmt. Diese Verfahren erfordern jedoch normalerweise teure und/oder umweltschädliche fluorierte Lösungsmittel, z.B. FCKW. Außerdem ergibt die Emulsionspolymerisation fluorierter Monomere auf Wasserbasis gewöhnlich Partikel mit einer Größe im Bereich von 0,1-10 Mikrometer, dies erschwert einheitliche Beschichtungen auf Substraten mit Porenstrukturen in Submikrongröße. Außerdem führen diese großen Partikel zu Beschichtungen, die die Poren von Porenstrukturen mit Submikrongröße verstopfen können, dies ist bei vielen Anwendungszwecken schädlich.

Aufgabenstellung

[0005] Es ist deshalb erwünscht, neue Mikroemulsionen, die fluorierte Monomere umfassen, und Polymere mit sehr geringer Partikelgröße bereitzustellen, die aus diesen Monomermikroemulsionen hergestellt werden. Es ist ebenfalls erwünscht, beschichtete Substrate bereitzustellen, bei denen die Beschichtungen aus kleinen Polymerpartikeln hergestellt werden.

ZUSAMMENFASSUMG DER ERFINDUNG

[0006] Mit dieser Erfindung wird ein beschichteter Gegenstand bereitgestellt, der ein Substrat umfasst, das

eine Beschichtung aus einem organischen. Polymer mit sich wiederholenden anhängigen fluorierten organischen Seitenketten und einer durchschnittlichen Partikelgröße von 0,01 bis 0,5 Mikrometer, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Mikrometer, enthält.

[0007] Der resultierende Latex kann für die Beschichtung einer Anzahl von Substraten verwendet werden. Mit diesen kleinen Partikeln kann z.B. das Innere poröser Gegenstände beschichtet werden, ohne daß das Porenvolumen signifikant verringert wird. Die Produkte dieser Mikroemulsionen können somit zur Beschichtung von Porenwänden verwendet werden, d.h. zur Beschichtung der umgebenden Struktur, die die Poren definiert. Die porösen Gegenstände umfassen gewirkte Textilerzeugnisse, Faservlies oder Platten bzw. Bahnen oder Polymermaterialien, einschließlich Materialien, bei denen die Poren von einer Seite zur anderen gehen, z.B. poröses Polytetrafluorethylen, poröses Polyethylen, poröses Polypropylen und insbesondere mikroporöse Strukuren davon.

[0008] "Porös" bedeutet, daß Öffnungen vorgesehen sind, die von einer Seite des Gegenstandes zur anderen verlaufen. Bei Filmen bzw. Folien erstrecken sich die Poren somit von einer Seite zur anderen.

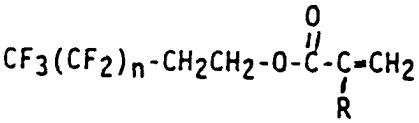
[0009] Bei Bedarf können die resultierenden Latexpartikel behandelt werden, wodurch die Polymerpartikel koagulieren. Danach können die Partikel aufbewahrt und bei Bedarf erneut in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und als Beschichtung auf verschiedene Substrate aufgebracht werden.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

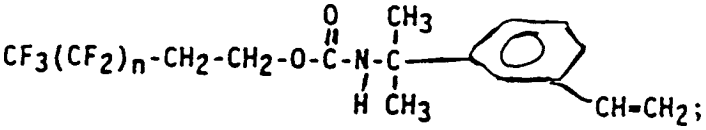
[0010] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerpartikel hängt von der sorgfältigen Auswahl der Bestandteil der monomeren Mikroemulsion ab, aus der die Polymere hergestellt werden. Die monomeren Mikroemulsionen der Erfindung werden durch Mischen von Wasser, ungesättigten organischen Monomeren mit Fluoralkylgruppen, Fluortensiden und gegebenenfalls gleichzeitig vorhandenen Lösungsmittel oder anorganischen Salzen hergestellt. Die eingesetzten Mengen betragen 1-40 Gew.-%, vorzugsweise 5-15, fluoriertes Monomer; 1-40 Gew.-%, vorzugsweise 5-25, des Tensids, wobei der Rest Wasser ist.

