



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 60 2004 012 324 T2 2009.03.19

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 709 089 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 60 2004 012 324.2

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US2004/043844

(96) Europäisches Aktenzeichen: 04 815 840.6

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2005/066224

(86) PCT-Anmeldetag: 28.12.2004

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 21.07.2005

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 11.10.2006

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 05.03.2008

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 19.03.2009

(51) Int Cl.⁸: C08F 20/24 (2006.01)

C07C 311/04 (2006.01)

C07C 271/08 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

534203 P 31.12.2003 US

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

CALDWELL, Gregg A., Saint Paul, MN 55133-3427, US; CLARK, John C., Saint Paul, MN 55133-3427, US; KINNING, David J., Saint Paul, MN 55133-3427, US; KIRK, Alan R., Saint Paul, MN 55133-3427, US; KLUN, Thomas P., Saint Paul, MN 55133-3427, US; KUMAR, Ramesh C., Saint Paul, MN 55133-3427, US; MADER, Roger A., Saint Paul, MN 55133-3427, US; MOORE, George G.I., Saint Paul, MN 55133-3427, US; QIU, Zai-Ming, Saint Paul, MN 55133-3427, US; ROSS, Richard B., Saint Paul, MN 55133-3427, US

(54) Bezeichnung: WASSER- UND ÖLABWEISENDE FLUORACRYLATE

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 eingelebt, 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**GEBIET**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft wasser- und ölabweisende Fluoracrylatmonomere und -polymere.

HINTERGRUND

[0002] Es ist bekannt, daß verschiedene fluorierte Acrylharze, die Urethanbindungen enthalten, Öl- und Was-serabweisungseigenschaften aufweisen (siehe beispielsweise die US-Patentschriften 4,321,404 (Williams et al.), 4,778,915 (Lina et al.), 4,920,190 (Lina et al.), 5,144,056 (Anton et al.) und 5,446,118 (Shen et al.)). Diese Harze können polymerisiert und zur wasser- und ölabweisenden Ausrüstung als Beschichtungen auf Substrate wie beispielsweise Textilien, Teppiche, Wandbeläge, Leder und dergleichen aufgebracht werden.

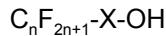
[0003] Diese Harze umfassen in der Regel langkettige anhängende perfluorierte Gruppen (beispielsweise 8 Kohlenstoffatome oder mehr), da lange Ketten sich leicht parallel zu benachbarten anhängenden Gruppen, die an die Acrylhauptketteneinheiten gebunden sind, ausrichten und somit das Wasser- und Ölabweisungsvermögen maximieren. Langkettige perfluorierte Gruppen enthaltende Verbindungen wie beispielsweise Perfluorocetyl enthaltende Verbindungen, können jedoch in lebenden Organismen bioakkumulieren (siehe beispielsweise US-PS 5,688,884 (Baker et al.)).

KURZE DARSTELLUNG

[0004] Angesichts der vorhergehenden Ausführungen wurde erkannt, daß Bedarf an polymerisierbaren was-ser- und ölabweisenden Acrylharzen besteht, die weniger bioakkumulativ sind.

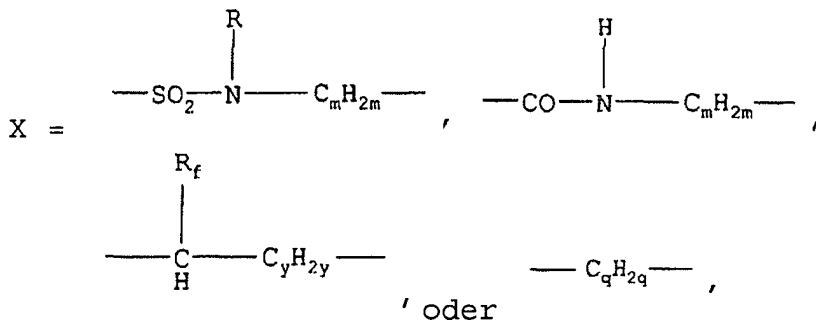
[0005] Kurz gesagt, stellt die vorliegende Erfindung in einem Aspekt wasser- und ölabweisende Fluoracrylate mit kurzkettigen perfluorierten Gruppen (5 Kohlenstoffe oder weniger) bereit, von denen angenommen wird, daß sie weniger toxisch und weniger bioakkumulativ sind als längerkettige perfluorierte Gruppen (siehe beispielsweise WO 01/30873). Die erfindungsgemäßen Fluoracrylate umfassen das Reaktionsprodukt aus:

(a) mindestens einem fluorchemischen Alkohol der Formel:



worin:

$n = 1$ bis 5,



R = Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

$m = 2$ bis 8,

$R_f = C_nF_{2n+1}$,

$y = 0$ bis 6 und

$q = 1$ bis 8;

(b) mindestens einem unverzweigten symmetrischen Diisocyanat und

(c) mindestens einem hydroxyterminierten Alkyl(meth)acrylat- oder Alkyl-2-fluoracrylat-Monomer mit 2 bis etwa 30 Kohlenstoffatomen im Alkylanteil.

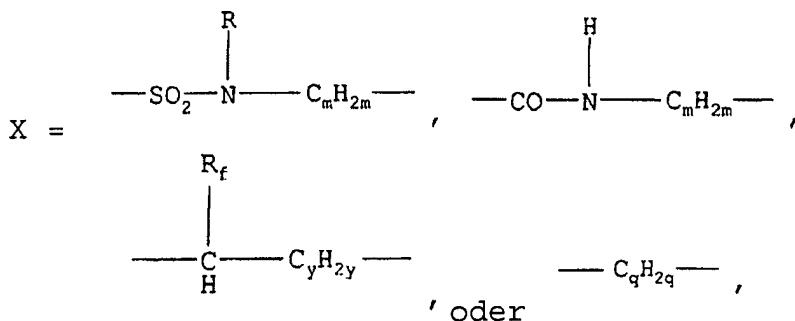
[0006] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Begriff "(Meth)acrylat-Monomer" sowohl auf Acrylat-Monomere als auch auf Methacrylat-Monomere.

[0007] Die Erfindung stellt auch Fluoracrylate der folgenden allgemeinen Formel bereit:



worin:

n = 1 bis 5,



R = Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

m = 2 bis 8,

R_f = C_nF_{2n+1},

y = 0 bis 6,

q = 1 bis 8,

A = eine unverzweigte asymmetrische Alkylengruppe, Arylengruppe oder Aralkylengruppe,

p = 2 bis 30 und

R' = H, CH₃ oder F.

[0008] Es wurde entdeckt, daß die erfindungsgemäßen Fluoracrylate gute Wasser- und Ölabweisungseigenschaften aufweisen. Im Licht des Standes der Technik würde man erwarten, daß von kürzeren perfluorierten Ketten abgeleitete Fluoracrylate bei der Verleihung von Wasser- und Ölabweisungsvermögen nicht so effektiv sind wie die von längeren perfluorierten Ketten abgeleiteten (siehe beispielsweise die US-Patentschriften 2,803,615 (Ahlbrecht et al.) und 3,787,351 (Olson)). Überraschenderweise weisen die erfindungsgemäßen Fluoracrylate jedoch ein Wasser- und Ölabweisungsvermögen auf, das mit Fluoracrylaten mit längeren perfluorierten Ketten vergleichbar ist.

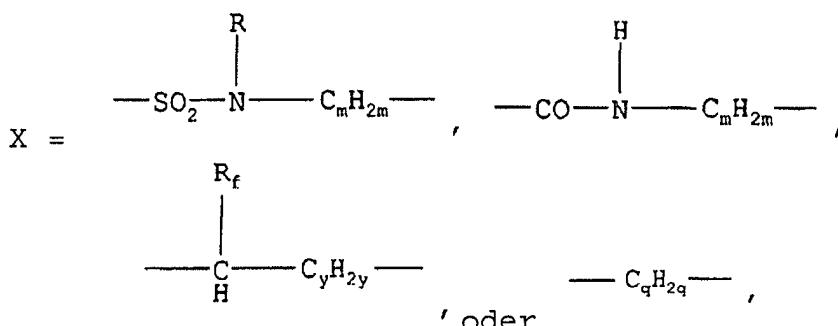
[0009] Die erfindungsgemäßen Fluoracrylate erfüllen daher den in der Technik herrschenden Bedarf an polymerisierbaren Wasser- und ölabweisenden Acrylharzen, die weniger bioakkumulativ sind.

[0010] In einem anderen Aspekt stellt die vorliegende Erfindung fluorierte Isocyanate bereit, die zur Verwendung bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Fluoracrylate geeignet sind. Die fluorierten Isocyanate können durch die folgende allgemeine Formel wiedergegeben werden:



worin:

n = 1 bis 5,



R = Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

m = 2 bis 8,

R_f = C_nF_{2n+1},

y = 0 bis 6,

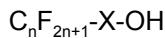
q = 1 bis 8 und

A = eine unverzweigte asymmetrische Alkylengruppe, Arylengruppe oder Aralkylengruppe.

[0011] In anderen Aspekten stellt die vorliegende Erfindung auch fluorierte Acrylpolymeren, umfassend Wiederholungseinheiten der erfindungsgemäßen Fluoracrylate, Beschichtungszusammensetzungen und Trennbeschichtungszusammensetzungen, umfassend die fluorierten Acrylpolymeren, und mit den Beschichtungs- oder Trennbeschichtungszusammensetzungen beschichtete Gegenstände bereit.

NÄHERE BESCHREIBUNG

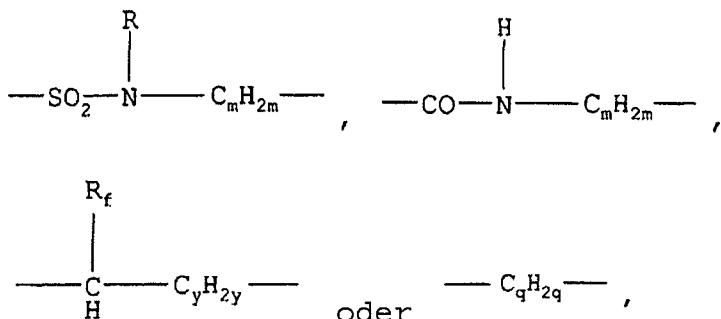
[0012] Fluorchemische Alkohole, die zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Fluoracrylaten geeignet sind, können durch die Formel:



worin:

n = 1 bis 5,

X =



R = Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

m = 2 bis 8,

R_f = C_nF_{2n+1},

y = 0 bis 6, und

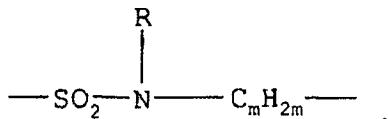
q = 1 bis 8,

wiedergegeben werden.

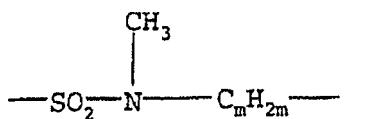
[0013] Representative Beispiele für geeignete Alkohole sind CF₃CH₂OH, (CF₃)₂CHOH, (CF₃)₂CFCH₂OH, C₂F₅SO₂NH(CH₂)₂OH, C₂F₅SO₂NCH₃(CH₂)₂OH, C₂F₅SO₂NCH₃(CH₂)₄OH, C₂F₅SO₂NC₂H₅(CH₂)₆OH, C₂F₅(CH₂)₄OH, C₂F₅CONH(CH₂)₄OH, C₃F₇SO₂NCH₃(CH₂)₃OH, C₃F₇SO₂NH(CH₂)₂OH, C₃F₇CH₂OH, C₃F₇CONH(CH₂)₈OH, C₄F₉(CH₂)₂OH, C₄F₉SO₂NCH₃(CH₂)₂OH, C₄F₉CONH(CH₂)₂OH, C₄F₉SO₂NCH₃(CH₂)₄OH, C₄F₉SO₂NH(CH₂)₇OH, C₄F₉SO₂NC₃H₇(CH₂)₂OH, C₄F₉SO₂NC₄H₉(CH₂)₂OH, C₅F₁₁SO₂NCH₃(CH₂)₂OH, C₅F₁₁CONH(CH₂)₂OH und C₅F₁₁(CH₂)₄OH.

[0014] Vorzugsweise steht n für 1 bis 4 und besonders bevorzugt für 4. Vorzugsweise steht m für 2 bis 4. Vorzugsweise steht q für 2.

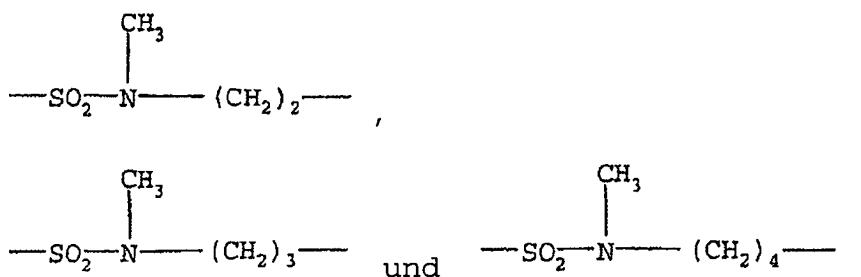
[0015] Vorzugsweise steht X für



[0016] Besonders bevorzugt steht X für



Ganz besonders bevorzugt ist X ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



[0017] Bevorzugte fluorchemische Alkohole sind beispielsweise $C_4F_9SO_2NCH_3(CH_2)_2OH$, $C_4F_9SO_2NCH_3(CH_2)_4OH$ und $C_4F_9(CH_2)_2OH$. Ein besonders bevorzugter fluorchemischer Alkohol ist $C_4F_9SO_2NCH_3(CH_2)_2OH$.

[0018] Symmetrische Diisocyanate sind Diisocyanate, die die drei Symmetrieelemente gemäß Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 1067 (1997), erfüllen. Erstens weisen sie ein Symmetriezentrum auf, um das die Aufbauatome geordnet angeordnet sind. Im Molekül gibt es nur ein derartiges Zentrum, das ein Atom sein kann oder auch nicht. Zweitens weisen sie eine Symmetrieebene auf, die das Molekül in Spiegelbildsegmente teilt. Drittens weisen sie Symmetriearchsen auf, die durch Geraden wiedergegeben werden können, die durch das Symmetriezentrum hindurchgehen. Bei Rotation des Moleküls wird es in einer kompletten 360° -Drehung mehr als einmal die gleiche Position im Raum einnehmen.

[0019] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff "unverzweigt", daß das symmetrische Diisocyanat keine Nebenketten aus einem oder mehreren Kohlenstoffatomen enthält.

[0020] Repräsentative Beispiele für unverzweigte symmetrische Diisocyanate sind 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), 1,4-Phenylendiisocyanat (PDI), 1,4-Butandiisocyanat (BDI), 1,8-Octandiisocyanat (ODI), 1,12-Dodecandiisocyanat und 1,4-Xylylendiisocyanat (XDI).

[0021] Bevorzugte unverzweigte symmetrische Diisocyanate sind beispielsweise MDI, HDI und PDI. Ein besonders bevorzugtes unverzweigtes symmetrisches Diisocyanat ist MDI. In Reinform ist MDI im Handel unter der Bezeichnung Isonate™ 125M von Dow Chemical Company (Midland, MI) und unter der Bezeichnung Mondur™ von Bayer Polymers (Pittsburgh, PA) erhältlich.

[0022] Hydroxyterminierte Alkyl(meth)acrylat- und Alkyl-2-fluoracrylat-Monomere, die zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Fluoracrylaten geeignet sind, können 2 bis etwa 30 Kohlenstoffatome (vorzugsweise 2 bis etwa 12 Kohlenstoffatome) im Alkylanteil aufweisen.

[0023] Vorzugsweise handelt es sich bei dem hydroxyterminierten Alkyl(Meth)acrylat-Monomer um ein hydroxyterminiertes Alkylacrylat. Bevorzugte hydroxyterminierte Alkylacrylate sind beispielsweise Hydroxyethylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyhexylacrylat, Hydroxydecylacrylat, Hydroxydodecylacrylat und Mischungen davon.

[0024] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fluoracrylate kann man beispielsweise zunächst den fluorchemischen Alkohol und das unverzweigte symmetrische Diisocyanat in einem Lösungsmittel zusammengeben und dann das hydroxyterminierte Alkyl(meth)acrylat zugeben. Brauchbare Lösungsmittel sind u. a. Ester (beispielsweise Essigsäureethylester), Ketone (beispielsweise Methylethylketon), Ether (beispielsweise Methyl-tert.-butylether) und aromatische Lösungsmittel (beispielsweise Toluol).

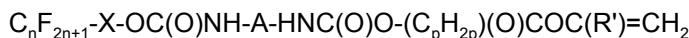
[0025] Vorzugsweise wird die Reaktionsmischung gerührt. Die Reaktion kann im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und etwa $120^\circ C$ (vorzugsweise zwischen etwa $50^\circ C$ und etwa $70^\circ C$) durchgeführt werden.

[0026] In der Regel wird die Reaktion in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Brauchbare Katalysatoren sind u. a. Basen (beispielsweise tertiäre Amine, Alkoxide und Carboxylate), Metallsalze und Chelate, metallorganische Verbindungen, Säuren und Urethane. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Katalysator um eine zinnorganische Verbindung (beispielsweise Dibutylzinnlaurat (DBTL) oder ein tertiäres Amin (beispielsweise Diazobicyclo[2.2.2]octan (DABCO)) oder eine Kombination davon. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Katalysator um DBTL.

[0027] Bei Umsetzung von fluorchemischen Alkoholen, die durch die Formel $C_nF_{2n+1}SO_2NCH_3(CH_2)_mOH$, wo-

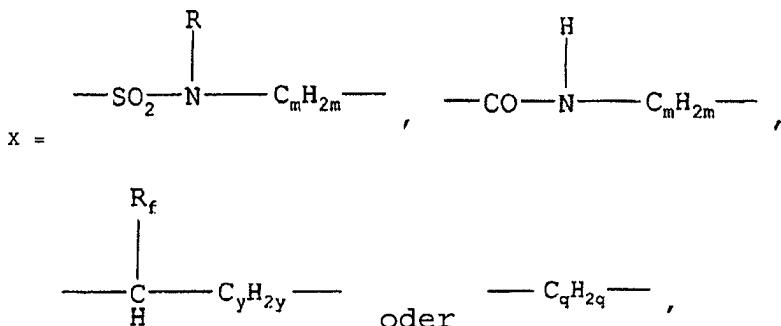
rin $n = 2$ bis 5 und $m = 2$ bis 4 , wiedergegeben werden, mit MDI kann die in der am 31.12.2003 eingereichten US-Patentanmeldung Serial No. 10/751142 mit dem Titel "Process For Preparing Fluorochemical Monoisocyanates" verwendet werden.

[0028] Erfindungsgemäße Fluoracrylate können durch die folgende allgemeine Formel wiedergegeben werden:



worin:

$n = 1$ bis 5 ,



R = Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

$m = 2$ bis 8 ,

$R_f = C_nF_{2n+1}$

$y = 0$ bis 6 ,

$q = 1$ bis 8 ,

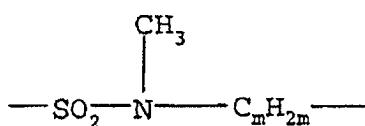
A = eine unverzweigte symmetrische Alkylengruppe, Arylengruppe oder Aralkylengruppe,

$p = 2$ bis 30 und

$R' = H, CH_3$ oder F .

[0029] Vorzugsweise steht n für 1 bis 4 und besonders bevorzugt für 4 . Vorzugsweise steht q für 2 .

[0030] Vorzugsweise steht X für

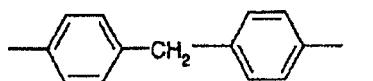


und m für 2 bis 4 .

[0031] Vorzugsweise ist A ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-C_6H_{12}-$,



besonders bevorzugt steht A für



[0032] Vorzugsweise steht p für 2 bis 12 ; besonders bevorzugt ist p ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $2, 4, 6, 10$ und 12 ; ganz besonders bevorzugt steht p für 2 .

[0033] Vorzugsweise steht R' für H .

[0034] Erfindungsgemäße Fluoracrylate können zu einem fluorierten Acrylpolymer polymerisiert werden. Fluorierte Acrylpolymer, die Wiederholungseinheiten erfindungsgemäßer Fluoracrylate enthalten, weisen Wasser- und Ölabweisungseigenschaften auf.

[0035] Erfindungsgemäße Fluoracrylate können auch mit einem oder mehreren nichtfunktionellen Comonomeren und/oder funktionellen Comonomeren copolymerisiert werden.

[0036] Nichtfunktionelle Comonomere wie beispielsweise Alkylacrylate können die Dauerhaftigkeit und die Filmbildungseigenschaften verbessern. Repräsentative Beispiele für brauchbare nichtfunktionelle Comonomere sind Methyl(meth)acrylat, Butylacrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Hexylacrylat, Dodecylacrylat und Octadecylacrylat. Nichtfunktionelle Comonomere können im allgemeinen in etwa bis zu einem Molverhältnis von 1:1 mit den erfindungsgemäßen Fluoracrylaten copolymerisiert werden.

[0037] Funktionelle Copolymeren können Eigenschaften wie beispielsweise Haftung, Hydrophilie, Reaktivität oder niedrige Glasübergangstemperaturen bereitstellen. Gruppen, die in funktionellen Comonomeren brauchbar sind, sind beispielsweise Hydroxy, Carboxy, quartäres Ammonium, Acetat, Pyrrolidin, Polyethylenglykol, Sulfosäure, Trialkoxysilan und Silikon. Diese Gruppen können im allgemeinen in einer Menge von weniger als etwa 20 Gew.-% (vorzugsweise weniger als etwa 5 Gew.-%) in das Polymer eingeführt werden. Brauchbare funktionelle Comonomere sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Vinyl-2-pyrrolidinon und Hydroxypropylacrylat.

[0038] Erfindungsgemäße Fluoracrylate können auch mit methacrylatfunktionellen Polydimethylsiloxanen wie beispielsweise Methacryloxypropylpolydimethylsilikon zur Herstellung von Fluoracrylat/Siloxan-Pfropfco-polymeren polymerisiert werden.

[0039] Erfindungsgemäße fluorierte Acrylpolymeren können in Beschichtungszusammensetzungen zur Wasser- und ölabweisenden Ausrüstung verschiedenster Substrate verwendet werden. Die Beschichtungszusammensetzungen umfassen ein erfindungsgemäßes fluoriertes Acrylpolymer und ein Lösungsmittel (beispielsweise Wasser und/oder ein organisches Lösungsmittel). Wenn es sich bei dem Lösungsmittel um Wasser handelt, umfaßt die Beschichtungszusammensetzung in der Regel ferner ein Tensid.

[0040] Die erfindungsgemäßen fluorierten Acrylpolymeren können zur Bildung von zum Auftragen auf ein Substrat geeigneten Beschichtungszusammensetzungen in verschiedensten Lösungsmitteln gelöst, suspendiert oder dispergiert werden. Die Beschichtungszusammensetzungen können in allgemeinen etwa 0,1 bis etwa 10 Prozent fluoriertes Acrylpolymer (vorzugsweise etwa 1 bis etwa 5 Prozent), bezogen auf das Gewicht der Beschichtungszusammensetzung, enthalten.

[0041] Die Beschichtungszusammensetzungen können auf verschiedenste Substrate wie beispielsweise faserförmige Substrate und harte Substrate aufgebracht werden. Faserförmige Substrate sind beispielsweise Gewebe, Maschenwaren und Vliesstoffe, Textilien, Teppiche, Leder und Papier. Harte Substrate sind beispielsweise Glas, Keramik, Mauerwerk, Beton, Naturstein, Kunststein, Mörtel, Metalle, Holz, Kunststoffe und angestrichene Oberflächen.

[0042] Die Beschichtungszusammensetzungen können nach Standardmethoden auf ein Substrat (oder ein Substrat umfassende Gegenstände) aufgebracht werden, wie beispielsweise durch Spritzen, Klotzen, Tauen, Walzenbeschichtung, Streichen oder Ausziehen. Gegebenenfalls kann die Zusammensetzung zur Entfernung von jeglichem verbleibendem Wasser oder Lösungsmittel getrocknet werden.

[0043] Erfindungsgemäße Polymere und Copolymeren können für Trennbeschichtungen verwendet werden. Comonomere, die zur Verwendung in Trennbeschichtungen geeignet sind, sind beispielsweise Octadecylacrylat, N-Vinyl-2-pyrrolidinon, Methacryloxypropylpolydimethylsiloxan, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril und Methylacrylat. Die Trennbeschichtungszusammensetzungen können nach Aufbringen auf ein Substrat gegebenenfalls einen Härtungsschritt erfordern.

[0044] Beschichtungszusammensetzungen, die zur Verwendung für Trennbeschichtungen geeignet sind, können auf Oberflächen aufgebracht werden, die Klebstofftrenneigenschaften erfordern. Für Trennbeschichtungen geeignete Substrate sind beispielsweise Papier, Metallbleche, Folien, Vliesstoffe und Folien aus thermoplastischen Harzen wie Polyester, Polyamiden, Polyolefinen, Polycarbonaten und Polyvinylchlorid.

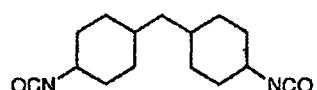
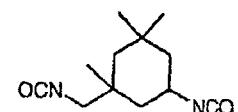
[0045] Trennbeschichtungszusammensetzungen können mit Hilfe herkömmlicher Beschichtungstechniken auf geeignete Substrate aufgebracht werden, wie beispielsweise Drahtrakel-, Direktgravur-, Offsetgravur-, Umkehrwalzen-, Luftmesser- und Schlepprakelbeschichtung. Die erhaltenen Trennbeschichtungszusammensetzungen können eine effektive Trennung für verschiedenste Haftklebstoffe wie beispielsweise Klebstoffe auf Basis von natürlichem Kautschuk, Klebstoffe auf Basis von Silikon, Acrylklebstoffe und andere synthetische film-

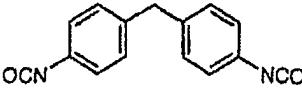
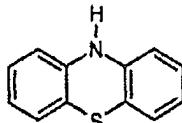
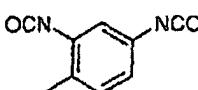
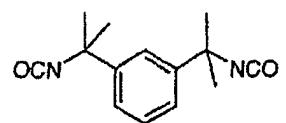
bildende elastomere Klebstoffe bereitstellen.

BEISPIELE

[0046] Aufgaben und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert, jedoch sollen die in diesen Beispielen angeführten speziellen Materialien und deren Mengen sowie andere Bedingungen und Einzelheiten die vorliegende Erfindung nicht unangemessen einschränken.

Bezeichnung	Name, Formel und/oder Struktur	Verfügbarkeit
A-174	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OMe})_3$	Sigma Aldrich, Milwaukee, WI
AA	Acrylsäure; $\text{HO}\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$	Sigma Aldrich
BA	Butylacrylat; $\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$	Sigma Aldrich
DBTDL	Dibutylzinnlaurat	Sigma Aldrich
DDA	Dodecylacrylat; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$	Sigma Aldrich
DDSH	Dodecylthiol; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$	Sigma Aldrich
DMF	Dimethylformamid	Sigma Aldrich
HDI	1,6-Hexandiisocyanat; $\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$	Sigma Aldrich
HEA	Hydroxyethylacrylat; $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$	Sigma Aldrich
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat; $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	Sigma Aldrich
HOBA	Hydroxybutylacrylat; $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$	Nippon Kasei Chemical Co.,

Bezeichnung	Name, Formel und/oder Struktur	Verfügbarkeit
		Tokio
HOPA	Hydroxypropylacrylat; Isomerengemisch; HOCH ₂ (CH ₃)CH ₂ OC(O)CH=CH ₂ und HOCH ₂ CH(CH ₃)OCOCH=CH ₂	Sigma Aldrich
H12MDI	"DESMODUR W" 	Bayer Polymers LLC, Pittsburgh, PA
IOA	Isooctylacrylat; i-C ₈ H ₇ OC(O)CH=CH ₂	3M, St Paul, MN
IPDI	Isophorondiisocyanat; 	Sigma Aldrich

Bezeichnung	Name, Formel und/oder Struktur	Verfügbarkeit
MA	Methylacrylat; $\text{CH}_3\text{OC(O)CH=CH}_2$	Sigma Aldrich
MAA	Methacrylsäure; $\text{HOOC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2$	Sigma Aldrich
MDI	4,4'- Methylenbis(phenylisocyanat); 	Sigma Aldrich
MEK	Methylethylketon; $\text{CH}_3\text{C(O)C}_2\text{H}_5$	Sigma Aldrich
ODA	Octadecylacrylat; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{OC(O)CH=CH}_2$	Sigma Aldrich
PDI	1,4-Phenylendiisocyanat; 	Sigma Aldrich
Phenothiazin		Sigma Aldrich
TDI	2,4-Toluoldiisocyanat; 	Sigma Aldrich
TMXDI	Tetramethylendiisocyanat; 	American Cyanamid
"VAZO 67"	$\text{NCC(Me)(Et)N=NC(Me)(Et)CN}$	DuPont, Wilmington, DE

Herstellung von HOHA (6-Hydroxyhexylacrylat)

[0047] In einem 1-l-Dreihalsrundkolben mit modifiziertem Dean-Stark-Wasserabscheider wurden 118 g (1 mol; erhältlich von Sigma-Aldrich) 1,6-Hexanediol, 36 g (0,5 mol; erhältlich von Sigma-Aldrich) AA, 1,0 g p-Toluolsulfonsäurehydrat (erhältlich von Sigma-Aldrich), 0,016 g Phenothiazin, 0,055 g Hydrochinonmonomethylether (erhältlich von Sigma-Aldrich) und 300 ml Heptan am Rückfluß gerührt. Nach 5 h am Rückfluß waren 8,4 ml (0,47 mol) Wasser aufgefangen worden. Nach dem Abkühlen bildeten sich zwei Schichten. Die obere Schicht enthielt Hexandioldiacrylat und Heptan. Die untere Schicht (141,2 g) enthielt gemäß Analyse mittels Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (GLC) nach Derivatisierung mit TFAA (Trifluoressigsäureanhydrid, erhältlich von Aldrich), 13,9% nicht umgesetztes Diol, 11,0% gewünschtes Monoacrylat und eine Spur Diacrylat. Die

untere Schicht wurde in 100 ml Essigsäureethylester gelöst und dreimal mit 100 ml Wasser gewaschen, auf 55,7 g eingeengt, 15% Diol, 84% Monoacrylat (HOHA) und 1% Diacrylat. Die obige hergestellte HOHA-Mischung (19 g) wurde mit 100 ml Essigsäureethylester versetzt, wonach diese Lösung dreimal mit 150 ml Wasser gewaschen wurde. Die letzte Wäsche lieferte eine Emulsion, die eingefroren und aufgetaut wurde, was zwei Phasen ergab. Die organische Phase lieferte HOHA (50,1 g rote Flüssigkeit; 99% rein).

Herstellung von HOHMA ($\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2$)

[0048] HOHMA wurde im wesentlichen gemäß der für HOHA beschriebenen Verfahrensweise hergestellt, jedoch mit der Abwandlung, daß AA durch eine äquimolare Menge MAA ersetzt wird.

Herstellung von HODDA (12-Hydroxydodecylacrylat)

[0049] Ähnlich wie bei der Herstellung von HOHA wurden 203 g (1,0 mol) Dodecan-1,12-diol, 36,0 g (0,50 mol), 1,0 g AA, 0,018 g Phenothiazin, 0,034 g Hydroxychinonmonomethylether und 350 ml Heptan 3,5 h am Rückfluß erhitzt und dann abkühlen und eine Aufschämmung bilden gelassen. Durch Filtration wurden 147,0 g Feststoff (96% Diol gemäß GLC-Analyse) erhalten. Das Filtrat wurde auf 120 g eines Öls eingeengt, 2% Diol, 80% Monoacrylat und 18% Diacrylat. Durch Flashchromatographie von 29,5 g aus Hexan-Essigsäureethylester 85–15 (Vol.-%) an 257 g Kieselgel 280–400 mesh (erhältlich von Sigma-Aldrich) wurde reines HODDA (17,1 g) erhalten.

Herstellung von $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_3)$

[0050] $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_3)$ wurde im wesentlichen gemäß der in der US-PS 6,664,354 (Savu et al.), Beispiel 1, Teil A, beschriebenen Verfahrensweise hergestellt.

Herstellung von MeFBSE: $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

[0051] MeFBSE wurde im wesentlichen gemäß der in der US-PS 6,664,354 (Savu et al.), Beispiel 2, Teil A, beschriebenen Verfahrensweise hergestellt.

Herstellung von MeFESE: $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

[0052] MeFESE wurde im wesentlichen nach der in der US-PS 6,664,354 (Savu et al.), Beispiel 2, Teil A, beschriebenen Verfahrensweise hergestellt, jedoch mit der Abwandlung, daß als Ausgangsstoff $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{F}$ (hergestellt im wesentlichen wie in der US-PS 5,723,630 beschrieben) verwendet wurde.

Herstellung von MeFBSEA: $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$

[0053] MeFBSEA wurde im wesentlichen nach der in der US-PS 6,664,354 (Savu et al.), Beispiel 2, Teil A und B, beschriebenen Verfahrensweise hergestellt.

Herstellung von MeFESEA: $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$

[0054] Ein mit 16,0 g (0,0623 mol) $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, 33,8 g Essigsäureethylester und 10,47 g (0,0810 mol) Diisopropylethylamin beschickter Rundkolben wurde in ein Eisbad gestellt und auf 7°C abgekühlt. Der Ansatz wurde unter Stickstoff mit einem Tropftrichter mit Druckausgleich mit 7,33 g (0,0810 mol) Acryloylchlorid versehen, welches über einen Zeitraum von 12 min zu dem Ansatz gegeben wurde. Nach 200 min wurde der Ansatz mit 16,9 g weiterem Essigsäureethylester versetzt, nacheinander mit 30 g 2%iger wäßriger Salzsäure und 5%igem wäßrigem Natriumhydrogencarbonat gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer bei 55°C unter Wasserstrahlpumpendruck aufkonzentriert, was 11,93 g Rohprodukt ergab. Eine Chromatographiesäule mit einem Durchmesser von 7 cm wurde mit 230 g Kieselgel (Nr. SX1043U-3, Qualität 62, 60–200 mesh, von EM Science, Darmstadt, Deutschland), das mit Heptan:Essigsäureethylester im Volumenverhältnis 60:40 aufgeschämmt worden war, gefüllt, und 11,93 g des Produkts wurden unter Verwendung der Säule chromatographiert, was nach Aufkonzentrieren 7,06 g gewünschtes Produkt ergab.

Herstellung von $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NMeC}_2\text{H}_4\text{OC(O)CH=CH}_2$ (MeFOSEA)

[0055] MeFOSEA wurde im wesentlichen wie in der US-PS 6,664,354 (Savu et al.), Beispiel 1A und Beispiel

2A und 2B, beschrieben hergestellt, jedoch mit der Abwandlung, daß $C_8F_{17}SO_2F$ (erhältlich von Sigma-Aldrich) anstelle von $C_4F_9SO_2F$ verwendet wurde.

Herstellung von $C_4F_9(CH_2)_2OC(O)CH=CH_2$

[0056] Ähnlich wie bei der Herstellung von $C_2F_5SO_2N(CH_3)(CH_2)_2OC(O)CH=CH_2$ wurden 11,02 g (0,0417 mol) $C_4F_9(CH_2)_2OH$ (erhältlich von TCI America, Portland, OR) und 7,01 g (0,0542 mol) Diisopropylethylamin und 22,94 g Diethylether über einen Zeitraum von 2 h mit 4,91 g (0,0542 mol) Acryloylchlorid umgesetzt, nacheinander mit 30 g 2%iger wäßriger Salzsäure und 5%igem wäßrigem Natriumhydrogencarbonat gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer in einem bei Raumtemperatur gehaltenen Bad bei Wasserstrahlpumpendruck aufkonzentriert, was ein Rohprodukt ergab. Dieses wurde mit einer ähnlichen, unter Verwendung der gleichen Verhältnisse von Ausgangsstoffen ausgehend von 8,0 g $C_4F_9(CH_2)_2OH$ hergestellten Präparation von $C_4F_9(CH_2)_2OC(O)CH=CH_2$ vereinigt, was etwa 25 g Rohprodukt ergab. Diese vereinigten Produkte wurden mit 0,005 g p-Methoxyphenol und 0,0013 g Phenothiazin versetzt, wonach die Substanz unter Wasserstrahlpumpendruck bei einer Kopftemperatur von 67°C destilliert wurde, was 8,88 g des gewünschten Produkts ergab.

Herstellung von EOSH: $(CH_3(OCH_2CH_2)_nOC(O)CH_2SH)$

[0057] Ein 500-ml-Dreihalsrundkolben wurde mit 25,96 g $CH_3(OCH_2CH_2)_nOH$ (MW = 550; 47,20 mmol; erhältlich von Sigma-Aldrich), 4,35 g $HSCH_2CO_2H$ (47,28 mmol; erhältlich von Sigma-Aldrich), 2 Tropfen CF_3SO_3H -Katalysator und 120 ml Toluol versetzt. Die Mischung wurde mit einem mechanischen Rührer unter Stickstoff 8 Stunden auf 115–120°C zum Rückfluß erhitzt. Wasser wurde durch azeotrope Destillation entfernt. Gemäß FTIR-Analyse (FTIR = Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie) hatte sich EOSH gebildet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen (27,60 g).

Herstellung von $C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4OC(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NCO$ (MeFBSE-MDI)

[0058] Ein 1-Liter-Dreihalsrundkolben mit Heizung, Stickstoffeinlaß, Rückflußkühler und Thermoelement wurde mit MeFBSE (357,0 g; 1,0 mol) und MEK (600 ml) beschickt und zum Rückfluß erhitzt, wobei 30 ml MEK abdestilliert wurden. Dann wurde die Mischung auf 30°C abgekühlt und mit MDI (750 g; 3,0 mol) behandelt. Die Temperatur der Mischung wurde dann 4 Stunden auf etwa 40°C erhöht, filtriert und zu Toluol (4 l) gegeben. Der erhaltene gebrochenweiße Niederschlag wurde abfiltriert und aus Toluol umkristallisiert (weißer Feststoff; 689,4 g; 57% Ausbeute). Die Struktur wurde mittels Flüssigkeitschromatographie/Massenspektroskopie (LC/MS) und LC/UV-Analyse bestätigt.

Herstellung von $C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4OC(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHCOOCH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ (MeFBSE-MDI-HEA)

[0059] Ein 1-l-Kolben mit 500 ml Essigsäureethylester wurde unter N_2 zum Rückfluß erhitzt, wonach 100 ml Essigsäureethylester abdestilliert wurden. Das verbleibende Lösungsmittel wurde unter trockener Luft abgekühlt und mit 151,9 g MeFBSE-MDI, 29,1 g 2-Hydroxyethylacrylat, 2 Tropfen DBTDL und 7 mg Phenothiazin behandelt. Nach 5 h bei 50°C war das Isocyanat gemäß Infrarotspektroskopie vollständig umgewandelt. Die trübe Lösung wurde über 40 g Diatomeenerde filtriert und mit heißem Essigsäureethylester gespült, was 473,5 g klare Lösung (Feststoffgehalt 29,6%, Ausbeute als MeFBSE-MDI-HEA, 77%) ergab.

Herstellung von $C_2F_5SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OC(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NCO$ (MeFESE-MDI)

[0060] In einen Kolben mit 37,5 g (0,15 mol) MDI in 75 g Heptan, das bei 50°C über eine Fritte mit der Porosität C filtriert wurde, das bei 50°C mit 2 Tropfen DBTDL versetzt wurde, wurden über einen Zeitraum von 58 min tropfenweise 25,7 g (0,10 mol) $C_2F_5SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$ gegeben. Nach 3,5 h wurde der erhaltene Feststoff abfiltriert, mit 120 g Heptan gespült und unter Stickstoff trockengesaugt, was 69,43 g weißes Pulver mit einem Feststoffgehalt von 71%, Rest Heptan, ergab (49,29 g Ausbeute, 97,2%).

Herstellung von $C_2F_5SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OC(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHCOOCH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ (MeFESE-MDI-HEA)

[0061] Ein 250-ml-Rundkolben mit Überkopfrührer wurde mit 40 g MeFESE-MDI (71% Feststoffe, 0,056 mol), 100 g Essigsäureethylester, 2 Tropfen Dibutylzinnlaurat beschickt und in einem Heizbad unter Stickstoff auf 50°C erhitzt. Dann wurden 6,50 g (0,056 mol) Hydroxyethylacrylat in einer Portion zugegeben, gefolgt von 6,3

mg p-Methoxyphenol. Die Badtemperatur wurde auf 60°C eingestellt, und die Umsetzung dauerte 14 h. Der Ansatz wurde über einen Zeitraum von 2 Tagen auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, und gemäß FTIR fehlte der Isocyanat-Peak bei 2 281 cm⁻¹. Die Reaktionsmischung wurde mit Phenothiazin (2 mg) versetzt und dann in einem Bad mit einer Temperatur von 55°C unter Wasserstrahlpumpendruck aufkonzentriert, was 35,3 g eines weißen Feststoffs ergab.

[0062] Das Produkt wurde in 10 g Essigsäureethylester gelöst und an einer mit 230 g Kieselgel (Nr. SX1043U-3, Qualität 62, 60–200 mesh, von EM Science, Darmstadt, Deutschland), das mit Heptan:Essigsäureethylester im Volumenverhältnis 50:50 aufgeschlämmt war, gefüllten Chromatographiesäule mit einem Durchmesser von 7 cm chromatographiert, was 20,13 g Produkt ergab.

Herstellung von $C_4F_9(CH_2)_2OC(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NCO$ ($C_4F_9(CF_2)_2OH$ -MDI)

[0063] $C_4F_9(CH_2)_2OH$ -MDI wurde ähnlich wie bei der Herstellung von MeFESE-MDI hergestellt, wobei jedoch 17,7 g (0,071 mol) MDI in 30 g Heptan mit 12,5 g (0,047 mol) $C_4F_9(CH_2)_2OH$ umgesetzt wurden.

Herstellung von $C_4F_9(CH_2)_2OC(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NHCOOCH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ ($C_4F_9(CH_2)_2OH$ -MDI-HEA)

[0064] $C_4F_9(CH_2)_2OH$ -MDI-HEA wurde ähnlich wie MeFESE-MDI-HEA hergestellt, außer daß 12,0 g (0,023 mol) $C_4F_9(CH_2)_2OH$ -MDI in 40 g Essigsäureethylester mit DBTDL mit 2,71 g (0,023 mol) Hydroxyethylacrylat umgesetzt wurden, was nach Aufarbeitung und Chromatographie 5,8 g Produkt ergab.

Herstellung von $CF_3CH_2OC(O)NHC_6H_4CH_2C_6H_4NCOOCH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ (CF_3CH_2OH -MDI-HEA)

[0065] Eine Mischung von 33,0 g CF_3CH_2OH (erhältlich von Aldrich), 125 g MDI, 2 Tropfen DBTDL und 400 g Heptan wurde 20 h bei 50°C gerührt und heiß filtriert, wonach der gesammelte Feststoff aus Toluol umkristallisiert wurde, was 100 g CF_3CH_2OH -MDI-Addukt ergab. Eine Lösung von 7,0 g des Addukts, 2,32 g HEA, 1 Tropfen DBTDL und 30 ml trockenem THF wurde unter N₂ 20 h auf etwa 60°C erhitzt. Die erhaltene weiße Aufschämmung wurde mit Aceton (40 ml) versetzt, wonach eine kleine Menge unlösliche Substanz abfiltriert und die Lösung eingeengt wurde, was 7,6 g weißen Feststoff ergab. Durch Flashchromatographie mit Hexan/Essigsäureethylester 80/20 (v/v) an 200 g Kieselgel (280–400 mesh, Aldrich) wurden 4,1 g reines Monomer erhalten.

Herstellung von Poly-MeFBSE-MDI-HEA

[0066] Eine 125 ml-Flasche wurde mit 6,0 g MeFBSE-MDI-HEA, 70 mg "VAZO 67" und 24 g Essigsäureethylester beschickt. Nach 35 Sekunden Spülen mit Stickstoff wurde die Flasche 15 h in einem rotierenden Wasserbad bei 60°C gehalten. Die erhaltene Aufschämmung wurde mit etwa 50 ml Methanol behandelt und filtriert, wonach der Feststoff in 43 g Essigsäureethylester dispergiert wurde. Beim Erhitzen ging der Feststoff in Lösung, und beim Abkühlen fiel etwas Feststoff aus. Durch Zugabe von 6,0 g DMF wurde vollständige Auflösung erreicht.

Allgemeine Verfahrensweise für die in Tabelle 1 und 2 aufgeführten Beispiele und Vergleichsbeispiele

[0067] Für jedes Beispiel und Vergleichsbeispiel wurde eine 125 ml Flasche mit 3,0 bis 6,0 g des in der Tabelle aufgeführten Fluoroacrylats (hergestellt im wesentlichen wie oben für MeFBSE-MDI-HEA beschrieben), 15–40 mg "VAZO 67" und genug Essigsäureethylester zur Erzielung einer Monomerkonzentration von 25–30 Gew.-% beschickt. Es wurden entsprechende Mengen an Comonomeren zugegeben, um zu den in Tabelle 2 aufgeführten Gew.-% zu gelangen. Nach 35–60 Sekunden Spülen mit Stickstoff wurde die Flasche 24–48 h in einem rotierenden Wasserbad bei 60°C gehalten. Das Produkt fiel häufig bei Abkühlen aus. In einigen Fällen wurde die erhaltene Polymerlösung in 300–400 ml Methanol gegossen. Das ausgefallene Polymer wurde dann in Essigsäureethylester dispergiert, so daß sich eine 20–30 Gew.-%ige Lösung von Polymer ergab. Beim Erhitzen ging der Feststoff in Lösung, und beim Abkühlen fiel in der Regel etwas Feststoff aus. Durch Zugabe von kleinen Mengen DMF wurde vollständige Auflösung erhalten.

Dynamische Kontaktwinkelmessung

[0068] Eine Testlösung, -emulsion oder -suspension (in der Regel mit etwa 3% Feststoffgehalt) wurde auf Polyamid-66-Folie (erhältlich von DuPont) aufgebracht, indem Streifen der Folie tauchbeschichtet wurden. Vor dem Beschichten wurde die Folie mit Methylalkohol gereinigt. Der Streifen wurde unter Verwendung einer kleinen

nen Fold-Back-Klammer, um eine Ende der Polyamidfolie zu halten, in die Behandlungslösung eingetaucht und dann langsam und glatt aus der Lösung herausgezogen. Der beschichtete Streifen wurde an einem geschützten Ort über einen Zeitraum von mindestens 30 Minuten an der Luft trocknen gelassen und dann 10 Minuten bei 150°C gehärtet.

[0069] Die Fortschreit- und Rückschreitkontaktwinkel auf der beschichteten Folie wurden unter Verwendung eines Dynamic Contact Angle Analyzers, Modell DCA 322, von CAHN (eine Wilhelmy-Waagenapparatur mit einem Computer zur Steuerung und Datenverarbeitung, erhältlich von ATI, Madison, WI) gemessen. Als Testflüssigkeiten wurden Wasser und Hexadecan verwendet. Es sind Werte für Wasser sowie Hexadecan angegeben.

[0070] Größere Kontaktwinkel lassen auf ein besseres Abweisungsvermögen schließen.

Tabelle 1. Beispiele 1–16 und Vergleichsbeispiele V1–V11

	Fluoracrylat	Kontaktwinkel in Grad Fortschreitwinkel (Rückschreitwinkel)	
Bsp.	Zusammensetzung	Wasser	Hexadecan
1	MeFBSE-HDI-HOHA	124(93)	82(68)
2	MeFBSE-HDI-HODDA	125(100)	79(65)
3	MeFBSE-MDI-HEA	132(101)	91(55)
4	MeFBSE-MDI-HEMA	123(87)	81(64)
5	MeFBSE-MDI-HOPA	121(86)	72(63)
6	MeFBSE-MDI-HOBA	121(94)	79(69)
7	MeFBSE-MDI-HOHA	129(106)	83(70)
8	MeFBSE-MDI-HOHMA	122(79)	72(65)
V1	MeFBSE-IPDI-HEA	111(67)	66(35)
V2	MeFBSE-IPDI-HEMA	112(69)	65(32)
V3	MeFBSE-IPDI-HOHA	113(65)	69(33)
V4	MeFBSE-H12MDI-HOHA	116(63)	62(37)
V5	MeFBSE-TDI-HEA	117(80)	69(61)
V6	MeFBSE-TDI-HEMA	115(79)	67(58)
V7	MeFBSE-TDI-HOHA	121(58)	71(56)
V8	MeFBSE-TDI-HODDA	106(67)	42(26)
9	MeFBSE-PDI-HEA	120(100)	98(55)
10	MeFBSE-PDI-HEMA	120(92)	73(61)
11	MeFBSE-PDI-HOBA	120(94)	83(62)
12	MeFBSE-PDI-HOHA	120(97)	82(67)
13	MeFBSE-PDI-HODDA	138(101)	86(56)
V9	MeFBSE-TMXDI-HEA	111(55)	60(39)
14	$C_4F_9(CH_2)_2OH$ -MDI-HEA	125(86)	75(66)
V10	$C_4F_9(CH_2)_2OC(O)CH=CH_2$	127(51)	83(39)
15	MeFESE-MDI-HEA	117(79)	68(59)
V11	MeFESEA	112(67)	62(43)
16	CF_3CH_2OH -MDI-HEA	121(70)	72(45)

Tabelle 2. Beispiele 17–37 und Vergleichsbeispiel V12

		Kontaktwinkel in Grad Fortschreitwinkel (Rückschreitwinkel)	
Bsp.	Fluoracrylat/Comonomer-Zusammensetzung (Gew.%)	Wasser	Hexadecan
17	MeFBSE-HDI-HOHA (80) DDA (20)	123(90)	81(63)
18	MeFBSE-MDI-HEA (95) MA (5)	128(111)	81(69)
19	MeFBSE-MDI-HEA (89,4) MA (10,6)	125(105)	79(72)
20	MeFBSE-MDI-HEA (79,4) MA (21,6)	120(81)	76(69)
21	MeFBSE-MDI-HEA (90) BA (10)	125(105)	80(69)
22	MeFBSE-MDI-HEA (80) BA (20)	120(97)	78(68)
23	MeFBSE-MDI-HEA (90) IOA (10)	124(101)	81(70)
24	MeFBSE-MDI-HEA (80) IOA (20)	125(100)	79(63)
25	MeFBSE-MDI-HEA (70) IOA (30)	122(92)	79(64)
26	MeFBSE-MDI-HEA (80) ODA (20)	123(95)	78(67)
27	MeFBSE-MDI-HEA (70) ODA (30)	128(92)	81(66)
28	MeFBSE-MDI-HEA (60) ODA (40)	127(91)	80(68)
29	MeFBSE-MDI-HEA (50) ODA (50)	124(101)	78(72)
30	MeFBSE-MDI-HEA (75) MeFBSEA (25)	119(91)	77(66)
31	MeFBSE-MDI-HOBA (75) DDA (25)	93(79)	82(70)
32	MeFBSE-MDI-HODDA (75) DDA (25)	123(95)	82(40)
V12	MeFBSE-TDI-HODDA (75) DDA (25)	118(68)	71(24)
33	MeFBSE-PDI-HEA (80) ODA (20)	116(85)	80(70)
34	MeFBSE-PDI-HOBA (80) CDA (20)	107(79)	80(68)
35	MeFBSE-PDI-HOHA (80) ODA (20)	108(80)	82(67)
36	MeFBSE-PDI-HODDA (80) ODA (20)	108(88)	80(69)
37	MeFBSE-MDI-HEA (70) ODA (30)	119 (109)	47(37)

Beispiel 38: Herstellung von MeFBSE-MDI-HEA/ODA/AA; 70/26/4

[0071] Eine 125-ml-Flasche mit Magnetrührer wurde mit 9,46 g 37%iger MeFBSE-MDI-HEA-Lösung in Essigsäureethylester (3,50 g Feststoff; 4,84 mmol), 1,30 g ODA (4,005 mmol), 0,2 g AA (2,78 mmol), 28,55 g Essigsäureethylester und 0,050 g "VAZO-67" beschickt. Durch die Lösung wurde über einen Zeitraum von 2 Minuten Stickstoff geblasen. Die verschlossene Flasche wurde in ein Ölbad mit einer Temperatur von 70°C gestellt und 24 Stunden gerührt.

Beispiel 39: Herstellung von MeFBSE-MDI-HEA/ODA/A-174 im Verhältnis 70/26/4

[0072] Eine 125-ml-Flasche mit Magnetrührer wurde mit 9,46 g 37%iger MeFBSE-MDI-HEA-Lösung in Essigsäureethylester (3,50 g Feststoff; 4,84 mmol), 1,30 g ODA (4,005 mmol), 0,2 g A-174 (0,805 mmol), 26,84 g Essigsäureethylester und 0,050 g "VAZO-67" beschickt. Durch die Lösung wurde über einen Zeitraum von 2 Minuten Stickstoff geblasen. Die verschlossene Flasche wurde in ein Ölbad mit einer Temperatur von 70°C gestellt und 24 Stunden gerührt.

Tabelle 3. Beispiele 38–39

		Kontaktwinkel in Grad Fortschreitwinkel (Rückschreitwinkel)	
Bsp.	Fluoracrylat/Comonomer-Zusammensetzung (Gew.%)	Wasser	Hexadecan
38	MeFBSE-MDI-HEA (70) ODA (26) AA (4)	125(87)	80(67)
39	MeFBSE-MDI-HEA (95) ODA (26) A-174 (4)	119(95)	81(67)

Beispiel 40: Herstellung von MeFBSE-MDI-HEA/EOSH; 3,0/1,0:

[0073] Eine 125-ml-Flasche mit Magnetrührer wurde mit 5,00 g MeFBSE-MDI-HEA (6,920 mmol), 0,52 g EOSH (2,308 mmol), 26,92 g Essigsäureethylester und 0,064 g "VAZO-67" beschickt. Durch die Lösung wurde über einen Zeitraum von 2 Minuten Stickstoff geblasen. Die verschlossene Flasche wurde unter Magnetrührung 24 Stunden in ein Ölbad mit einer Temperatur von 70°C gestellt. Die erhaltene Lösung zeigte Ausfällung bei Raumtemperatur. Durch Zugabe von 5,0 g DMF wurde eine klare Lösung erhalten.

Beispiel 41: Herstellung von MeFBSE-MDI-HEA/EOSH; 6,0/1,0:

[0074] Eine 125-ml-Flasche mit Magnetrührer wurde mit 5,01 g MeFBSE-MDI-HEA (6,934 mmol), 0,72 g EOSH (1,154 mmol), 26,96 g Essigsäureethylester und 0,055 g "VAZO-67" beschickt. Durch die Lösung wurde über einen Zeitraum von 2 Minuten Stickstoff geblasen. Die verschlossene Flasche wurde unter Magnetrührung 24 Stunden in ein Ölbad mit einer Temperatur von 70°C gestellt. Die erhaltene Lösung zeigte Ausfällung bei Raumtemperatur. Durch Zugabe von 5,0 g DMF wurde eine klare Lösung erhalten.

Beispiel 42: Herstellung von MeFBSE-MDI-HEA/EOSH; 8,3/1:

[0075] Eine 125-ml-Flasche mit Magnetrührer wurde mit 5,01 g MeFBSE-MDI-HEA (6,925 mmol), 0,52 g EOSH (0,833 mmol), 26,60 g Essigsäureethylester und 0,054 g "VAZO-67" beschickt. Durch die Lösung wurde über einen Zeitraum von 2 Minuten Stickstoff geblasen. Die verschlossene Flasche wurde unter Magnetrührung 24 Stunden in ein Ölbad mit einer Temperatur von 70°C gestellt. Die erhaltene Lösung zeigte Ausfällung bei Raumtemperatur. Durch Zugabe von 5,0 g DMF wurde eine klare Lösung erhalten.

Beispiel 43: Herstellung von $H(MeFBSE-MDI-HEA)_4-SC_{12}H_{25}$

[0076] Eine 125-ml-Flasche mit Magnetrührer wurde mit 4,99 g MeFBSE-MDI-HEA (6,9078 mmol), 0,35 g DDSH (1,729 mmol), 11,94 g Essigsäureethylester und 0,055 g "VAZO-67" beschickt. Durch die Lösung wurde über einen Zeitraum von 2 Minuten Stickstoff geblasen. Die verschlossene Flasche wurde in ein Ölbad mit einer Temperatur von 70°C gestellt und unter Magnetrührung 24 Stunden polymerisiert. Die erhaltene Lösung enthielt ausgefallenen weißen Feststoff. Durch Zugabe von 5,0 g DMF wurde eine klare Lösung erhalten.

Beispiel 44: Herstellung von $H(MeFBSE-MDI-HEA)_8-SC_{12}H_{25}$

[0077] Eine 125-ml-Flasche mit Magnetrührer wurde mit 5,02 g MeFBSE-MDI-HEA (6,940 mmol), 0,17 g DDSH (0,840 mmol), 12,0 g Essigsäureethylester und 0,050 g "VAZO-67" beschickt. Durch die Lösung wurde über einen Zeitraum von 2 Minuten Stickstoff geblasen. Die verschlossene Flasche wurde in ein Ölbad mit einer Temperatur von 70°C gestellt und unter Magnetrührung 24 Stunden polymerisiert. Die erhaltene Lösung enthielt ausgefallenen weißen Feststoff. Durch Zugabe von 5,0 g DMF wurde die Lösung klar (22,2% Feststoff).

Tabelle 4. Beispiele 40–44

		Kontaktwinkel in Grad Fortschreitwinkel (Rückschreitwinkel)	
Bsp.	Fluoracrylat/Comonomer-Zusammensetzung (Molverhältnis)	Wasser	Hexadecan
40	MeFBSE-MDI-HEA (3,0) EOSH (1,0)	129(97)	81(65)
41	MeFBSE-MDI-HEA (6,0) EOSH (1,0)	129(98)	82(67)
42	MeFBSE-MDI-HEA (8,3) EOSH (1,0)	131(111)	81(67)
43	MeFBSE-MDI-HEA (4,0) DDSH (1,0)	130(115)	80(69)
44	MeFBSE-MDI-HEA (8,0) DDSH (1,0)	128(115)	80(69)

Beispiel 45: Herstellung von MeFBSE-MDI-HEA/Methacryloxypropylpolydimethylsilikon, 80/20-Pfropfcopolymer

[0078] Eine 125-ml-Flasche wurde mit 2,0 g MeFBSE-MDI-HEA, 0,5 g Methacryloxypropylpolydimethylsilikon (erhältlich von Shin Etsu Chemical Co, Tokio), 14,4 g Essigsäureethylester und 26 mg "Vazo 67" beschickt. Die erhaltene Mischung wurde 2 Minuten mit Stickstoff gespült, wonach die Flasche verschlossen und 24 Stunden in einem rotierenden Wasserbad bei 70°C gehalten wurde. Die erhaltene trübe Lösung wurde mit 5,0 g DMF versetzt. Die Analyse mittels Größenausschlußchromatographie(SEC) zeigte einen Umsatz von 90,4% mit $M_n = 13,200$; $M_w = 28,800$ und $M_w/M_n = 2,2$.

Beispiel 46: Herstellung von MeFBSE-MDI-HEA/Methacryloxypropylpolydimethylsilikon, 60/40-Pfropfcopolymer

[0079] Eine 125-ml-Flasche wurde mit 1,51 g MeFBSE-MDI-HEA, 1,01 g Methacryloxypropylpolydimethylsilikon (erhältlich von Shin Etsu Chemical Co, Tokio), 14,4 g Essigsäureethylester und 22 mg "Vazo 67" beschickt. Die erhaltene Mischung wurde 2 Minuten mit Stickstoff gespült, wonach die Flasche verschlossen und 24 Stunden in einem rotierenden Wasserbad bei 70°C gehalten wurde. Die erhaltene trübe Lösung wurde mit 5,0 g DMF versetzt. Die SEC-Analyse zeigte einen Umsatz von 85,4% mit $M_n = 14,400$; $M_w = 36,300$ und $M_w/M_n = 2,5$.

Tabelle 5. Beispiele 45–46

		Kontaktwinkel in Grad Fortschreitwinkel (Rückschreitwinkel)	
Bsp.	Fluoracrylat/Comonomer- Zusammensetzung (Molverhältnis)	Wasser	Hexadecan
45	MeFBSE-MDI-HEA (80) Methacryloxypropylpolydimethylsilikon (20)	118(99)	71(54)
46	MeFBSE-MDI-HEA (60) Methacryloxypropylpolydimethylsilikon (40)	127(107)	80(62)

Beispiel 47: Trennbeschichtungen

[0080] Das Copolymer aus Beispiel 27 wurde mit Toluol auf einen Feststoffgehalt von 5% verdünnt. Die Lösung wurde dann mit einer Drahttrikel Nr. 6 (Mayer) auf eine grundierte Polyesterterephthalatfolie mit einer Dicke von 1,6 Millizoll aufgetragen. Die beschichtete Folie wurde an einem Faserplattenrahmen befestigt und 15 Minuten bei 65°C getrocknet.

[0081] Das zur Beurteilung der Trennbeschichtungen verwendete Testverfahren war eine Abwandlung des Industrienorm-Schälfestigkeitstests, der zur Beurteilung von haftklebstoffbeschichteten Materialien verwendet wird. Der Standardtest wird in verschiedenen Veröffentlichungen der American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia, Pa., und des Pressure Sensitive Tape Council (PSTC), Glenview, Ill., im Detail beschrieben. Die abgewandelte Standardmethode ist nachstehend im Detail beschrieben. Die Referenzquelle für die Standardtestmethode ist ASTM D3330-78 PSTC-1 (11/75).

[0082] 2,54 cm mal 15,24 cm große Streifen von Scotch® Performance Masking Tape 233+ (erhältlich von 3M Company, St. Paul, MN) wurden mit einer 2,04 kg schweren Kautschukwalze auf der beschichteten Polyesterfolie abgerollt. Die laminierten Proben wurden dann 1 Woche bei 22°C und 50% relativer Feuchtigkeit oder 16 Stunden bei 65°C gealtert. Vor der Prüfung wurden die wärmegealterten Proben 24 Stunden auf 22°C und 50% relative Feuchtigkeit äquilibriert.

[0083] Die Prüfung erfolgte durch Anbringen des Laminats aus Abdeckband und beschichteter Folie mit doppelschichtetem Band auf der Bühne eines Gleit-/Abschälprüfgeräts (Modell 3M90) von Instrumentors, Inc. Dann wurde die zur Entfernung des Abdeckbands bei 180 Grad und 228,6 cm/Minute gemessen. Außerdem wurden Bandneuanhaftungen gemessen, indem das frisch abgeschälte Abdeckband auf eine saubere Glasplatte geklebt und die Schälhaftung auf normale Art und Weise unter Verwendung desselben Gleit-/Abschälprüfgeräts von Instrumentors wie oben gemessen wurde, wobei wiederum mit 228,6 cm/Minute und einem Abschälwinkel von 180 Grad abgezogen wurde. Die Ergebnisse dieser Schälprüfungen sind in Tabelle 6 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 13 (V13): Trennbeschichtung, umfassend MeFOSEA/MMA/St/AA, 60/16/15/9

[0084] Ein 2-Liter-Reaktionskolben mit Heizmantel, Kühler, N₂-Einlaß und Rührer wurde mit 120 g MeFOSEA (C₈F₁₇SO₂N(CH₃)CH₂CH₂OC(O)CH=CH₂) beschickt. Der Kolben wurde zum Schmelzen von MeFOSEA auf 70°C erhitzt. Dann wurde der Kolben mit einer Vormischung aus 32 g Methylmethacrylat, 30 g Styrol, 18 g Acrylsäure, 6,0 g Tensid Rhodacal DS-10, 5,71 g Tensid Zonyl™ FSP (DuPont) und 600 g entionisiertem Wasser beschickt. Die erhaltene milchige Suspension wurde 5 Minuten mit N₂ mit 1 Liter pro Minute gespült, auf 50°C erhitzt und dann mit einer Lösung von Initiator, 0,3 g K₂S₂O₈ (Kaliumpersulfat) in 10 g Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h auf 50°C erhitzt. Dann wurde die Temperatur auf 75°C erhöht und die Reaktion noch 5 Stunden durchgeführt. Die erhaltene Emulsion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Feststoffgehalt betrug 26%, was einen Umsatz von 99,5% ergab. Trennbeschichtungen wurden wie in Beispiel 45 beschrieben hergestellt und geprüft. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 6 gezeigt.

Tabelle 6. Beispiel 47 und Vergleichsbeispiel V13

Probe	Beispiel 47 Abschälkraft von Trennbeschichtung (g/cm)	Beispiel V13 Abschälkraft von Trennbeschichtung (g/cm)	Beispiel 47 Neuhaftungsabschäl- kraft von Glas (g/cm)	Beispiel V13 Neuhaftungsabschäl- kraft von Glas (g/cm)
7 Tage bei 22°C	122,8	200,9	625,0	468,7
16 h bei 65°C	267,8	401,8	502,2	390,6

Beispiel 48

[0085] Das Copolymer aus Beispiel 45 wurde gemäß den in Beispiel 47 beschriebenen Methoden aufgetragen und geprüft, jedoch mit der Abwandlung, daß SCOTCH MAGIC TAPE 810 (erhältlich von 3M Company) anstelle von SCOTCH PERFORMANCE MASKING TAPE 233+ verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 7 gezeigt.

Tabelle 7

Beispiel 48	Abschälkraft von Trennbeschich- tung (g/cm)	Neuhaftungsabschälkraft von Glas (g/cm)
7 Tage bei 22°C	95,2	357,0
16 h bei 65°C	148,8	312,5

Beispiel 49

[0086] Trennbeschichtung von Beispiel 47 wurde gemäß den oben beschriebenen Methoden unter Verwendung eines Silikon-Polyharnstoff-Haftklebstoffs, der wie in der US-PS 6,569,521 (siehe Beispiel 31) hergestellt und aufgetragen wurde, hergestellt und geprüft. Es wurden die Abschälkraft von der Trennbeschichtung und die nachfolgende Neuhaftung an Glas gemessen. Es wurden drei Alterungsbedingungen evaluiert: 7 Tage bei 22°C (50% relative Feuchtigkeit), 7 Tage bei 50°C und 3 Tage bei 70°C. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 8 gezeigt.

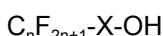
Tabelle 8

Beispiel 49	Abschälkraft von Trennbeschich- tung (g/cm)	Neuhaftungsabschälkraft von Glas (g/cm)
7 Tage bei 22°C	11,8	546,8
7 Tage bei 50°C	18,1	580,3
3 Tage bei 70°C	27,2	580,3

[0087] Es versteht sich, daß die vorliegende Erfindung durch die hier angeführten illustrativen Ausführungsformen und Beispiele nicht unangemessen eingeschränkt werden soll und daß derartige Beispiele und Ausführungsformen lediglich beispielhaft angeführt werden, wobei der Schutzbereich der Erfindung nur durch die hier wie folgt aufgeführten Ansprüche begrenzt werden soll.

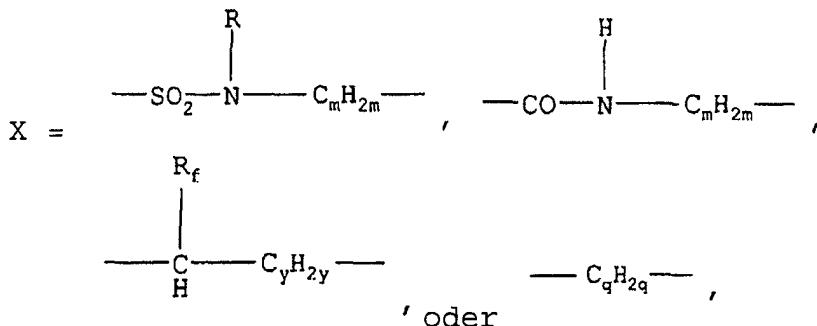
Patentansprüche

1. Fluoracrylat, umfassend das Reaktionsprodukt aus:
(a) mindestens einem fluorchemischen Alkohol der Formel:



worin:

n = 1 bis 5,



R = Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

m = 2 bis 8,

R_f = C_nF_{2n+1},

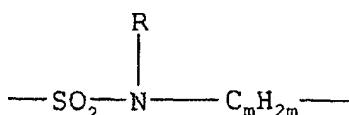
y = 0 bis 6 und

q = 1 bis 8;

(b) mindestens einem unverzweigten symmetrischen Diisocyanat und

(c) mindestens einem hydroxyterminierten Alkyl(meth)acrylat- oder Alkyl-2-fluoracrylat-Monomer mit 2 bis etwa 30 Kohlenstoffatomen im Alkylanteil.

2. Fluoracrylat nach Anspruch 1, wobei X für



steht.

3. Fluoracrylat nach Anspruch 1, wobei n für 1 bis 4 steht.

4. Fluoracrylat nach Anspruch 3, wobei n für 4 steht.

5. Fluoracrylat nach Anspruch 1, wobei das unverzweigte symmetrische Diisocyanat aus der Gruppe bestehend aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat und 1,4-Phenylendiisocyanat ausgewählt ist.

6. Fluoracrylat nach Anspruch 5, wobei es sich bei dem unverzweigten symmetrischen Diisocyanat um 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat handelt.

7. Fluoracrylat nach Anspruch 1, wobei das hydroxyterminierte Alkyl(meth)acrylat- oder Alkyl-2-fluoracrylat-Monomer zwischen etwa 2 und etwa 12 Kohlenstoffatome im Alkylanteil aufweist.

8. Fluoracrylat nach Anspruch 1, wobei es sich bei dem hydroxyterminierten Alkyl(meth)acrylat- oder Alkyl-2-fluoracrylat-Monomer um ein hydroxyterminiertes Acrylatmonomer handelt.

9. Fluoracrylat, umfassend das Reaktionsprodukt aus:

(a) C₄F₉SO₂NCH₃(CH₂)₃OH,

(b) 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und

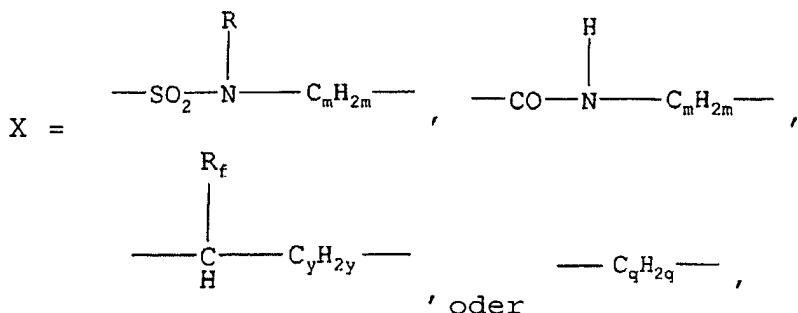
(c) Hydroxybutylacrylat oder Hydroxyethylacrylat.

10. Fluoracrylat der folgenden allgemeinen Formel:



worin:

n = 1 bis 5,



R = Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 $m = 2$ bis 8,

$R_f = C_n F_{2n+1}$,

$y = 0$ bis 6,

$q = 1$ bis 8,

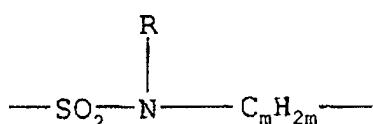
A = eine unverzweigte asymmetrische Alkylengruppe, Arylengruppe oder Aralkylengruppe,
 $p = 2$ bis 30 und

$R' = H, CH_3$ oder F .

11. Fluoracrylat nach Anspruch 10, wobei n für 1 bis 4 steht.

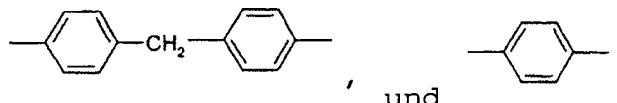
12. Fluoracrylat nach Anspruch 11, wobei n für 4 steht.

13. Fluoracrylat nach Anspruch 10, wobei X für



steht.

14. Fluoracrylat nach Anspruch 10, wobei A aus der Gruppe bestehend aus $-C_6H_{12}-$,



ausgewählt ist.

15. Fluoracrylat nach Anspruch 10, wobei p für 2 bis 12 steht.

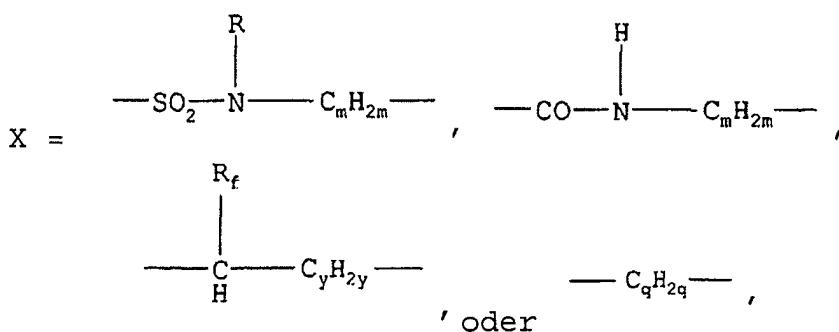
16. Fluoracrylat nach Anspruch 10, wobei R' für H steht.

17. Fluoriertes Isocyanat der folgenden allgemeinen Formel:



worin:

$n = 1$ bis 5,



R = Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

m = 2 bis 8,

R_f = C_nF_{2n+1},

y = 0 bis 6,

q = 1 bis 8 und

A = eine unverzweigte asymmetrische Alkylengruppe, Arylengruppe oder Aralkylengruppe.

18. Fluoriertes Acrylpolymer, umfassend Wiederholungseinheiten des Fluoracrylats gemäß Anspruch 1, Anspruch 9 oder Anspruch 10.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen