



(12) PATENTSKRIFT

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(51) Int.Cl⁶: C 08 F 220/24 D 06 M 15/263 // (C 08 F 220/24 C 08 F 214:08 C 08 F 220:18)

(21) Patentansøgning nr: PA 1987 00347

(22) Indleveringsdag: 1987-01-22

(24) Løbedag: 1987-01-22

(41) Alm. tilgængelig: 1987-07-24

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 1998-11-09

(30) Prioritet: 1986-01-23 US 824355 1986-09-09 US 905307

(73) Patenthaver: E.I. du Pont de Nemours and Company, 1007 Market Street, Wilmington, Delaware 19898, USA

(72) Opfinder: Edward James Greenwood, 12 Balanger Road, Newark, Delaware 19711, USA
Albert Lynn Lore, P.O. Box 1549, Wilmington, Delaware 19899, USA
Nandakumar Seshagiri Rao, 4B5 Capano Drive, Newark, Delaware 19702, USA

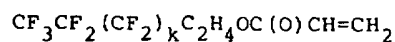
(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S, Vestergade 31, 1456 København K, Danmark

(54) Benævnelse: **Olief- og vandafvisende fast fluorpolymer til tekstiler**

(57) Sammendrag:

En olie- og vandskyende fast fluorpolymer, som omfatter

a) 40-75 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af en blanding af perfluoralkylethylacrylatmonomere med formlen



idet monomerblandingen i det væsentlige består af:

- 1) 0-10 vægtprocent monomere med k mindre end eller lig med 4,
 - 2) 45-75 vægtprocent monomere med k er lig 6;
 - 3) 20-40 vægtprocent monomere med k er lig 8;
 - 4) 1-20 vægtprocent monomere med k er lig 10; og
 - 5) 0-5 vægtprocent monomere med k er lig 12;
- b) 10-35 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af vinylidenchlorid, og
- c) 10-25 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af et alkylacrylat eller alkylmethacrylat med en alkylkædelængde på 2-18 carbonatomer, kan anvendes til bibringelse af olie- og vandafvisning på tekstiler. Desuden øges holdbarheden af tekstilerne, og behandlingen tåler vask og kemisk rensning.

Den foreliggende opfindelse angår en olie- og vandafvisende fast fluorpolymer til tekstiler.

I patentlitteraturen er der beskrevet talrige fluorpolymersammensætninger, der kan anvendes som tekstilbehandlingsmidler. Disse fluorpolymere indeholder almindeligvis vedhængende perfluoralkylgrupper med tre eller flere C-atomer, som tilvejebringer olie- og vandafvisning, når sammensætningerne påføres på stofoverflader. Perfluoralkylgrupperne er ved hjælp af forskellige bindingsgrupper knyttet til polymeriserede vinylgrupper, idet de sidstnævnte er polymerkædeenheder, der danner polymergrundkæderne. Fremgangsmåder til fremstilling af sådanne polymere, enten i vandig emulsion eller i opløsningssystemer, er velkendte.

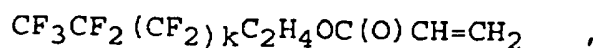
Eksempelvis er der i japansk offentliggørelsesskrift nr. 48-97274 beskrevet vandafvisende og olieafvisende midler, der består af en copolymer, som indeholder mindst 40 vægtprocent af en polymeriserbar forbindelse, der indeholder perfluoralkylgrupper med 4-16 C-atomer, og 10-60 vægtprocent vinylidenchlorid. I japansk offentliggørelsesskrift nr. 50-54729 er der beskrevet en analog sammensætning til papirbehandling, som består af en copolymer, der indeholder mindst 35 vægtprocent af en polymeriserbar forbindelse med perfluoralkylgrupper med 3-20 C-atomer, 35-60 vægtprocent vinylidenchlorid og 0,5-5 vægtprocent N-methylolacrylamid eller N-methylolmethacrylamid.

Stofbehandlingsmidler med forbedret olie- og vandafvisning, holdbarhed og substantivitet er af signifikant interesse for tekstil- og beklædningsindustrierne.

Den foreliggende opfindelse angår en olie- og vandafvisende fast fluorpolymer til tekstiler, og denne fluorpolymer er ejendommelig ved, at den indeholder

a) 40-75 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af en blanding af perfluoralkylethylacrylatmonomere med formlen

35



idet monomerblandingen i det væsentlige består af:

1) 0-10 vægtprocent monomere, hvori k er 4 eller mindre;

2) 45-75 vægtprocent monomere, hvori k er 6;

5 3) 20-40 vægtprocent monomere, hvori k er 8;

4) 1-20 vægtprocent monomere, hvori k er 10; og

5) 0-5% vægtprocent monomere, hvori k er 12;

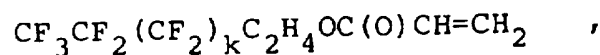
b) 10-35 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af vinylidenchlorid; og

10 c) 10-25 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af et alkylacrylat eller alkylmethacrylat med en alkylkædelængde på 2-18 carbonatomer.

Opfindelsen angår copolymerer af udvalgte fluoralkylacrylatmonomere, vinylidenchlorid og alkylacrylater eller 15 alkylmethacrylater, som giver forøget vand- og olieafvisning, holdbarhed ved kemisk rensning og holdbarhed ved vask, når de anvendes som stofbehandlingsmidler.

De copolymerer ifølge den foreliggende opfindelse fremstilles ved gængs emulsionspolymeriseringsteknik. De derved 20 fremstillede vandige polymerdispersioner kan påføres på tekstiloverflader ved kendte fremgangsmåder til bibringelse af olie-, jord- og vandafvisning. En fremragende egenskab hos de fluorpolymere ifølge den foreliggende opfindelse er deres effektivitet ved lave påføringsniveauer

25 Perfluoralkylethylacrylater med formlen



30 hvori k er et lige helt tal fra 2 til 14, er alment og kommercielt tilgængelige. De kan fremstilles ved forestring af en hensigtsmæssig perfluoralkylethanol, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_k\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, med acrylsyre, eksempelvis som beskrevet i US patentskrift nr. 3.282.905. Perfluoralkylgruppen er fortrinsvis lineær, om 35 end sammensætninger, der indeholder forgrenede perfluoralkylgrupper, er egnede. Almindeligvis leveres sådanne perfluoralkylethylacrylater som en blanding af monomere med

0

varierende perfluoralkylkædelængde, typisk fra 4-14 carbon-atomer.

5 Ifølge den foreliggende opfindelse anvender man imidlertid en perfluoralkylethylacrylatblanding med en speciel udvælgelse af alkylkædelængder. Idet der henvises til den ovenfor viste formel, består sådanne blandinger i praksis af 0-10 vægtprocent monomer, hvori k er 4 eller mindre; 45-75 vægtprocent monomer, hvori k er 6; 20-40 vægtprocent monomer, hvori k er 8; 1-20 vægtprocent monomer, hvori k er 10; og 0-5 vægtprocent monomer, hvori k er 12.

10 Foretrukne perfluoralkylethylacrylatmonomere-blandinger er blandinger, der i praksis består af 0-8 vægtprocent monomere, hvori k er 4 eller mindre; 45-65 vægtprocent monomere, hvori k er 6; 25-35 vægtprocent monomer, hvori k er 8; 5-15 vægtprocent monomer, hvori k er 10; og 0-5 vægtprocent monomer, hvori k er 12.

20 De især foretrukne perfluoralkylethylacrylatblandinger til anvendelse i den foreliggende opfindelse er blandinger, der i praksis består af 0-6 vægtprocent monomer, hvori k er 4 eller mindre; 45-60 vægtprocent monomer, hvori k er 6; 25-35 vægtprocent monomer, hvori k er 8; 7-15 vægtprocent monomer, hvori k er 10; og 0-3 vægtprocent monomer, hvori k er 12.

25 Den anden påkrævede bestanddel i fluorpolymersammensætningerne ifølge den foreliggende opfindelse er vinylidenchlorid. Fluorpolymersammensætningerne ifølge den foreliggende opfindelse indeholder 10-35 vægtprocent vinylidenchlorid. Sådanne sammensætninger indeholder fortrinsvis 15-30 vægtprocent vinylidenchlorid.

30 Den tredje påkrævede monomer i sammensætningerne ifølge den foreliggende opfindelse er et eller en blanding af alkylacrylater eller alkylmethacrylater med alkylkædelængder på 2-18 C-atomer, som sættes til polymerisationsblandingerne i andele fra 10-25 vægtprocent. Som det anvendes i den foreliggende beskrivelse, henviser "alkyl" til både lineære, cycliske og forgrenede alkylgrupper. Eksempler

35

0 på sådanne monomere omfatter ethylacrylat, propylacrylat, butylacrylat, cyclohexylacrylat, isoamylacrylat, isodecylacrylat, isodecylmethacrylat, 2-ethylhexylacrylat, octylacrylat, laurylacrylat, cetylacrylat, stearylmethacrylat og stearylacrylat.

5 Af de ovennævnte foretrækker man 2-ethylhexylacrylat, stearylacrylat, stearylmethacrylat og butylacrylat, og man foretrækker især stearylacrylat og stearylmethacrylat,

Endelig kan man inkorporere en eller flere spe-
cielle monomere i de copolymerer ifølge den foreliggende op-
10 findelse i mindre mængder, eksempelvis 0,1-5 vægtprocent, for at bibringe forbedret tværbinding, latexstabilitet og substantivitet. Disse materialer omfatter chlorhydroxypropylmethacrylat og chlorhydroxypropylacrylat, som kan tilsættes i andele, der svarer til 0-5 vægtprocent, eksempelvis fra 0,1 til 3 vægtprocent; 0-5 vægtprocent af et
15 eller flere poly(oxyethylen)acrylater eller -methacrylater; N-methylolacrylamid eller N-methylolmethacrylamid, som kan tilsættes i andele, der svarer til 0,1-2 vægtprocent; og hydroxyethylmethacrylat eller hydroxyethylacrylat, som kan
20 tilsættes i andele, der svarer til 0,1-2 vægtprocent. De sidstnævnte monomere tilsættes fortrinsvis til tilvejebringelse af polymerenheder, der svarer til fra ca. 0,3 til ca. 1,0 vægtprocent.

En foretrukken klasse af sammensætninger, der ligger
25 inden for den foreliggende opfindelses ramme, omfatter fluorpolymere, der i praksis består af 45-70 vægtprocent polymerkædeenheder, der er afledt af en perfluoralkylacrylatmonomer som defineret ovenfor; 15-30 polymerkædeenheder, der er afledt af vinylidenchlorid; 10-20 vægtprocent polymerkædeenheder, der er afledt af et alkylacrylat eller alkylmethacrylat med en alkylkædelængde på
30 2-18 carbonatomer; 0,1-2 vægtprocent polymerkædeenheder, der er afledt af N-methylolacrylamid eller N-methylolmethacrylamid, og eventuelt op til 5 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af chlorhydroxypropylmethacrylat eller
35 chlorhydroxypropylacrylat, og op til 5 vægtprocent poly-

0

merkædeenheder, afledt af poly(oxyethylen)acrylat eller -methacrylat.

Underklasser af sammensætninger inden for hver enkelt af de ovennævnte klasser omfattes ligeledes af opfindelsen. En foretrukken underklasse omfatter fluorpolymere, hvori alkylacrylatbestanddelen eller alkylmethacrylatbestanddelen er et alkylacrylat. En anden underklasse, som foretrækkes, omfatter fluorpolymere, hvori denne bestanddel er butylacrylat, stearylacrylat, stearylmethacrylat eller 2-ethylhexylacrylat. En tredje foretrukken underklasse, herunder de især foretrukne sammensætninger ifølge den foreliggende opfindelse, svarer til de fluorpolymere, hvori alkylacrylatbestanddelen eller alkylmethacrylatbestanddelen er stearylacrylat eller stearylmethacrylat.

15

Almindeligvis kan man fremstille de copolymere ifølge den foreliggende opfindelse ved kendte fremgangsmåder til emulsionspolymerisering af vinylforbindelser. Fremgangsmåden kan udføres i en reaktionsbeholder udstyret med en omrører og ydre anordninger til enten opvarmning eller afkøling af chargen. De monomere, der skal polymeriseres sammen, emulgeres i en vandig opløsning, som indeholder et passende overfladeaktivt middel og eventuelt et organisk opløsningsmiddel til tilvejebringelse af en emulsionskoncentration på 5-50%. Sædvanligvis øges temperaturen til fra ca. 40 til ca. 70°C til bevirking af polymerisering i nærværelse af en tilsat katalysator. En egnet katalysator kan være ethvert af de alment kendte midler til initiering af polymeriseringen af ethylenisk umættet forbindelse. Sådanne almindeligt anvendte initiatorer omfatter 2,2'-azodi-isobutyramidin-dihydrochlorid, 2,2'-azodiisobutyronitril og 2,2'-azobis(2,4-dimethyl-4-methoxyvaleronitril). Koncentrationen af tilsat initiator ligger sædvanligvis fra 0,1 til 2%, beregnet på vægten af de monomere, der skal polymeriseres. Det overfladeaktive middel, der anvendes til at stabilisere emulsionen under dens dannelse og under polymeriseringen, kan være et kationisk eller

35

0

ikke-ionisk emulgeringsmiddel eller midler. Egnede kationiske midler omfatter eksempelvis dodecyltrimethylammonium-acetat, trimethyltetradecylammoniumchlorid, hexadecyltrimethylammoniumbromid, trimethyloctadecylammoniumchlorid. Ikke-ioniske midler, som kan anvendes med gode resultater, omfatter kondensationsprodukter af ethylenoxid og fede alkoholer med 12-18 C-atomer, fede syrer med 12-18 C-atomer, alkylphenoler med 12-18 C-atomer i alkylgruppen, alkanthioler med 12-18 C-atomer og alkylaminer med 12-18 C-atomer. Til styring af molekylvægten af den fremkomne polymere kan små mængder af et kædeoverføringsmiddel, såsom alkanthiol med 4-18 C-atomer, være til stede under polymeriseringen.

5

10

15

20

De her omhandlede copolymerer fås som vandige dispersioner. Det er muligt at isolere den polymere som et fast stof, om ønsket ved filtrering, centrifugering eller bortdampning af flydende bærer. Imidlertid kan man til de fleste formål anvende de vandige dispersioner direkte til påføring på et tekstil eller underlag, som skal gøres olie- og vandafvisende. De copolymerer ifølge den foreliggende opfindelse kan påføres alene eller i blanding med fortyndede ikke-fluorerede copolymerer eller med andre tekstilbehandlingsmidler eller -efterbehandlinger.

25

30

De polymerer ifølge den foreliggende opfindelse påføres almindeligvis på vævede stoffer som vandige dispersioner ved spraying, dypning, belægning eller andre velkendte fremgangsmåder. Efter at man har fjernet overskydende væske, eksempelvis med en vandpresse, tørres det behandlede stof og hærdes derpå ved opvarmning eksempelvis til 140-190°C i mindst 30 sekunder, typisk 60-180 sekunder. En sådan hærkning forøger afvisning og holdbarhed.

35

De følgende eksempler belyser særlige aspekter af den foreliggende opfindelse. I eksemplerne er alle procenter vægtprocent, medmindre andet er angivet, og alle grader er °C.

0

Eksempel 1

En vandemulsion fremstilles ved omrøring af det følgende:

5

58,0 g perfluoralkylethylacrylat

16,0 g stearylmethacrylat

5,0 g stearinsyre/14-ethylenoxidaddukt

0,5 g N,N-dimethyldodecylamin

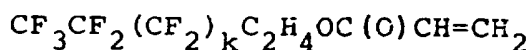
0,5 g eddikesyre

10

100,0 g vand.

Perfluoralkylethylacrylat-komponenten af emulsionen er en blanding af monomere, der er karakteriserede ved den almene formel

15



20

hvor k er 4, 6, 8, 10 og 12, i et tilnærmet vægtforhold på 6:51:29:9:2. Emulsionen sættes til en glasreaktionsbeholder, udstyret med en omrører, et termometer og en tørissvaler, og indeholdende 1,0 g N-methylolacrylamid, 1,0 g hexadecylmercaptan og 200,0 g vand.

25

Den fremkomne blanding gennemblæses med nitrogen i 1 time for at fjerne praktisk taget alt luft. Nitrogengennemblæsningen skiftes derpå til et overtryksnitrogentæppe, og der tilsættes 25,0 g vinylidenchlorid. For at starte polymeriseringen tilsætter man 0,8 g azobisisobutyramidin-hydrochlorid. Den fremkomne blanding opvarmes derpå til 50°C i løbet af 1 time og holdes ved 50°C i 15 timer. Den fremkomne polymerlatex vejer 405 g og har et indhold af faste stoffer på 26%. Polymerlatexen indeholder ca. 58 vægtprocent a), ca. 25 vægtprocent b) og ca. 16 vægtprocent c).

35

0

Eksempel 2

En vandemulsion fremstilles ved omrøring af det følgende:

5

59,0 g perfluoralkylethylacrylat
16,0 g stearylmethacrylat
1,0 g stearinsyre/14-ethylenoxidaddukt
3,0 g laurylalkohol/16-ethylenoxidaddukt
50,0 g ethylenglycol
100,0 g vand.

10

Perfluoralkylethylacrylat-komponenten af emulsionen er en blanding af monomere, karakteriseret ved den al-
mene formel $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_k\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$, hvori k er 2, 4,
15 6, 8, 10 og 12, i et tilnærmet vægtforhold på 6:51:29:9:2.
Emulsionen sættes til en glasreaktionsbeholder, udstyret med en omrører, et termometer og en tørissvaler, og indeholdende 1,0 g N-methylolacrylamid, 0,5 g hexadecylmercaptan, 1,0 g hydroxyethylmethacrylat, 2,0 g poly(oxy-
20 ethylen)₂₀methacrylat og 70,0 g vand.

20

Den fremkomne blanding gennemblæses med nitrogen gas i 1 time for at fjerne praktisk taget al luft. Nitrogen-
gennemblæsningen skiftes derpå til et overtryksnitrogentæppe, og der tilsættes 25,0 g vinylidenchlorid. For at
25 starte polymeriseringen tilsætter man 1,0 g azo-bis-isobutyramidin-hydrochlorid. Den fremkomne blanding opvarmes derpå til 50°C i løbet af 1 time og holdes ved 50°C i 15 timer. Den fremkomne polymerlatex vejer 329 g og har et indhold af faste stoffer på 32%. Polymerlatexen in-
30 deholder ca. 58 vægtprocent a), ca. 25 vægtprocent b) og ca. 16 vægtprocent c).

30

35

0

Eksempel 3

En vandemulsion fremstilles ved omrøring af det følgende:

5

53,0 g perfluoralkylethylacrylat

19,0 g 2-ethylhexylacrylat

5,0 g stearinsyre/14-ethylenoxidaddukt

0,5 g N,N-dimethyldodecylamin

0,5 g eddikesyre

10

100,0 g vand.

Perfluoralkylacrylatmonomer-komponenten af emulsionen er en blanding af monomere, karakteriseret ved den almene formel $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_k\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$, hvori k er 6, 8, 10 og 12, i et tilnærmet vægtforhold på 66:26:6:2. Emul-

15 sionen sættes til en glasreaktionsbeholder, udstyret med en omrører, et termometer og tørissvaler, og indeholdende 1,0 g N-methylolacrylamid, 1,0 g hexadecylmercaptan og 200,0 g vand.

20

Den fremkomne blanding gennemblæses med nitrogen i 1 time for at fjerne praktisk taget al luft. Nitrogen-

nemblæsningen skiftes derpå til et overtryksnitrogentæppe, og der tilsættes 27,0 g vinylidenchlorid. For at starte polymeriseringen tilsætter man 0,8 g azo-bis-isobutyrami-

25 din-hydrochlorid. Den fremkomne blanding opvarmes derpå til 50°C i løbet af 1 time og holdes ved 50°C i 15 timer. Den fremkomne polymerlatex vejer 403 g og har et indhold af faste stoffer på 23%. Polymerlatexen indeholder ca. 53 vægt-

30 procent a), ca. 27 vægtprocent b) og ca. 19 vægtprocent c).

30

35

0

Eksempel 4-8

5

I eksemplerne 4-8 fremstiller man emulsionscopolymerer praktisk taget svarende til fremgangsmåden ifølge eksempel 3, hvorved man får de sammensætninger, der er angivet i tabel I.

Tabel I

10

| | | <u>Mængde i emulsion (%)</u> | | | | |
|------------------|----------------------------|------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| <u>Eksempel:</u> | | <u>4</u> | <u>5</u> | <u>6</u> | <u>7</u> | <u>8</u> |
| <u>Monomer</u> | | | | | | |
| 15 | perfluoralkyl-ethylacrylat | 58 | 60 | 63 | 64 | 64 |
| | 2-ethylhexylacrylat | 0 | 0 | 16 | 17 | 16 |
| | stearylacrylat | 16 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | butylacrylat | 0 | 17 | 0 | 0 | 0 |
| | vinylidenchlorid | 25 | 22 | 20 | 18 | 19 |
| | N-methylolacrylamid | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |

25

30

35

0

Afvisnings- og holdbærdhedsafprøvning

1. Stofbehandling

En portion af den polymere dispersion fortyndes med vand til et polymerindhold på 1-2% og påføres derpå på nylonstof ved belægning til tilvejebringelse af et fluorindhold på 1200 ppm på stofoverfladen. Det fremkomne behandlede stof tørres derpå ved 180°C i 30 sekunder. Stoffer, valgt til behandling, omfatter to middeltunge nylonstoffer, i den foreliggende beskrivelse betegnet "blå nylon" og "grå nylon", og et holdbart, vandafvisende tungt nylonstof (Cordura®). Disse stoffer er kontaminerede med resterende farvehjælpestoffer.

10

2. Vandafvisning

15

20

25

De behandlede stofprøver afprøves for vandafvisning under anvendelse af AATCC-standardtestmetode nr. 22 ifølge the American Association of Textile Chemists and Colorists. Ved denne afprøvning hældes 250 ml vand ved en temperatur på 27° i en smal strøm på en stofprøve, udspndt på en metalring med en diameter på 15,2 cm. Vandet flyder ud fra en tragt, der er ophængt 15,2 cm over stofprøven. Efter fjernelse af overskydende vand bedømmes stoffet visuelt med henvisning til offentliggjorte standarder. En bedømmelse på 100 betyder ingen vandgennemtrængning eller overfladevedhæftning, en bedømmelse på 90 betyder let vilkårlig klæbning eller vædning, og lavere værdier betegner større vædning.

3. Olieafvisning

30

35

Behandlede stofprøver afprøves for olieafvisning ved en ændring af AATCC Standard Test Method No. 118, udført som følger: En stofprøve, behandlet med en vandig dispersion af polymer som beskrevet ovenfor, konditioneres i mindst 2 timer ved en temperatur på 23[±]2°C

0 og en relativ fugtighed på $65 \pm 10\%$. En række organiske væsker, identificerede nedenfor i tabel II, påføres derpå dråbevis til stofprøverne. Idet man begynder med prøvevæsken med det laveste nummer (afvisningsbedømmelse nr. 1), anbringer man 5 en dråbe (ca. 5 mm i diameter eller et volumen på 0,05 ml) på tre steder med mindst 5 mm's afstand. Dråberne iagttages i 30 sekunder. Hvis to af de tre dråber ved afslutningen af dette tidsrum stadigvæk er sfæriske eller halvsfæriske i form uden nogen vægevirkning rundt om dråberne, 10 anbringer man tre dråber af den næste væske med det højeste nummer på tilstødende pladser og iagttager dem på samme måde i 30 sekunder. Fremgangsmåden fortsættes, indtil en af prøvevæskerne resulterer i, at to af de tre dråber ikke forbliver sfæriske til halvsfæriske, eller der optræder 15 vædning eller vægevirkning.

Stoffets olieafvisningskarakter er den prøvevæske med det højeste nummer, for hvilken to af tre dråber forbliver sfæriske til halvsfæriske, og der ikke optræder nogen vægevirkning, i 30 sekunder. Almindeligvis er behandlede 20 tekstiler med en karakter på 5 eller derover gode eller fortrinlige, tekstiler med en karakter på en eller derover kan anvendes til visse formål.

Tabel II

Olieafvisningsprøvevæsker

| <u>Olieafvisnings-</u> <u>bedømmelsesnr.</u> | <u>Prøveopløsning</u> |
|---|--|
| 1 | Nujol Renset mineralolie |
| 2 | 65/35 rumfang Nujol /n-hexadecan ved 21° |
| 3 | n-hexadecan |
| 4 | n-tetradecan |
| 5 | n-dodecan |
| 6 | n-decan |

35 Bemærkning: Nujol er et varemærke for Plough, Inc., for en mineralolie med en Saybolt-viskositet på 360/390 ved 38°C og en specifik densitet på 0,880/0,900 ved 15°C

0

4. Holdbarhed ved vask

Holdbarheden af fluorpolymerbehandlinger til afvisning bedømmes ved en nylonstof-vaskeholdbarhedstest, som repræsenterer en modifikation af AATCC-standardtestmetode nr. 130. I denne test prøves stoffer, behandlet med polymere dispersioner og derpå konditionerede som ovenfor beskrevet, først for fluorindhold og hærdes derpå ved forhøjede temperaturer og vaskes. Ved en typisk fremgangsmåde vaskes 1,8 kg med 28 g vaskemiddel (Tide) i en vaskemaskine i en 12-minutters cyklus ved en temperatur på $60 \pm 3^{\circ}$, fulgt af en skylning med koldt vand. Stofprøverne tørres derpå i tørrecylinder ved en temperatur på $71 \pm 9^{\circ}\text{C}$ i 40 minutter. Den ovennævnte fremgangsmåde udgør 1 vaskecyklus. Efter en eller flere sådanne cykler konditioneres stofprøverne og afprøves for olie- og vandafvisning.

15

5. Bestandighed mod kemisk rensning

En bestandighedstest mod kemisk rensning for nylonstof anvendes ligeledes til bedømmelse af holdbarheden af polymerbehandlinger. Denne test udføres i et motordrevet rensetromleapparat, som er tilpasset kravene i fremgangsmåde 5500 ifølge Federal Specification CCC-T191b og AATCC-standardtestmetode nr. 70. I denne test fylder man 75-175 g stof i rensetromlen, og der tilsættes 10 ml perchlorethylen pr. g stof. Tromlen lukkes, og apparatet arbejder i 20 minutter ved en temperatur på ca. 23°C . Stoffet fjernes derpå fra tromlen, centrifugeres til fjernelsen af overskydende rensesvæske og tørres ved ca. 23°C eller i 5 minutter ved ca. 71°C i en dampopvarmet tørrecylinder. Hver prøve presses derpå i 15 sekunder på hver side under anvendelse af en fladtrykspresse ved en temperatur på $138-160^{\circ}\text{C}$.

25

30

De resultater, der fås ved afprøvning af stofbehandlinger, hvori der anvendes fluorpolymersammensætningerne

35

ifølge eksemplerne 1-8, er angivet i de følgende tabeller. Til sammenligning er også angivet egenskaberne for en typisk kommerciel fluorpolymerbehandlingssammensætning.

Det sidstnævnte produkt, i beskrivelsen betegnet "sammenligning A", består hovedsagelig af en emulsionscopolymer af 75% perfluoralkylmethacrylatmonomer (med den omtrentlige monomersammensætning

- 1) 35% monomer, hvori k er 4 eller mindre,
 - 2) 30% monomer, hvori k er 6 eller mindre,
 - 10 3) 18% monomer, hvori k er 8 eller mindre,
 - 4) 10% monomer, hvori k er 10 eller mindre og
 - 5) 7% monomer, hvori k er 12 eller mindre)
- og 25% 2-ethylhexylacrylat.

I de følgende tabeller er vandafvisningsbedømmelse først angivet, fulgt af olieafvisningsbedømmelse. For hver behandlingssammensætning foretages afvisningsbedømmelser efter påføring (begyndelsen), efter udsættelse for en simuleret kemisk rensningsprocedure som ovenfor beskrevet og efter fem simulerede vaskefrengangsmåder som beskrevet

20 ovenfor.

25

30

35

0

Tabel IIIAfvisning og holdbarhed af fluorpolymerbehandlinger på blåt nylonstof

| | <u>Eksempel eller sammenligninger</u> | <u>Begyndelse</u> | <u>Efter en kemisk rensning</u> | <u>Efter 5 vaske</u> |
|----|---------------------------------------|-------------------|---------------------------------|----------------------|
| | 1 | 100/5 | 100/4 | 90/3 |
| | 2 | 100/4 | 90+/3 | 70/1 |
| | 3 | 90/5 | 90+/5 | 90/3 |
| | 4 | 100/5 | 90/4 | 90/4 |
| | 5 | 100/5 | 90/2 | 70/2 |
| 10 | 6 | 100/6 | 90/2 | 70/2 |
| | 7 | 80/5 | 90/2 | 50+/1 |
| | 8 | 80+/4 | 90/2 | 70/0 |
| | A | 50/3 | 80+/3 | 50/2 |

Tabel IVAfvisning og holdbarhed af fluorpolymerbehandlinger på gråt nylonstof

| | <u>Eksempel eller sammenligninger</u> | <u>Begyndelse</u> | <u>Efter en kemisk rensning</u> | <u>Efter 5 vaske</u> |
|----|---------------------------------------|-------------------|---------------------------------|----------------------|
| | 1 | 90/5 | 100/4 | 50+/2 |
| | 2 | 80/4 | 90+/2 | 50/0 |
| | 3 | 100/5 | 100/5 | 80+/4 |
| 20 | 4 | 100/4 | 90/5 | 50+/2 |
| | 5 | 70/4 | 80/4 | 50/0 |
| | 6 | 50+/4 | 80/4 | 50/0 |
| | 7 | 50/3 | 80/3 | 0/0 |
| | 8 | 50+/3 | 80/3 | 50+/0 |
| | A | 50/3 | 70/2 | 0/0 |

25

Tabel VAfvisning og holdbarhed af fluorpolymerbehandlinger på holdbart tungt nylonstof

| | <u>Eksempel eller sammenligninger</u> | <u>Begyndelsesafvisning</u> |
|----|---------------------------------------|-----------------------------|
| | 1 | 100/4 |
| | 2 | 90/4 |
| | 3 | 80+/3 |
| | 4 | 100/4 |
| | 5 | 90/5 |
| 35 | 6 | 90/4 |
| | 7 | 90/5 |
| | 8 | 90/4 |
| | A | 80+/4 |

Det bemærkes, at tabel III og IV repræsenterer fluorpolymerens variation i afvisning og holdbarhed på to specifikke stoffer. Det fremgår, at fluorpolymeren ifølge opfindelsen er gennemgående overlegen i forhold til sammenligningen (A). Eksempel 7 illustrerer fluorpolymerens potentiale til variation i egenskaber, og de tilsyneladende dårlige enkeltresultater kan ikke tilskrives nogen enkelt variabel i fluorpolymersammensætningen.

10

15

20

25

30

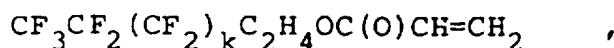
35

0

P a t e n t k r a v .

1. Olie- og vandafvisende fast fluorpolymer til tekstiler, k e n d e t e g n e t ved, at den indeholder

5 a) 40-75 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af en blanding af perfluoralkylethylacrylatmonomere med formlen



10 idet monomerblandingen i hovedsagen består af:

1) 0-10 vægtprocent monomere, hvori k er 4 eller mindre;

2) 45-75 vægtprocent monomere, hvori k er 6;

3) 20-40 vægtprocent monomere, hvori k er 8;

15 4) 1-20 vægtprocent monomere, hvori k er 10; og

5) 0-5 vægtprocent monomere, hvori k er 12;

b) 10-35 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af vinylidenchlorid; og

20 c) 10-25 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af et alkylacrylat eller alkylmethacrylat med en alkylkædelængde på 2-18 carbonatomer.

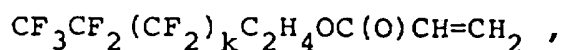
2. Fluorpolymer ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den endvidere indeholder:

25 d) 0,1-2 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af N-methylolacrylamid eller N-methylolmethacrylamid; og

e) 0,1-2 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af hydroxyethylmethacrylat eller hydroxyethylacrylat.

3. Fluorpolymer ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at den i det væsentlige består af

30 a) 45-70 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af en blanding af perfluoralkylethylacrylatmonomere med formlen



35

0

idet monomerblandingen i det væsentlige består af:

5

1) 0-10 vægtprocent monomere, hvori k er 4 eller mindre;

2) 45-75 vægtprocent monomere, hvori k er 6;

3) 20-40 vægtprocent monomere, hvori k er 8;

4) 1-20 vægtprocent monomere, hvori k er 10; og

5) 0-5 vægtprocent monomere, hvori k er 12;

b) 15-30 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af vinylidenchlorid;

10

c) 10-20 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af et alkylacrylat eller alkylmethacrylat med en alkylkædelængde på 2-18 carbonatomer;

d) 0,1-2 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af N-methylolacrylamid eller N-methylolmethacrylamid;

15

e) 0,1-2 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af hydroxyethylmethacrylat eller hydroxyethylacrylat;

f) 0-5 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af chlorhydroxypropylacrylat eller chlorhydroxypropylmethacrylat; og

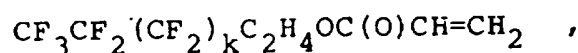
20

g) 0-5 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af poly(oxyethylen)-acrylat eller -methacrylat.

4. Fluorpolymer ifølge krav 1, kendt tegnet ved, at den i det væsentlige består af:

25

a) 40-75 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af en blanding af perfluoralkylethylacrylatmonomere med formlen



idet monomerblandingen i det væsentlige består af:

30

1) 0-8 vægtprocent monomere, hvori k er 4 eller mindre;

2) 45-65 vægtprocent monomere, hvori k er 6;

3) 25-35 vægtprocent monomere, hvori k er 8;

4) 5-15 vægtprocent monomere, hvori k er 10; og

35

0

5) 0-5 vægtprocent monomere, hvori k er 12;

b) 10-35 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af vinylidenchlorid;

5

c) 10-25 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af et alkylacrylat eller alkylmethacrylat med en alkylkædelængde på 2-18 C-atomer;

d) 0,1-2 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af N-methylolacrylamid eller N-methylolmethacrylamid;

10

e) 0,1-2 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af hydroxyethylmethacrylat eller hydroxyethylacrylat;

f) 0-5 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af chlorhydroxypropylacrylat eller chlorhydroxypropylmethacrylat; og

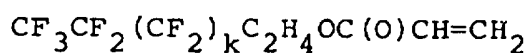
15

g) 0-5 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af poly-(oxyethylen)-acrylat eller -methacrylat.

5. Fluorpolymer ifølge krav 4, kendetegnet ved, at den i det væsentlige består af:

20

a) 40-75 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af en blanding af perfluoralkylethylacrylatmonomere med formelen



idet monomerblandingen i det væsentlige består af:

25

1) 0-6 vægtprocent monomere, hvori k er 4 eller mindre;

2) 45-60 vægtprocent monomere, hvori k er 6;

3) 25-35 vægtprocent monomere, hvori k er 8;

4) 7-15 vægtprocent monomere, hvori k er 10; og

5) 0-3 vægtprocent monomere, hvori k er 12;

30

b) 10-35 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af vinylidenchlorid;

c) 10-25 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af et alkylacrylat eller alkylmethacrylat med en alkylkædelængde på 2-18 C-atomer;

35

0

d) 0,1-2 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af N-methylolacrylamid eller N-methylolmethacrylamid;

e) 0,1-2 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af hydroxyethylmethacrylat eller hydroxyethylacrylat;

5

f) 0-5 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af chlorhydroxypropylacrylat eller chlorhydroxypropylmethacrylat; og

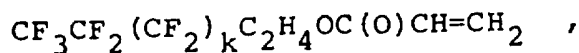
g) 0-5 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af poly(oxyethylen)-acrylat eller -methacrylat.

10

6. Fluorpolymer ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at den i det væsentlige består af:

a) 45-70 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af en blanding af perfluoralkylethylacrylatmonomere med formlen

15



idet monomerblandingen i det væsentlige består af:

1) 0-8 vægtprocent monomere, hvori k er 4 eller mindre;

20

2) 45-65 vægtprocent monomere, hvori k er 6;

3) 25-35 vægtprocent monomere, hvori k er 8;

4) 5-15 vægtprocent monomere, hvori k er 10; og

5) 0-5 vægtprocent monomere, hvori k er 12;

25

b) 15-30 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af vinylidenchlorid;

c) 10-20 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af et alkylacrylat eller alkylmethacrylat med en alkylkædelængde på 2-18 carbonatomer;

30

d) 0,1-2 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af N-methylolacrylamid eller N-methylolmethacrylamid;

e) 0,1-2 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af hydroxyethylmethacrylat eller hydroxyethylacrylat;

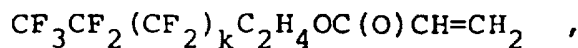
f) 0-5 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af chlorhydroxypropylacrylat eller chlorhydroxypropylmethacrylat; og

35

0 g) 0-5 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af poly-(oxyethylen)-acrylat eller -methacrylat.

7. Fluorpolymer ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at den i det væsentlige består af:

5 a) 45-70 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af en blanding af perfluoralkylethylacrylatmonomere med formlen



10 idet monomerblandingen i det væsentlige består af:

1) 0-6 vægtprocent monomere, hvori k er 4 eller mindre;

2) 45-60 vægtprocent monomere, hvori k er 6;

3) 25-35 vægtprocent monomere, hvori k er 8;

4) 7-15 vægtprocent monomere, hvori k er 10; og

15 5) 0-3 vægtprocent monomere, hvori k er 12;

b) 15-30 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af vinylidenchlorid;

20 c) 10-20 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af et alkylacrylat eller alkylmethacrylat med en alkylkædelængde på 2-18 carbonatomer;

d) 0,1-2 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af N-methylolacrylamid eller N-methylolmethacrylamid;

25 e) 0,1-2 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af hydroxyethylmethacrylat eller hydroxyethylacrylat;

f) 0-5 vægtprocent polymerkædeenheder, afledt af chlorhydroxypropylacrylat eller chlorhydroxypropylmethacrylat.

30 8. Fluorpolymer ifølge krav 1-7, k e n d e t e g n e t ved, at alkylacrylatet eller alkylmethacrylatet er butylacrylat, stearylacrylat, stearylmethacrylat eller 2-ethylhexylacrylat.

9. Fluorpolymer ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at alkylacrylatet er 2-ethylhexylacrylat.

0

10. Fluorpolymer ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t
ved, at alkylacrylatet eller alkylmethacrylatet er
stearylacrylat eller stearylmethacrylat.

5

10

15

20

25

30

35