[0011] Bei der Herstellung des Polymers können weitere Monomere vorhanden sein, die Perfluoralkylgruppen aufweisenden Monomere sollten jedoch mindestens 30, vorzugsweise 50 Gew.-% des Gesamtmonomergehalts darstellen. Die zusätzlichen Monomere umfassen Epoxide, Carbonsäuren, Amine usw., die ungesättigte Einheiten aufweisen.

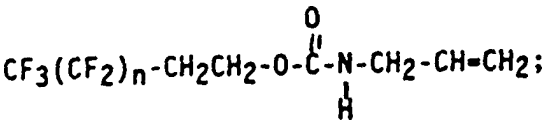
[0012] Repräsentative Perfluoralkyl enthaltende Monomere umfassen Fluoralkylacrylate und Fluoralkylmethacrylate der Formel:



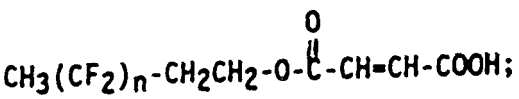
worin n eine Grundzahl von 3-13 ist und R H oder CH_3 ist; Fluralkylarylurethane, z.B.



Fluoralkylallylurethane, z.B.



Fluoralkylmaleinsäureester, z.B.



Fluoralkylurethanacrylate,

Fluoralkylacrylamide, Fluoralkylsulfonamidacrylate und dgl. Die fluorierten Alkyleinheiten haben vorzugsweise 6-16 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt 6-12 Kohlenstoffatome.

[0013] Die verwendeten fluorierten Tenside habe die allgemeine Formel: R_f R Y X, worin R_f eine Perfluoralkylgruppe oder Perfluoralkylethergruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 15 und vorzugsweise 6 bis 9 ist, und R z.B. eine Alkylengruppe oder eine Alkylenthioetherbindung ((-CH_2-S-CH_2-)-Bindung mit einer Kohlenstoffanzahl von 0 bis 4 ist. Bei fluorierten anionischen Tensiden ist Y z.B. eine Carboxylatgruppe (COO-), eine Sulfongruppe (SO_3-) oder eine Sulfatgruppe (SO_4-), und X ist ein Alkalimetallion oder ein Ammoniumion. Bei fluorierten nichtionischen Tensiden ist Y z.B. eine Oxyethylenbindung (($OCH_2CH_2)_m$-Bindung), worin m eine ganze Zahl von 1 bis 15 und vorzugsweise 3 bis 9 ist und X eine Hydroxylgruppe. Bei fluorierten kationischen Tensiden ist YX z.B. ein quaternäres Ammoniumsalz.

[0014] Für die Herstellung polymerisierter Mikroemulsionen in einem Verfahren mit einer einzelnen Charge unter Verwendung der oben beschriebenen Mikroemulsion wird die Temperatur der monomeren Mikroemulsion auf 5 bis 100°C, vorzugsweise 5-80°C eingestellt; und es wird ein freie Radikale erzeugender Polymerisationsinitiator zugesetzt. Bevorzugte Initiatoren umfassen Persulfate, Azo-Initiatoren, z.B. 2,2-Azobis(2-amidopropan)dihydrochlorid; Peroxide oder Photoinitiatoren, z.B. UV-Initiatoren und Röntgenstrahleninitiatoren. Die Menge der vorhandenen Initiatoren kann im Bereich von 0, 01 bis 10 Gew.-% auf der Basis des Monomergehalts liegen. Gleichzeitig vorhandene Lösungsmittel, z.B. Alkohol, Amine oder andere amphophile Moleküle, oder ein Salz können bei Bedarf verwendet werden, damit die Bildung der Mikroemulsion erleichtert wird.

[0015] Die Einführung des Initiators ruft den Beginn der Polymerisation des Monomers hervor, und die Reaktion findet statt. Der resultierende Polymerpartikel- Latex hat eine durchschnittliche Partikelgröße von 0,01 bis 0,5 Mikrometer und ein durchschnittliches Molekulargewicht des Polymers von mehr als 10000, vorzugsweise mehr als 20000 oder 50000. Die ungewöhnlich kleinen Partikel bieten gegenüber Systemen, die größere Partikel enthalten, ein Polymersystem mit einer Anzahl von Vorteilen. Das System ist eine kolloidale Dispersion und ist gewöhnlich eher klar als trübe. Die geringe Partikelgröße trägt zur Herstellung von Beschichtungen mit einheitlicher Dicke bei und erhält die gute Gasdurchlässigkeit poröser Substrate. Die stark fluorierte Natur der Seitengruppen in der Polymerkette trägt zur Verbesserung der Hydrophobie und Oleophobie der Substrate bei, auf die das Polymer aufgebracht ist.

[0016] Das so hergestellte Polymer kann direkt aus der kolloidalen Dispersion aufgebracht werden, wenn das Substratmaterial in die Dispersion eingetaucht, oder das Substrat mit der Dispersion bestrichen oder die Dispersion auf das Substrat gesprüht wird. Geeignete Substrate umfassen Textilmaterialien mit Zwischenräumen, z.B. gewirkte Textilerzeugnisse, oder gewebte Materialien oder Faservlies, Mull, Papier; oder poröse Polymermembranen jedweder Form, einschließlich Bahnen oder Schläuchen.

[0017] Außerdem kann die monomere Mikroemulsion auf das Substrat aufgebracht werden, und danach wird die Polymerisation der Mikroemulsion durch Photoinitiierung eingeleitet.

[0018] Nachdem die Beschichtung auf das Substrat aufgebracht ist, kann das Wasser, das Tensid oder der Initiator, die darauf zurückbleiben, durch jede geeignete Maßnahme abgezogen werden, z.B. durch Erwärmen, Abstreifen mit Dampf, Verdampfen im Vakuum oder dgl.

[0019] Das resultierende Produkt ist ein beschichtetes Sustrat, bei dem die Beschichtung als Oberflächenschicht vorhanden ist, wenn das Substrat nicht porös ist. Bei porösen Substraten, die poröse Polymere und insbesondere mikroporöse Polymermembranen einschließen, ist die Beschichtung gewöhnlich als Beschichtung auf der inneren Struktur des Substrats vorhanden, die die Poren bildet. Ein besonders bevorzugtes Substrat ist mikroporöses Polytetrafluorethylen, das durch Strecken bzw. Dehnen eines Polytetrafluorethylenbandes oder -films hergestellt wird, wie es in US-Patent 3 953 566 von Gore beschrieben wird. Bei diesem Verfahren umfaßt die Struktur eine untereinander verbundene Vernetzung aus Knoten und Filamenten, die die innere Struktur darstellen, die die Poren definiert.

[0020] Die resultierenden beschichteten Gegenstände stellen gasdurchlässige Gegenstände mit besseren hydrophoben und oleophoben Eigenschaften bereit. Dadurch werden sie als Gasfilter, Lüftungsfilter und als Isolation für elektrische Leitungen vorteilhaft. Außerdem sind dünne flexible poröse Filme und Membranen bei der Herstellung von Bekleidung vorteilhaft, die Öl- und Wasserabweisungsvermögen erfordern.

Versuchsverfahren

Bestimmung der Partikelgröße

[0021] Für die Bestimmung der Partikelgröße wurde die quasielastische Lichtstreuung angewendet. Die wie in den Beispielen beschrieben erhaltenen Mikroemulsionsproben wurden mit Wasser auf das 100-fache des ursprünglichen Volumens verdünnt, damit die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln beseitigt werden. Die Summenfunktionen der quasi-elastischen Lichtstreuung wurden bei 25°C mit dem Goniometer "Brookhaven Modell 9000AT" und dem Korrelator bei einem Streunwinkel von 90° gemessen. Die Korrelationsfunktionen wurden der Summe aus zwei Termen angepaßt, wodurch der Koeffizient der scheinbaren Diffusion bestimmt wurde, von dem angenommen wurde, daß er durch die Stokes-Einstein-Gleichung der genannten Partikelgröße entspricht. Die Viskosität des Lösungsmittel wurde als die von Wasser angenommen.

Molekulargewicht

[0022] Das Molekulargewicht wurde nach dem Fällen und Waschen des Polymers mit Aceton bestimmt. Das gewaschene Polymer wurde bei 50°C in Fluorinert® FL-75 gelöst. Das Molekulargewicht und die Polymerkonzentration wurden bei Raumtemperatur bestimmt, wobei das "Viscotek Modell 600 RALLS" und ein Differentialrefraktometer verwendet wurden, das bei einer Wellenlänge von 0,67 Mikrometer arbeitet. Das Gerät "Viscotek Modell 600 RALLS" zeichnet die Intensität des gestreuten Lichtes bei einem Streuwinkel von 90° auf, und dieser Wert wird mit den Prinzipien der klassischen Lichtstreuung mit dem Molekulargewicht des Polymers in Beziehung gesetzt.

Luftdurchlässigkeit - Prüfung der Gurley-Zahl

[0023] Die Gurley-Zahlen wurden wie folgt erhalten:
Der Widerstand der Proben in einem Luftstrom wurde mit dem Gurley-Dichtemeßgerät (ASTM D726-58) gemessen, das von W. & L.E. Gurley & Sons hergestellt wird. Die Ergebnisse sind als Gurley-Zahl aufgeführt, die die Zeit in Sekunden darstellt, damit 100 Kubikzentimer Luft bei einem Druckabfall von 4,88 Inch Wasser durch 1 $inch^2$ der Versuchsprobe hindurchgehen.

Wasserabweisungsvermögen: Sprühversuch

[0024] Der Sprühversuch erfolgte nach dem AATCC-Versuchsverfahren 22-1985. Je höher die Zahl, desto stärker die Wasserabweisung.

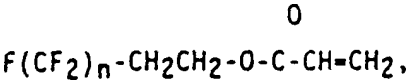
Prüfung des Öl- und Fluidabweisungsvermögens

[0025] Bei diesen Versuchen erfolgte die Ölbewertung nach dem AATCC-Versuchsverfahren 118-1983. Je höher die Zahl, desto besser das Ölabweisungsvermögen.

BEISPIELE

Beispiel 1

[0026] In einen 100 Millimeter Glasreaktor wurden 10 g Fluoracrylat, und zwar



von Du Pont, Warenzeichen Zonyl TA-N), 15 Gramm Ammoniumperfluoroctanoat und 70 Gramm destilliertes Wasser gegeben und unter Rühren auf 70°C erwärmt. Es bildete sich eine klare Mikroemulsion mit hellgrüner Farbe. Danach wurde 0,1 Gramm Kaliumpersulfat in 5 Gramm destilliertem Wasser in den Reaktor gegeben, damit die Polymerisation eingeleitet wird. Die Polymerisation verlief etwa eine Stunde bei 70°C. Dann wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Es bildete sich ein klarer Latex, der mindestens 24 Stunden bei Raumtemperatur stabil war. Die durchschnittliche Partikelgröße des Latex wurde durch quasielastische Lichtstreuung bestimmt. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes des hergestellten Polymers wurde durch klassische Lichtstreuverfahren mit mehr als 1000000 bestimmt.

Beispiel 2

[0027] In einen 100 Milliliter Glasreaktor wurden 10 Gramm Fluormethacrylat (von Du Pont, Warenzeichen Zonyl TM), 20 Gramm Ammoniumperfluoroctanoat und 65 g destilliertes Wasser gegeben, und es wurde unter Rühren auf 75°C erwärmt. Es bildete sich eine klare Mikroemulsion mit hellgrüner Farbe. Danach wurde 0,1 Gramm Ammoniumpersulfat in 5 g destilliertem Wasser in den Reaktor gegeben, damit die Polymerisation eingeleitet wird. Die Polymerisation erfolgte etwa 1 Stunde bei 75°C, danach konnte sich die Mischung auf Raumtemperatur abkühlen. Es wurde ein klarer Latex hergestellt, der mindestens 24 Stunden bei Raumtemperatur stabil war. Die durchschnittliche Partikelgröße des Latex wurde durch quasielastische Lichtstreuung mit etwa 0,03 Mikrometer bestimmt. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts wurde durch klassische Lichtstreuverfahren mit mehr als 1000000 bestimmt.

Beispiel 3

[0028] In einen 100 Milliliter Glasreaktor wurden 5 Gramm Fluoracrylat (von Du Pont, Warenzeichen Zonyl TA-N), 9 Gramm Ammoniumperfluoroctanoat und 80 Gramm destilliertes Wasser gegeben, und es wurde unter Rühren auf 80°C erwärmt. Es bildete sich eine klare Mikroemulsion mit hellgrüner Farbe. Danach wurden 0,06 Gramm des kationischen Inititators (Warenzeichen V-50 von Wako, der vermutlich 2,2-Azobis(2-amidopropan)dihydrochlorid ist), in 6 Gramm destilliertem Wasser in den Reaktor gegeben, damit die Polymerisation eingeleitet wird. Die Polymerisation erfolgte etwa 1 Stunde bei 80°C. Es wurde ein klarer Latex hergestellt, der mindestens 24 Stunden bei Raumtemperatur stabil ist.

Beispiel 4

[0029] In einen 100 Milliliter Glasreaktor wurden 10 Gramm Fluoracrylat Zonyl TA-N von Du Pont, 70 Gramm einer Lösung eines fluorierten anionischen Tensids (Zonyl FSA, das 25% Feststoff und 37,5% Isopropylalkohol enthält, von Du Pont) und 15 Gramm destilliertes Wasser gegeben, und es wurde unter Rühren auf 70°C erwärmt. Das Tensid Zonyl FSA hat die allgemeine Struktur $R_fCH_2CH_2SCH_2CH_2COO$-Lithiumsalz, wobei R_f eine Perfluoralkylgruppe ist, deren Kohlenstoffanzahl im Bereich von 6 bis 12 liegt. Es bildete sich eine klare Mikroemulsion mit hellgelber Farbe. Danach wurde 0,1 Gramm Kaliumpersulfat in 5 Gramm destilliertem Wasser in den Reaktor gegeben, wodurch die Palymerisation eingeleitet wurde. Die Polymerisation erfolgte etwa 4 Stunden bei 70°C. Danach konnte sich die Mischung auf Raumtemperatur abkühlen, und es wurde ein klarer Latex gebildet.

Beispiel 5

[0030] In einen 100 Milliliter Glasreaktor wurden 10 Gramm Fluoracrylat (von Du Pont, Warenzeichen Zonyl TA-N), 10,5 Gramm eines fluorierten nichtionischen Tensids (von Du Pont, Warenzeichen Zonyl FSN-100, das $CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_m$-OH ist) und 75 Gramm destilliertes Wasser gegeben, und es wurde unter Rühren auf 75°C erwärmt. Es bildete sich eine klare Mikroemulsion mit hellgrüner Farbe. Danach wurden 0,15 Gramm eines kationischen Initiators (von Wako, Warenzeichen V-50) in 5 Gramm destilliertem Wasser in den Reaktor gegeben, wodurch die Polymerisation eingeleitet wurde. Die Polymerisation erfolgte etwa 2 Stunden bei 75°C. Danach wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurde ein klarer hellgelber Latex gebildet, der bei Raumtemperatur mindestens 24 Stunden stabil war.

Beispiel 6

[0031] In einen 100 Milliliter Glasreaktor wurden 9 Gramm Fluoaracrylat (von Du Pont, Warenzeichen Zonyl TA-N), 1 Gramm Butylacrylat (von Aldrich), 15 Gramm Ammoniumperfluoroctanoat und 70 Gramm destilliertes Wasser gegeben, und es wurde unter Rühren auf 70°C erwärmt. Es bildete sich eine klare Mikroemulsion mit hellgrüner Farbe. Danach wurden 0,15 Gramm eines kationischen Initiators (von Wako, Warenzeichen V-50) in 5 Gramm destilliertem Wasser in den Reaktor gegeben, wodurch die Polymerisation eingeleitet wurde. Die Polymerisation erfolgte etwa 1 Stunde bei 70°C. Danach wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Es bildete sich ein durchscheinender Latex, der bei Raumtemperatur mindestens 24 Stunden stabil war.

Beispiel 7

[0032] In einen 100 Milliliter Glasreaktor wurden 9 Gramm Fluoracrylat (von Du Pont, Warenzeichen Zonyl TA-N), 1 Gramm Styrol (von Aldrich), 15 Gramm Ammoniumperfluoroctanoat und 70 Gramm destilliertes Wasser gegeben, und es wurde unter Rühren auf 70°C erwärmt. Es bildete sich eine klare Mikroemulsion mit hell-

grüner Farbe. Danach wurden 0,3 Gramm kationischer Initiator (von Wako, Warenzeichen V-50) in 5 Gramm destilliertem Wasser in den Reaktor gegeben, wodurch die Polymerisation eingeleitet wurde. Die Polymerisation erfolgte etwa 1 Stunde bei 70°C, danach wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurde ein durchscheinender Latex gebildet, dieser war bei Raumtemperatur mindestens 24 Stunden stabil.

Beispiel 8

[0033] In einen 100 Milliliter Glasreaktor wurden 9 Gramm Fluoracrylat (von Du Pont, Warenzeichen Zonyl TA-N), 1 Gramm Phenylurethanethylacrylat (aus der Reaktion von Phenylisocyanat mit 2-Hydroxyethylacrylat), 15 Gramm Ammoniumperfluoroctanoat und 70 Gramm destilliertes Wasser gegeben, und es wurde unter Rühren auf 70°C erwärmt. Es bildete sich eine klare Mikroemulsion mit hellgrüner Farbe. Danach wurden 0,3 Gramm Ammoniumpersulfat in 5 Gramm destilliertem Wasser in den Reaktor gegeben, wodurch die Polymerisation eingeleitet wurde. Die Polymerisation erfolgte etwa 2 Stunden bei 70°C, danach wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Es bildete sich ein durchscheinender Latex, der bei Raumtemperatur mindestens 24 Stunden stabil war.

Beispiel 9

[0034] Es wurde eine Mischung aus fluoriertem Monomer, hydriertem Monomer, fluoriertem Tensid und hydriertem Tensid eingesetzt.

[0035] In einen 100 Milliliter Glasreaktor wurden 4 Gramm Fluoracrylat (von Du Pont, Warenzeichen Zonyl TA-N), 2 Gramm Styrol (von Aldrich Chemical), 3 Gramm Ammoniumperfluoroctanoat und 7 Gramm Natriumdodecylsulfat (ebenfalls von Aldrich) und 80 Gramm destilliertes Wasser gegeben, und es wurde unter Rühren auf 70°C erwärmt. Es bildete sich eine Mikroemulsion. Danach wurden 0,07 Gramm kationischer Initiator (von Wako, Warenzeichen V-50) in 5 Gramm destilliertem Wasser in den Reaktor gegeben, wodurch diei Polymerisation eingeleitet wurde. Die Polymerisation erfolgte etwa 2 Stunden bei 70°C. Es bildete sich ein durchscheinender Latex, und nach dem Abkühlen war er bei Raumtemperatur mindestens 24 Stunden stabil.

Beispiel 10

(A) Mischung aus fluoriertem Monomer und hydriertem Vernetzungsmittel:

[0036] In einen 1 Liter Glasreaktor wurden 58 Gramm Fluromethacrylat (von Du Pont, Warenzeichen Zonyl TM), 2 Gramm Allylglycidylether (von Aldrich), 120 Gramm Ammoniumperfluoroctanoat und 480 Gramm destilliertes Wasser gegeben, und es wurde unter Rühren auf 75°C erwärmt. Es bildete sich eine klare Mikroemulsion. Danach wurden 0,3 Gramm kationischer Initiator (von Wako, Warenzeichen V-50) in 10 Gramm destilliertem Wasser in den Reaktor gegeben, wodurch die Polymerisation eingeleitet wurde. Die Polymerisation erfolgte etwa 2 Stunden bei 75°C. Es bildete sich ein transparenter Latex, und nach dem Abkühlen war er bei Raumtemperatur mindestens 24 Stunden stabil.

(B) Mischung aus fluoriertem Monomer und fluoriertem Vernetzungsmittel:

[0037] In einen weiteren 1 Liter Glasreaktor wurden 57 Gramm Fluormethacrylat (von Du Pont, Warenzeichen Zonyl TM), 3 Gramm Perfluoralkylmaleinsäureester (aus dem Reaktionsprodukt gleicher molarer Mengen von Perfluoralkylethylalkohol, Warenzeichen Zonyl BA-N von Du Pont und Maleinsäureanhydrid, 2 Stunden bei 110°C), 120 Gramm Ammoniumperfluoroctanoat und 480 Gramm destilliertes Wasser gegeben, und es wurde unter Rühren auf 75°C erwärmt. Es bildete sich eine klare Mikroemulsion. Danach wurden 0,3 Gramm kationischer Initiator (von Wako, Warenzeichen V-50) in 10 Gramm destilliertem Wasser in den Reaktor gegeben, wodurch die Polymerisation eingeleitet wurde. Die Polymerisation erfolgte etwa 2 Stunden bei 75°C. Es bildete sich ein transparenter Latex, und nach dem Abkühlen war er bei Raumtemperatur mindestens 24 Stunden stabil.

Beispiel 11

Beschichtung von Substraten:

[0038] Der in Beispiel 1 hergestellte Latex wurde für die Beschichtung eines Nylongewebestücks, eines Polyestergewebestücks und eines Stücks einer gedehnten mikroporösen Membran aus Polytetrafluorethylen (PTFE) verwendet, die von W.L. Gore & Associates, Inc. geliefert wurde. Das Beschichtungsverfahren bestand

im Eintauchen der Substrate in den Latex und dem Abtropfen des überschüssigen Fluids. Danach wurden die beschichteten Substrate 3 Minuten in einen Ofen mit 225°C gegeben. Beim Trockenverfahren wurden Wasser und das fluorierte Tensid von den Substraten entfernt, und das fluorierte Polymer schmolz und floß auf der Oberfläche der Substrate. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Substrate Prüfungen zum Wasserabweisungsvermögen, Ölabweisungsvermögen und der Luftdurchlässigkeit unterzogen. Bei dem mit Nylon und dem mit Polyester überzogenen Gewebe zeigten beide behandelten Proben Wassersprühwerte von 100 und Ölwerte von 7, während die unbehandelten Proben Wassersprühwerte von 0 und Ölwerte von 0 aufwiesen. Bei der Membran aus gedehntem PTFE hatte die unbehandelte Probe einen Ölwert von 1 und eine Gurley-Zahl von 11 Sekunden, während die behandelte Probe einen Ölwert von 8 und eine Gurley-Zahl von 14 Sekunden aufwies.

Beispiel 12

Beschichtung der Substrate und Vernetzung der Oberflächenbeschichtung:

[0039] Gleiche Mengen des in Beispiel 10 (A) und (B) hergestellten Latex wurden gemischt und wie in Beispiel 11 beschrieben für die Beschichtung von Substraten verwendet. Das Beschichtungsverfahren war das Gleiche wie in Beispiel 11. Die behandelten Proben wurden ausgewertet, und die Ergebnisse sind nachfolgend aufgeführt.

[0040] Bei Nylon- und Polyestergewebe zeigten beide behandelten Proben Wassersprühwerte von 100 und Ölwerte von 7, während unbehandelte Proben Wassersprühwerte von 0 und Ölwerte von 0 aufwiesen. Bei der Membran aus gedehntem PTFE zeigte die unbehandelte Probe einen Ölwert von 1 und eine Gurley-Zahl von 11 Sekunden, wohingegen die behandelte Probe einen Ölwert von 8 und eine Gurley-zahl von 14 Sekunden aufwies.

Beispiel 13

Beschichtung der Substraten:

[0041] Der in Beispiel 2 hergestellte Latex wurde durch den Zusatz eines gleichen Volumens Aceton koaguliert. Das gefällte Polymer wurde einige Male mit Aceton gewaschen, damit das Tensid vom Polymer entfernt wird. Danach wurde das Polymer 48 Stunden bei Raumtemperatur luftgetrocknet. Es war ein feines weißes Pulver. Es wurde festgestellt, daß sich das Pulver in fluorierten Lösungsmitteln löst, z.B. in Fluorinert®, das von der 3M Company erhalten wird. Die Löslichkeit des Fluormethacrylatpolymers beträgt bei 40°C in Fluorinert FC-77, FC-75 oder FC-40 mindestens 1 Gew.-%.

[0042] Dieses Polymer mit 1 Gew.-% in der Lösung von FC-75 wurde für die Beschichtung der in Beispiel 11 verwendeten Substrate eingesetzt. Das Beschichtungsverfahren war das gleiche wie in Beispiel 11, außer daß die Ofentemperatur 1 Minute lang 150°C betrug. Die behandelten Proben wurden ausgewertet, und die Ergebnisse sind nachfolgend aufgeführt.

[0043] Für Nylon- und Polyestergewebe zeigten beide behandelten Proben Wassersprühwerte von 100 und Ölwerte von 7, wohingegen die unbehandelten Proben Wassersprühwerte von 0 und Ölwerte von 0 aufwiesen. Bei der Membran aus gedehntem PTFE zeigte die unbehandelte Probe einen Ölwert von 1 und eine Gurley-Zahl von 11 Sekunden, während die behandelte Probe einen Ölwert von 7 und eine Gurley-Zahl von 13 Sekunden aufwies.

Patentansprüche

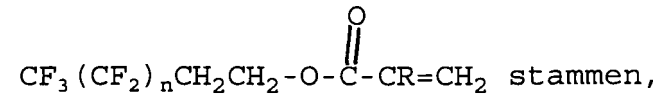
1. Beschichteter Gegenstand, der ein Substrat umfaßt, das eine Beschichtung aus einem organischen Polymer mit sich wiederholenden anhängigen fluorierten organischen Seitenketten und einer durchschnittlichen Partikelgröße von 0,01 bis 0,5 Mikrometer enthält.

2. Beschichteter Gegenstand nach Anspruch 1, wobei das organische Polymer eine durchschnittliche Partikelgröße von 0,01 bis 0,1 Mikrometer, vorzugsweise 0,01 bis 0,03 Mikrometer, aufweist.

3. Beschichteter Gegenstand nach Anspruch 1 oder 2, wobei das organische Polymer ein Polymer umfaßt, das aus der Klasse ausgewählt ist, die aus Polymeren besteht, die von Fluoralkylacrylaten, Fluoralkylmethacrylaten, Fluoralkylarylurethanen, Fluoralkylallylurethanen, Fluoralkylmaleinsäureestern, Fluoralkyluretha-

nacrylaten, Fluoralkylacrylamiden und Fluoralkylsulfonamidacrylaten stammen.

4. Beschichteter Gegenstand nach Anspruch 1 oder 2, wobei das organische Polymer ein Polymer umfaßt, das sich wiederholende Einheiten enthält, die von



$CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2\text{-}O\text{-}C(=O)\text{-}CR=CH_2$ stammen,

wobei R Wasserstoff oder Methyl und n eine ganze Zahl von 3 bis 13 ist.

5. Beschichteter Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Substrat ein mikroporöses Substrat ist.

6. Beschichteter Gegenstand nach Anspruch 5, wobei das mikroporöse Substrat Polytetrafluorethylen ist.

7. Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Gegenstandes, das die Beschichtung eines Substrates mit einem wässrigen Latex, in dem Partikel eines organischen Polymers mit sich wiederholenden anhängigen fluorierten organischen Seitenketten und einer durchschnittlichen Partikelgröße von 0,01 bis 0,5 Mikrometer vorhanden. sind, umfaßt.

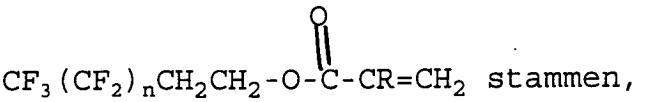
8. Verfahren nach Anspruch 7, das die Behandlung des Substrats mit dem wässrigen Latex, gefolgt von der Entfernung des vorhandenen Wassers und Tensids umfaßt.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, daß nach dem Entfernen des vorhandenen Wassers und Tensids das Schmelzen des Polymers, das in dem wässrigen Latex enthalten ist, und die Herstellung einer kontinuierlichen Beschichtung auf dem Substrat umfaßt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei das organische Polymer eine durchschnittliche Partikelgröße von 0,01 bis 0,1 Mikrometer, vorzugsweise 0,01 bis 0,03 Mikrometer, aufweist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, wobei das organische Polymer ein Polymer umfaßt, das aus der Klasse ausgewählt ist, die aus Polymeren besteht, die von Fluoralkylacrylaten, Fluoralkylmethacrylaten, Fluoralkylarylurethanen, Fluoralkylallylurethanen, Fluoralkylmaleinsäureestern, Fluoralkylurethanacrylaten, Fluoralkylacrylamiden und Fluoralkylsulfonamidacrylaten stammen.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, wobei das organische Polymer ein Polymer umfaßt, das sich wiederholende Einheiten enthält, die von



$CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2\text{-}O\text{-}C(=O)\text{-}CR=CH_2$ stammen,

wobei R Wasserstoff oder Methyl und n eine ganze Zahl von 3 bis 13 ist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12, wobei das Substrat ein mikroporöses Substrat ist.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei das Innere des mikroporösen Substrats mit den organischen Polymerpartikeln beschichtet wird.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, wobei das mikroporöse Substrat Polytetrafluorethylen ist.

16. Beschichteter Gegenstand nach irgendeinem der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, dass der beschichtete Gegenstand ein Substrat aus gedehntem Polytetrafluorethylen umfasst, das eine Beschichtung aus einem organischen Polymer mit sich wiederholenden anhängigen fluorierten organischen Seitenketten enthält, wobei der Gegenstand einen Ölwert gemäß AATCC-Testverfahren 118-1983 von mindestens 7 aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen