

①



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer: **0 213 580**
B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **18.07.90**

⑤

Int. Cl.⁵: **C 07 C 271/06, C 14 C 9/00,**
D 06 M 13/322

⑦

Anmeldenummer: **86111699.4**

⑧

Anmeldetag: **23.08.86**

⑤

Perfluoralkyl- und Epichlorhydrin-Gruppen enthaltende Urethane, diese Urethane enthaltende wässrige Dispersionen und ihre Verwendung.

③

Priorität: **30.08.85 DE 3530967**
22.02.86 DE 3605844

⑦

Patentinhaber: **HOECHST**
AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

④

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.03.87 Patentblatt 87/11

⑦

Erfinder: **Bathelt, Heinrich, Dr.**
Beckstrasse 21
D-8262 Altötting (DE)
Erfinder: **Ehrl, Winfried, Dr.**
Stethaimer Strasse 4
D-8265 Neuötting (DE)
Erfinder: **Wehowsky, Frank, Dr.**
Talhauser Strasse 27
D-8269 Burgkirchen (DE)
Erfinder: **Kleber, Rolf, Dr.**
Am Trieb 41
D-6078 Neu-Isenburg (DE)
Erfinder: **Lotz, Werner, Dr.**
Rosserblick 16
D-6272 Niedernhausen (DE)
Erfinder: **Glenz, Wolfgang**
Berliner Ring 20
D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)
Erfinder: **Herd, Hubert**
Vor der Höhe 27
D-6070 Langen (DE)

④

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
18.07.90 Patentblatt 90/29

④

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

⑤

Entgegenhaltungen:
US-A-4 340 749

EP 0 213 580 B1

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

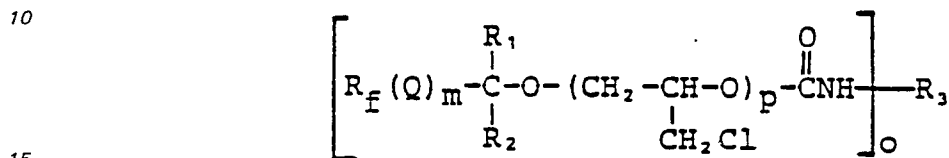
EP 0 213 580 B1

⑦ Erfinder: Jäckel, Lothar
Kettelerstrasse 88
D-6093 Flörsheim am Main (DE)
Erfinder: Mast, Jan-Hilbert
Am Zollhaus 18
D-6257 Hünfelden (DE)
Erfinder: Hintermeier, Karl, Dr.
Hünfelder Strasse 18
D-6000 Frankfurt am Main (DE)
Erfinder: Müller, Manfred
Untere Schönaue 31
D-6460 Gelnhausen (DE)

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Perfluoralkyl- und Epichlorhydrin-Gruppen enthaltende Urethane, diese neuen Urethane enthaltende wäßrige Dispersionen und die Verwendung dieser Urethane und Dispersionen.

In den US-Patentschriften 4 264 484, 4 340 749 und 4 468 527 sind Perfluoralkyl- und Epichlorhydrin-Gruppen enthaltende Urethane der nachstehenden Formel beschrieben (vgl. die Formeln I, V und VIII der genannten Patentschriften),



worin bedeuten

R_f eine fluoraliphatischen Rest,

Q eine zweiwertige Gruppe, die frei von Epoxy-reaktionsfähigen und Isocyanat-reaktionsfähigen Gruppen ist, beispielsweise eine —CO—, —CONR—, SO₂NR—, —SO₂—, —C_nH_{2n}—, —CH₆H₄—, —C₆H₃Cl— oder —OC₂H₄—Gruppe oder deren Kombinationen, wobei R ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und n 1 bis 20 ist,

m 0 oder 1,

R₁ ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest,

R₂ ein Wasserstoffatom, einen niederen Alkylrest oder einen Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder R₁ und R₂ miteinander unter Bildung einer aromatischen oder cycloaliphatischen Struktur verbunden sind,

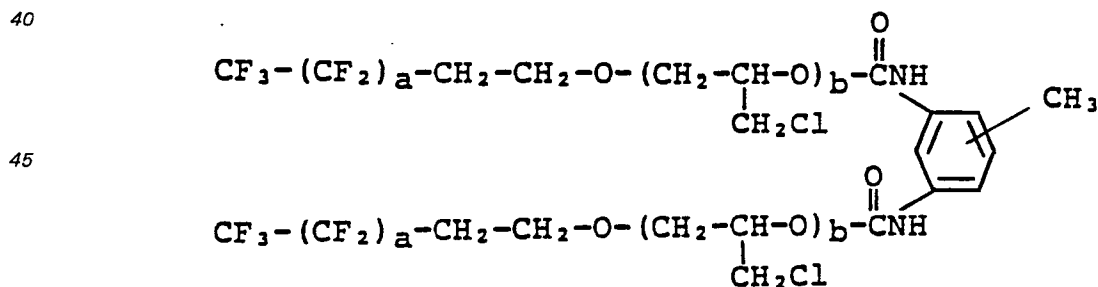
p eine Zahl mit einem kleinen Wert, beispielsweise 1 bis 5,

o eine Zahl, die gleich der Zahl der Isocyanatgruppen im Isocyanat ist, beispielsweise 2 bis 5, und R₃ den Isocyanat-freien Rest eines organischen Polyisocyanates, wie 2,4-Toluylendiisocyanat.

Diese Urethane werden als Mittel zur Behandlung von Textilien empfohlen.

Es wurde nun gefunden, daß Urethane der oben angegebenen Formel dann besonders vorteilhafte Eigenschaften im Hinblick auf die Behandlung von Textilien, Leder und Pelzen aufweisen, wenn R_f, Q, m, R₁, R₂, p, o und R₃ spezielle Bedeutungen bzw. Zahlenwerte annehmen, wenn nämlich R_f ein ausgewählter fluoraliphatischer Rest, und zwar ein geradkettiger Perfluoralkyl-Rest ist, Q, —CH₂—, m 1, R₁ und R₂ H, p 1 bis 7, vorzugsweise 1 bis 3, o 2 und R₃ der 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat-Rest ist.

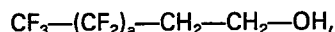
Gegenstand der Erfindung sind daher Verbindungen der nachstehenden Formel I,



in der a eine Zahl von 5 bis 17, vorzugsweise 7 bis 15, und b eine Zahl von 1 bis 7, vorzugsweise 1 bis 3, bedeuten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Urethane, das sind Bis-[perfluoralkylethoxy-(chlormethylethoxy)-carbonylamino]-toluole, erfolgt bevorzugt in der Weise, daß zunächst das Perfluoralkylethanol-Epichlorhydrin-Addukt hergestellt wird, und dieses Addukt mit Toluylendiisocyanat umgesetzt wird.

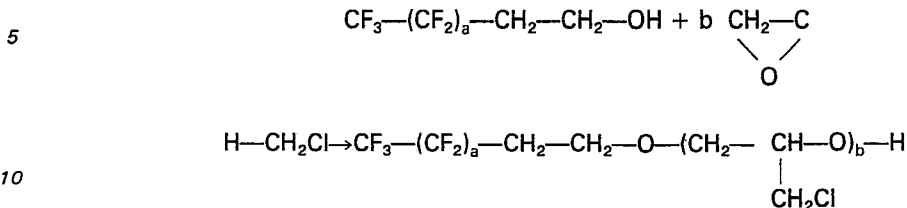
Zur Herstellung des Perfluoralkylethanol-Epichlorhydrin-Adduktes wird vorzugsweise so vorgegangen, daß man ein Perfluoralkylethanol der nachstehenden Formel II



worin a die obengenannte Bedeutung hat, oder ein Gemisch von solchen Perfluoralkylethanol mit Epichlorhydrin in Gegenwart von Lewis-Säuren als Katalysator bei einer Temperatur von 50 bis 150°C,

EP 0 213 580 B1

vorzugsweise 70 bis 90°C umgesetzt. Die nachstehenden Reaktionsgleichungen, in denen a und b die obegenannte Bedeutung haben, sollen dies veranschaulichen:



Bei dem Perfluoralkylethanol handelt es sich in der Regel um preisgünstige, im Handel erhältliche Gemische, in denen der Mittelwert von n vorzugsweise 8 bis 12 beträgt. Die Art der Lewis-Säure ist nicht kritisch. Bevorzugt sind BF_3 , Bortrifluoriddiethyletherat, SnCl_4 , SbCl_5 , TiCl_4 , FeCl_3 , PF_5 und/oder Dibutylzinndilaurat, wobei Bortrifluoriddiethyletherat besonders bevorzugt ist. Die Menge an Katalysator beträgt im allgemeinen 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf Perfluoralkylethanol. Die Umsetzung wird vorzugsweise unter Rühren und bei dem sich einstellenden Druck durchgeführt, wobei das flüssige Epichlorhydrin (Siedepunkt bei Normalbedingungen 116°C) zum vorgelegten Alkohol dazugegeben wird. Die Umsetzungsdauer liegt im Bereich von etwa 0,5 bis 7 Stunden. Es kann zweckmäßig sein ein Lösungsmittel einzusetzen. Bevorzugte Lösungsmittel sind halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorethylen, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethan, Pentafluoromonochlorethan und Trifluordichlorethan; Ketone wie Methylglyoxal und Cyclohexanon; Ether wie Diisopropylether und Tetrahydrofuran; Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon.

Die in Rede stehende Umsetzung läuft quantitativ ab. Im erhaltenen Reaktionsprodukt wird das gegebenenfalls verwendete Lösungsmittel abdestilliert, wobei auch gegebenenfalls vorhandene flüchtige Anteile wie nicht-umgesetztes Epichlorhydrin entfernt werden. Aus Zweckmäßigkeitsgründen kann man die Destillation auch unter Vakuum (Wasserstrahlvakuum) durchführen. Die als Katalysator eingesetzte Lewis-Säure, die bei der nachfolgenden Umsetzung mit Toluylendiisocyanat an sich nicht stört, kann mit Hilfe von alkalischen Mitteln, vorzugsweise mit Hilfe einer wäßrigen Natriumbicarbonat-Lösung oder einem Amin wie Triethylamin, ausgewaschen bzw. neutralisiert werden.

Zur Umsetzung des Perfluoralkylethanol-Epichlorhydrin-Adduktes mit Toluylendiisocyanat wird vorzugsweise so vorgegangen, daß man die Adduktverbindung vorlegt (durch Erhitzen schmilzt), bei einer Temperatur von 50 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 120°C, das Toluylendiisocyanat zugibt und bei der genannten Temperatur nachreagieren läßt. Auch diese Umsetzung wird vorzugsweise unter Rühren und bei dem sich einstellenden Druck durchgeführt. Die Umsetzungsdauer liegt im Bereich von 1 bis 15 Stunden. Sofern es zweckmäßig ist, können auch hier die obengenannten Lösungsmittel eingesetzt werden. Als Toluylendiisocyanat kommen die 2,4- und/oder das 2,6-Toluylendiisocyanat in Betracht, vorzugsweise in Form eines Handelsproduktes, das etwa 80 Gew.-% 2,4-Toluylendiisocyanat und etwa 20 Gew.-% 2,6-Toluylendiisocyanat enthält. Die Umsetzung des Perfluoralkylethanol-Epichlorhydrin-Adduktes mit Toluylendiisocyanat verläuft quantitativ und liefert die erfindungsgemäßen Urethane als feste (wachsartige) Produkte mit der gewünschten Reinheit.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind überraschend gute Behandlungsmittel für Textilien, Leder und Pelze (Pelzvelour) und für unlackiertes Holz, insbesondere für Textilien, Leder und Pelze. Sie verleihen diesen Artikeln vor allem eine hervorragende Hydrophobie und Oleophobie. Sie weisen ferner in einem unerwartet hohen Ausmaß die Eigenschaft auf, den starken Beanspruchungen, denen die ausgerüsteten Textilien und Leder und Pelze ausgesetzt werden, beispielsweise beim Verstrecken, Texturieren, Färben und Waschen bzw. beim Spannen und Millen, ohne irgendeinen Verlust an Wirkung standzuhalten.

Das Textilmaterial kann natürlicher und/oder synthetischer Natur sein. Es besteht vorzugsweise aus
50 Polyamid, Polyester und/oder Polyacrylnitril, wobei Polyamid besonders bevorzugt ist. Das Textilmaterial
kann in beliebiger Form vorliegen, so zum Beispiel als Faden, Faser, Garn, Flocke, Gewebe, Gestrick,
Gewirk, Teppich oder Vlies. Die Auftragsmenge an erfindungsgemäßer Verbindung wird so gewählt, daß
auf dem Textilmaterial 0,02 bis 1 Gew.-% Fluor, vorzugsweise 0,04 bis 0,4 Gew.-% Fluor, vorhanden sind,
berechnet aus der Menge an Fluor in der erfindungsgemäßen Verbindung; Gewichtsprozentage bezogen auf
55 das behandelte Textilmaterial. Die Art des Leders und des Pelzes ist nicht kritisch. Das Leder kann
beispielsweise ein Rind-, Ziegen-, Schaf- oder ein Schweineleder und dergleichen sein. Der Pelz kann
beispielsweise Schafvelour, Nerz, Waschbär oder ein ähnliche Edelpelzart sein.

Die Auftragsmenge an erfindungsgemäßer Verbindung wird so gewählt, daß auf dem Leder oder Pelz 0,05 bis 1,5 Gew.-% Fluor, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-% Fluor, vorhanden sind, berechnet aus der Menge an Fluor in der erfindungsgemäßen Verbindung; Gewichtsprozente bezogen auf das behandelte Material (Leder oder Pelz).

Es wurde gefunden, daß die genannten Wirkungen der neuen Perfluoralkyl- und Epichlorhydrin-Gruppen enthaltenden Urethane der obengenannten Formel I vor allem dann erreicht werden, wenn si in Form einer bestimmten wäßrigen Dispersion eingesetzt werden.

65 Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen bestehen im wesentlichen aus

EP 0 213 580 B1

A) 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, Gewichtsprozente bezogen auf die wäßrige Dispersion, von mindestens einer Verbindung der Formel I als Wirkstoff,

B) 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-%, Gewichtsprozente bezogen auf die Menge an Wirkstoff, von mindestens einem kationischen oder betainischen Emulgator, der mindestens einen Perfluoralkyl-Rest enthält,

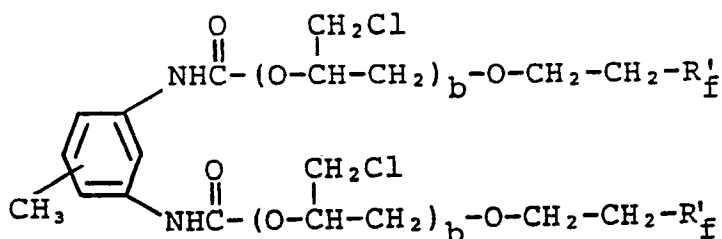
C) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 14 Gewichtsprozent, Gewichtsprozente bezogen auf die Menge an Wirkstoff, von mindestens einem nicht-ionischen Emulgator,

D) 50 bis 120 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 110 Gew.-%, Gewichtsprozente bezogen auf die Menge an Wirkstoff, von mindestens einem wasserunlöslichen Carbonsäure- oder Dicarbonsäureester mit 5 bis 16 C-Atomen, vorzugsweise 6 bis 14 C-Atomen, der bei 20°C flüssig ist und bei Normaldruck einen Siedepunkt von mindestens 100°C hat,

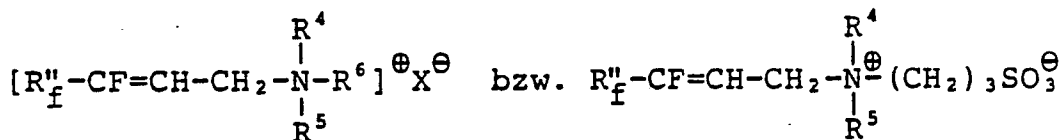
E) 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%, Gewichtsprozente bezogen auf die Menge an Wirkstoff, von mindestens einem wasserlöslichen Alkandiol oder Polyalkandiol mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei das Alkandiol und das Polyalkandiol mit 1 oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen verethert sein können, und

F) soviel Wasser oder von einer Wasser-in-Öl-Emulsion mit mindestens 50 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Emulsion, daß 100 Gew.-% wäßrige Dispersion vorliegen.

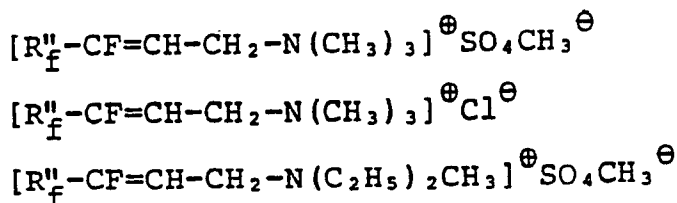
Als Komponente A) werden vorzugsweise solche Verbindungen der Formel I eingesetzt, die sich ergeben, wenn a eine Zahl von 7 bis 15 und b eine Zahl von 1 bis 3 ist. Die nachstehenden Verbindungen, in denen der Perfluoralkyl Rest R'_F [der dem Rest $CF_3-(CF_2)_a$ der Formel I entspricht] C_8F_{17} bis $C_{16}F_{33}$ ist, und zwar in Form der Einzelverbindung oder in Form der technischen Gemische, und b 1,2 bis 2,4 ist, sind besonders bevorzugt

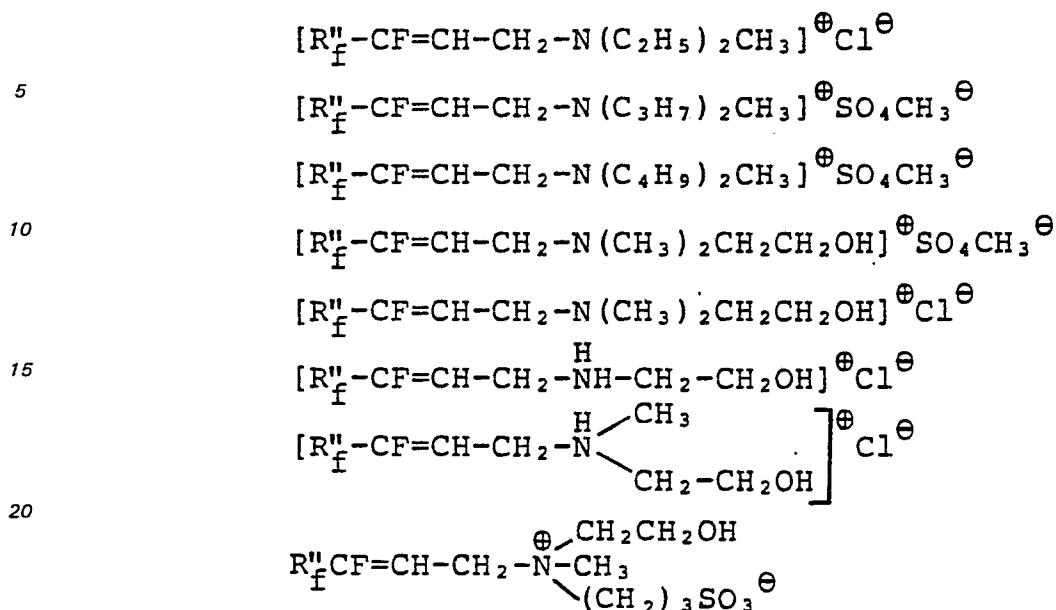


Als Komponente B) werden vorzugsweise kationische und betainische Emulgatoren der Formel



eingesetzt, in der R'_F ein Perfluoralkylrest mit 5 bis 13 C-Atomen ist, der eine endständige CF_2H -Gruppe enthalten kann, vorzugsweise C_5F_{11} , C_7F_{15} , C_9F_{19} , $C_{11}F_{23}$ und $C_{13}F_{27}$, R^4 , R^5 und R^6 , die gleich oder verschieden sein können, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, die mit Hydroxyl substituiert sein kann, und X ein einwertiges Anion ist, vorzugsweise Chlorid, Bromid, Sulfat oder Alkylsulfat mit 1 bis 2 C-Atomen. Die nachstehend angeführten Verbindungen, in denen R'_F C_5F_{11} , C_7F_{15} , C_9F_{19} , $C_{11}F_{23}$ oder $C_{13}F_{27}$ ist, stellen besonders bevorzugte kationische Emulgatoren dar:





25 Diese Emulgatoren können als solche oder in einem Lösungsmittel gelöst eingesetzt werden; als Lösungsmittel werden vorzugsweise niedere Alkanole wie Methanol, Ethanol, Propanol und/oder Isopropanol, gegebenenfalls gemeinsam mit Wasser, verwendet. Die kationischen Emulgatoren sind bevorzugt.

Als Komponente C) werden vorzugsweise nicht-ionische Emulgatoren von Typ
30 Polyoxethylensorbitanmonooleat oder Polyoxethylensorbitanmonostearat mit 10 bis 30 Ethylenoxid-Einheiten eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Polyoxethylensorbitanmonooleate mit 10 bis 30 Ethylenoxid-Einheiten, beispielsweise Polyoxethylensorbitanmonooleat mit 20 Ethylenoxid-Einheiten, das unter dem Handelsnamen Tween 80 bekannt ist.

Als Komponente D) werden vorzugsweise Essigsäurebutylester, Propionsäureamylester, Buttersäuremethylester, Glykol-bisacetat, Propandiol-bisacetat, Bernsteinsäurediethylester, Adipinsäuredimethylester, Adipinsäuredibutylester, einzeln oder in Mischung untereinander, eingesetzt. Besonders
35 bevorzugt ist ein Gemisch aus einem Monocarbonsäureester, vorzugsweise Butylacetat, und einem Dicarbonsäureester, vorzugsweise Adipinsäuredibutylester; das Verhältnis von Monocarbonsäureester zu Dicarbonsäureester beträgt 1:1 bis 1:5, vorzugsweise 1:2.

Als Komponente E) werden vorzugsweise Monoethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, die entsprechenden Propylenglykole, die (C₁—C₄) Monoalkyl- oder Dialkylether dieser Ethylen- und Propylenglykole eingesetzt, wobei Diethylenglykoldimethylether und Dipropylenglykolmonomethylether besonders bevorzugt sind.

Die Verbindungen entsprechend dem Komponente B) bis E) sind im Handel erhältlich. Sie können auch
45 in Form ihrer technischen Gemische eingesetzt werden, die in der Regel mehrere Verbindungen der genannten Art enthalten (Homologengemische).

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen können neben den Komponenten A) bis F) auch noch weitere zweckmäßige Komponenten enthalten. So kann die Dispersion ein in Wasser unlösliches oder schwer lösliches, aliphatisches Keton mit einem Siedepunkt von über 100°C enthalten; Beispiele dafür sind
50 aliphatische Ketone mit 5 bis 8 C-Atomen wie Diethylketon, Methylpropylketon, Methylisobutylketon und ähnliche. Diese Ketone werden in einer Menge von vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, Gewichtsprozent bezogen auf die wäßrige Dispersion, eingesetzt und können einen entsprechenden Teil der Komponente D) ersetzen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen erfolgt durch Zusammenmischen der
55 einzelnen Komponenten. Dabei wird vorzugsweise so vergegangen, daß die Komponenten A), B), C), D) und E) in Wasser (Komponente F) unter Zufuhr einer relativ großen Energiemenge dispergiert werden. Die Mengenverhältnisse für die Komponenten werden dabei so gewählt, daß nach der Dispergierung die angegebene Zusammensetzung für die Dispersion erreicht wird. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, daß die Komponente A) (das ist die erfindungsgemäße Verbindung, der Wirkstoff) zumindest in einem Teil der
60 zur Anwendung kommenden Menge an Komponente D) und E) vordispersiert und in dieser Form eingesetzt wird. Es hat sich ferner als vorteilhaft erwiesen, die Herstellung der wäßrigen Dispersion in zwei Teilschritte aufzuteilen und zuerst eine Vordispersierung und anschließend eine Feindispersierung vorzunehmen. Die Vordispersierung wird zweckmäßigerweise durch Anwendung hoher Scherkräfte vorgenommen, wie sie bei Verwendung eines schnell laufenden Rührers, beispielsweise eines Rührers
65 (Dispergiermaschine) von Typ Ultraturrax vorliegen, und die dabei erhaltene Vordispersion

EP 0 213 580 B1

(Rohdispersion) wird anschließend zweckmäßigerweise einer Ultraschallbehandlung oder einer Behandlung in einem Hochdruckhomogenisator unterzogen. Nach Beendigung dieser Behandlung liegt die Teilchengröße in der Dispersion zu über 80%, vorzugsweise zu über 95%, bei oder unter 1 µm (Feindispersion).

- 5 Gegenstand der Erfindung ist schließlich die Verwendung der beschriebenen wäßrigen Dispersionen. Sie werden erfindungsgemäß zur Behandlung von Textilien, Leder und Pelz und von unlackiertem Holz (vorzugsweise unlackierten Möbeln) eingesetzt. Sie verleihen diesen Artikeln insb. Textilien, Leder und Pelz, hervorragende Hydrophob- und Oleophobausrüstung. Bei der Anwendung auf Textilien können die wäßrigen Dispersionen in der Form eingesetzt werden, in der sie bei der Herstellung anfallen.
- 10 Normalerweise wird man sie jedoch mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 5 Gew.-% (Gewichtsprozente bezogen auf die wäßrige Dispersion), einstellen und in dieser verdünnten Form einsetzen.

- Zur Ausrüstung vorbroschierter Leder und Pelze können die wäßrigen Dispersionen im Falle der Badanwendung direkt und ohne weitere Vorverdünnung in der Form eingesetzt werden, in der sie bei der
- 15 Herstellung anfallen. Für die Ausrüstung trockener Leder und Pelze nach dem Spritzauftragsverfahren wird man sie jedoch normalerweise vorab mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-% (Gewichtsprozente bezogen auf die wäßrige Dispersion), einstellen und in dieser verdünnten Form einsetzen.

- Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen erfüllen alle Forderungen der Praxis und zeigen
- 20 insbesondere eine ausgezeichnete Langzeit-Stabilität bei Temperaturen von -20 bis +40°C. Sie gefrieren zwar bei Minustemperaturen, die Dispersion bleibt aber nach dem Auftauen erhalten. Neben der hervorragenden Oleophobierung und Hydrophobierung wird eine generelle Schmutzabweisung und auch eine Leitfähigkeitsverbesserung erreicht. Die beschriebenen wäßrigen Dispersionen können sowohl allein für die in Rede stehenden Ausrüstungen eingesetzt werden, als auch in Kombination mit
- 25 beispielsweise üblichen Spinnpräparationen bzw. Lederfettungsmitteln oder anderen Ausrüstungsmitteln wie Antistatika, optischen Aufhellern, Textilharzen auf der Basis Glyoxal oder dessen Derivaten, Weichmachern und Dispersionen von Polyvinylalkohol und Ethylen-Vinylacetat-Polymeren, mineralischen und synthetischen Gerbstoffen und Harz- und Polymergerbstoffen.

- Bezüglich der Art und Form des zur Behandlung eingesetzten Textilmaterials gilt das Obengesagte.
- 30 Das Textilmaterial kann also natürlicher oder synthetischer Natur sein. Die wäßrigen Dispersionen eignen sich besonders vorteilhaft bei einem Textilmaterial aus Polyamid, Polyester und/oder Polyacrylnitril, insbesondere aus Polyamid. Das Textilmaterial kann in beliebiger Form vorliegen; in der Regel wird es sich um Fäden, Fasern, Gewebe oder Teppiche handeln. Die Behandlung von Textilmaterial mit den erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen wird nach üblichen Methoden durchgeführt, so zum
- 35 Beispiel durch Sprühen, Tauchen, Pflatschen, Foulardieren und dergleichen. Die Auftragsmenge wird so gewählt, daß die Menge an Fluor des Wirkstoffs (erfindungsgemäße Verbindung) auf dem Textilmaterial 0,02 bis 1 Gew.-% beträgt, vorzugsweise 0,04 bis 0,4 Gew.-%, Gewichtsprozente bezogen auf das behandelte Textilmaterial. Nach dem Aufbringen auf das zu behandelnde Textilmaterial erfolgt eine Trocknung bei Temperaturen bis ca. 120°C, zum Beispiel bei 100 bis 120°C, und anschließend wird eine
- 40 Wärmebehandlung bei Temperaturen von ca. 130 bis 190°C, vorzugsweise 140 bis 180°C, durchgeführt, die normalerweise etwa 30 Sekunden bis etwa 4 Minuten dauert (sofern Trocknung und Wärmebehandlung im Rahmen der Herstellung des Textilmaterials nicht ohnehin vorgenommen werden).

- Bezüglich der Art und Herkunft der auszurüstenden Leder und Pelze gibt es, wie oben bereits erwähnt wurde, keine Beschränkungen. Sie sollten vor der Behandlung mit der wäßrigen Dispersion nach
- 45 Möglichkeit jedoch nicht mit stark wasserabstoßenden Mitteln, wie zum Beispiel einer Polyurethanzurichtung abgedeckt sein, um eine sichere und gleichmäßige Penetration zu erzielen.

- Die Behandlung der Leder und Pelze mit den erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen wird nach den üblichen Methoden durchgeführt, so zum Beispiel im Bad, durch Tauchen, Aufbürsten oder Spritzauftrag. Die Auftragsmenge wird so gewählt, daß die angebotene Menge an Fluor des Wirkstoffs
- 50 (erfindungsgemäße Verbindung) für das Leder und Pelzmaterial 0,05 bis 1,5 Gew.-% beträgt, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, Gewichtsprozente bezogen auf das zu behandelnde Leder- und Pelzmaterial. Nach der Behandlung mit der erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersion kann das Leder- und Pelzmaterial getrocknet und wie üblich fertiggestellt werden. Die Behandlung mit der erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersion beeinträchtigt weder die Farbe noch den Griff den behandelten Leder und Pelze, noch wird das freie Spiel
- 55 der Wolle und Haare von Pelzen durch Verklebung derselben beeinträchtigt.

Die Erfindung wird nun an Beispielen noch näher erläutert.

Erfindungsgemäße Verbindungen

1. Herstellung der Perfluoralkylethanol-Epichlorhydrin-Addukte

60

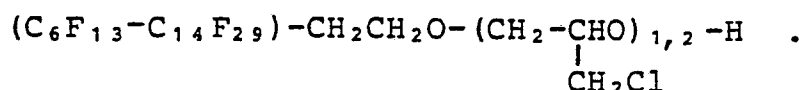
Beispiel 1

- In einem 2-l-Kolben mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Tropftrichter und Heizbad wurden 1,5 kg (2,78 mol) von einem im Handel erhältlichen Perfluoralkylethanol-Gemisch (Perfluoralkyl = C₆H₁₃ bis C₁₄F₂₉; OH-Zahl = 104), 450 ml 1,2,2-Trifluortrichlorethan (CFCl₂-CF₂Cl; K_p = 48°C) als Lösungsmittel und
- 65 15 g Bortrifluorid-diethyletherat als Katalysator (das sind 1 Gew.-% Katalysator, bezogen auf

EP 0 213 580 B1

Perfluoralkylethanol) vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden bei 50°C (unter Kühlung) 309 g (3,34 mol) Epichlorhydrin zugetropft, worauf 2 h lang bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels nachgerührt wurde. Nun wurde der Kolbeninhalt zur Entfernung des Katalysators mit 1 l einer 4 gew.-%igen wäßrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, anschließend zweimal mit Wasser nachgewaschen und zur Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum (Wasserstrahlvakuum) destilliert.

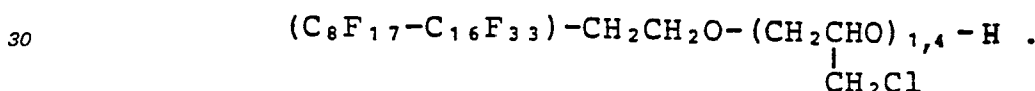
Das erhaltene Perfluoralkylethanol-Epichlorhydrin-Addukt (1,77 kg; Ausbeute: 97,6 Gew.-% der Theorie) war ein festes (wachsartiges), gelb gefärbtes Produkt (OH-Zahl 85,9); seine Bruttozusammensetzung entspricht der Formel (Molverhältnis von Perfluoralkylethanol zu Epichlorhydrin = 1:1,2):



15

Beispiel 2

In einem 250 ml-Kolben mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Tropftrichter und Heizbad wurden 150 g (0,28 mol) im Handel erhältliches Perfluoralkylethanol-Gemisch (Perfluoralkyl = C₈F₁₇ bis C₁₆F₃₃; OH-Zahl = 105,4), durch Erhitzen auf 70°C geschmolzen und mit 1,3 g Bortrifluorid-diethyletherat als Katalysator versetzt, worauf bei einer Temperatur von 70 bis 90°C 36,5 g (0,40 mol) Epichlorhydrin zudosiert wurden. Danach wurde 3 h lang bei 75°C nachreagiert. Der Kolbeninhalt wurde nun zur Neutralisation des Katalysators mit 0,9 g Triethylamin versetzt und anschließend zur Entfernung flüchtiger Anteile bei 75°C und 15 mbar andestilliert. Es wurde ein festes (wachsartiges), gelb gefärbtes Produkt (186,8 g; Ausbeute: 99,4 Gew.-% der Theorie; OH-Zahl = 79,7) erhalten. Seine Bruttozusammensetzung entspricht der Formel (Molverhältnis von Perfluoralkylethanol zu Epichlorhydrin = 1:1,4):



30

Beispiele 3 bis 6

Es wurde jeweils analog Beispiel 2 vorgegangen, wobei das Perfluoralkylethanol und das Epichlorhydrin in den nachstehend zusammengefaßten Molverhältnissen eingesetzt wurden. Die Zusammenfassung enthält auch die Ausbeute und die OH-Zahl der erhaltenen Perfluoralkylethanol-Epichlorhydrin-Addukte.

40

	Molverhältnis von Perfluor- alkylethanol zu Epichlorhy- drin	Ausbeute (Gew.-%)	OH-Zahl
45 Beispiel 3	1 : 1,6	99,0	78,1
Beispiel 4	1 : 1,8	99,1	76,3
Beispiel 5	1 : 2,0	98,7	75,4
50 Beispiel 6	1 : 2,4	99,2	72,2

Die Bruttozusammensetzung der nach den Beispielen 3 bis 6 erhaltenen Verbindungen entspricht der Formel der Verbindung des Beispiels 2 mit der Ausnahme, daß anstelle des Index 1,4 die Indices 1,6, 1,8, 2,0 bzw. 2,4 stehen.

2. Herstellung der erfindungsgemäßen Diurethan-Verbindungen

60

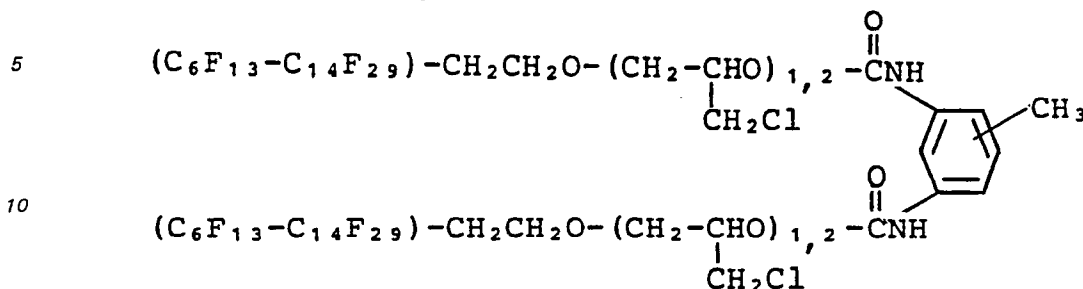
Beispiel 7

In einem 1 l-Kolben mit Rührer, Kühler mit Trockenrohr, Thermometer und Heizbad wurden 548,5 g (0,84 mol) Perfluoralkylethanol-Epichlorhydrin-Addukt von Beispiel 1 bei 80°C geschmolzen vorgelegt. Dazu wurden 73,1 g (0,42 mol) Toluylendiisocyanat, und zwar ein Gemisch aus 80 Gew.-% 2,4-Toluylendiisocyanat und 20 Gew.-% 2,6-Toluylendiisocyanat (Handelsprodukt), zugetropft, worauf 5 h lang bei 110°C nachgerührt wurde. Die erhaltene Diurethanverbindung (614 g; Ausbeute: 98,8 Gew.-% der

65

EP 0 213 580 B1

Theorie) stellte ein festes (wachsartiges), gelb gefärbtes Produkt dar, mit einem Fluorgehalt von 51,4 Gew.-%. Seine Bruttozusammensetzung entspricht der Formel



Beispiele 8 bis 12

15 Es wurde jeweils analog Beispiel 7 vorgegangen, wobei die Perfluoralkylethanol-Epichlorhydrin-Addukte der Beispiele 2 bis 6 mit Toluylendiisocyanat im Molverhältnis von 2:1 umgesetzt wurden. Nachstehend sind die jeweilige Ausbeute und der Fluorgehalt der erhaltenen Verbindungen zusammengefaßt:

20	Perfluoralkylethan- ol-Epichlorhydrin- Addukt aus Beispiel		Ausbeute (Gew.-%)	Fluorgehalt (Gew.-%)
25	Beispiel 8	2	97,3	50,3
	Beispiel 9	3	98,5	49,3
	Beispiel 10	4	99,1	48,1
30	Beispiel 11	5	97,7	47,0
	Beispiel 12	6	99,6	46,0

Die Bruttozusammensetzung der nach den Beispielen 8 bis 12 erhaltenen erfindungsgemäßen Verbindungen entspricht der Formel der Verbindung des Beispiels 7 mit der Ausnahme, daß anstelle des Restes $C_6F_{13}-C_{14}F_{29}$ der Rest $C_8F_{17}-C_{16}F_{33}$ steht und anstelle des Index 1,2 die Indices 1,4, 1,6, 1,8, 2,0 bzw. 2,4 stehen.

Erfindungsgemäße wässrige Dispersionen

40

Beispiel 13

Es wurden 10 kg erfindungsgemäße wäßrige Dispersion durch Zusammenmischen der nachstehend angegebenen Komponenten A) bis F) bereitet:

A) 1.74 kg erfindungsgemäße Verbindung (Wirksubstanz) nach Beispiel 10,

45 B) 0,10 kg kationischer Emulgator (in 0,14 kg Isopropanol und 0,02 kg Wasser als Lösungsmittel) der nachstehenden Formel



50 C) 0,20 kg Polyoxethylensorbitanmonooleat mit 20 Oxethylen-Einheiten (Handelsprodukt Tween 80)
als nicht-ionischem Emulgator,

D) 1,50 kg aus Adipinsäuredibutylester (1,0 kg) und Butylacetat (0,5 kg),

E) 0,50 kg Diethylenglykoldimethylether, und

F) 5,80 kg Wasser.

55 Die Summe aus A) bis F) plus Lösungsmittel für die Komponente B) ist 10,000 kg.

Bezieht man die Menge an Wirksubstanz und die Menge an Wasser auf die Wäßrige Dispersion und die Menge der Komponenten B) bis E) jeweils auf die Wirksubstanz, so ergeben sich die nachstehend angeführten Gewichtsprozent für die Komponenten A) bis F):

A) 17.4 Gew.-%

60 B) 5,7 Gew.-%

C) 11,5 Gew.-%

D) 86,2 Gew.-%

E) 28,7 Gew.-%

F) 58,0 Gew.-%.

Die Bereitung der erfindungsgemäßen Dispersion wurde im einzelnen wie folgt durchgeführt:

EP 0 213 580 B1

In einem 20 l-Stutzen wurden 5,8 kg Wasser (Komponente F) und 0,25 kg einer 40 gew.-%igen Lösung des kationischen Emulgators (Komponente B) in 90 gew.-%igem wäßrigen Isopropanol verrührt (damit wurden also 0,1 kg kationischer Emulgator und 0,16 kg Lösungsmittel aus 0,14 kg Propanol und 0,02 kg Wasser eingebracht). In diese Mischung mit Raumtemperatur wurde unter der starken Scherwirkung einer Dispergiermaschine vom Typ Ultraturrax eine 80°C heiße Lösung von 1,74 kg Wirksubstanz (Komponente A) in 0,2 kg Polyoxethylensorbitanmonooleat mit 20 Oxyethylen-Einheiten (Komponente C), 1,0 kg Adipinsäuredibutylester und 0,5 kg Butylacetat (Komponente D) und 0,5 kg Diethylenglykoldimethylether (Komponente E) eingerührt, wobei die Temperatur in der Vorlage aus 35°C anstieg. Die grobe Dispersion wurde ca. 30 min dem Ultraturrax weiterbehandelt, wobei die Temperatur auf 40 bis 45°C anstieg. Hierbei entstand bereits eine äußerlich ansprechende Emulsion, die aber in dieser Form noch nicht lagerbeständig ist, sondern sich bald absetzen würde. Die erhaltene Rohdispersion wurde nun einer abschließenden Feindispergierung unterworfen, und zwar durch Beschallung mittels einer Ultraschallmaschine (z.B. vom Typ Sonifier der Fa. Branson), bis mindestens 90% der Teilchen eine mittlere Größe von 1 µm erreicht oder unterschritten hatten. Um den besten Wirkungsgrad der Ultraschallmaschine und eine optimale Beschallung zu erreichen, pumpt man am besten die Rohdispersion durch die auf 40°C temperierte Schallkammer (die Temperierung der Schallkammer wird mit Hilfe eines durch einen Thermostaten regulierten Wasserbades erreicht), bis die erforderliche Feinverteilung vorliegt, wozu gegebenenfalls noch ein zweiter und dritter Durchgang erforderlich ist; Durchlaufgeschwindigkeit 10 l/h.

Man erhält 10 kg einer sehr feinen milchig opaken Dispersion mit einem Gehalt an wirksamen Fluor von 8 Gew.-% (berechnet aus der Menge an Wirksubstanz in der Dispersion), die auch bei -20°C und +40°C noch einwandfrei lagerstabil ist.

Beispiel 14

Es wurde wie in Beispiel 13 vorgegangen, wobei als Komponente A) 1,51 kg erfindungsgemäße Verbindung (Wirksubstanz) nach Beispiel 7 eingesetzt wurden.

Es wurde wie in Beispiel 13 auf 10 kg wäßrige Dispersion unter Anwendung einer entsprechenden Menge Wassers eingestellt. Es lag eine schöne, stabile Dispersion mit einem Gehalt an wirksamem Fluor von 8 Gew.-% vor.

Die Dispersion bestand demnach aus A) 1,51 kg; B) 1,10 kg mit insgesamt 0,16 kg Lösungsmittel; C) 0,20 kg; D) 1,50 kg; E) 0,50 kg; und F) 6,03 kg.

Bezieht man die Menge an Wirksubstanz und die Menge an Wasser auf die wäßrige Dispersion und die Menge der Komponenten B) bis E) jeweils auf die Wirksubstanz, so ergeben sich die nachstehend angeführten Gewichtsprozent für die Komponenten A) bis F):

- A) 15,1 Gew.-%
- B) 6,6 Gew.-%
- C) 13,2 Gew.-%
- D) 100,0 Gew.-%
- E) 33,1 Gew.-%
- F) 60,3 Gew.-%.

Beispiel 15

Es wurde wie in Beispiel 13 vorgegangen, wobei als Komponente A) 1,76 kg erfindungsgemäße Verbindung (Wirksubstanz) nach Beispiel 11 eingesetzt wurden.

Es wurde wie in Beispiel 13 auf 10 kg wäßrige Dispersion unter Anwendung einer entsprechenden Menge Wassers eingestellt. Es lag eine schöne, stabile Dispersion mit einem Gehalt an wirksamem Fluor von 8 Gew.-% vor.

Aufgrund des geringen Unterschiedes zwischen 1,74 kg an Komponente A) in Beispiel 13 und den 1,76 kg in diesem Beispiel sind die Mengen der Komponenten A) bis F) in Gewichtsprozenten, bezogen auf Wirksubstanz bzw. auf die wäßrige Dispersion, nahezu gleich den entsprechenden Mengen in Beispiel 13.

Beispiel 16

Es wurde in Beispiel 13 vorgegangen, wobei als Komponente A) 1,77 kg erfindungsgemäße Verbindung (Wirksubstanz) nach Beispiel 12 eingesetzt wurden.

Es wurden wie in Beispiel 13 10 kg einer schönen, stabilen wäßrigen Dispersion erhalten, die einen Gehalt an wirksamem Fluor von 8 Gew.-% hatte.

Bezüglich der Mengen der Komponenten A) bis F) in Gewichtsprozenten, bezogen auf Wirksubstanz bzw. auf wäßrige Dispersion, gilt auch bei diesem Beispiel das am Schluß von Beispiel 15 Gesagte.

Anwendungsbeispiele bei Textilien

Beispiele 17 bis 20

Es wurden die erfindungsgemäßen Verbindungen der Beispiele 8 bis 11 getestet. Die Verbindungen wurden auf eine Gewebe aus Polyamid-6-Filamenten mit Hilfe eines Foulards und mit einer Flottenaufnahme von 30 bis 40 Gew.-% aufgebraucht. Die Menge an erfindungsgemäßer Verbindung (Wirksubstanz) in der Flotte wurde jeweils so gewählt, daß jedesmal ca. 0,05 Gew.-% Auflage an Fluor

EP 0 213 580 B1

(wirksamen Fluor) auf dem Gewebe nach der Kondensation vorlag (Gewichtsprozente bezogen auf das Gewicht des Gewebes). Die Flotte bestand aus ca. 1,2 g erfindungsgemäßer Verbindung in 250 ml Aceton (acetonische Flotte). Die Aceton-feuchten Gewebe wurden zunächst luftgetrocknet und dann 1 Minute lang bei 160°C kondensiert (fixiert).

- 5 An den so erhaltenen Geweben wurden die Ölabweisungswerte nach AATCC-Prüfnorm 118—1978 bestimmt, und zwar nach der Kondensation und nach 3 h Behandlung mit einer alkalischen Kochwäsche bestehend aus 1 l Wasser, 1 g Trinatriumphosphat und 2 g eines Fettsäurepolyglykolesters, der durch Oxethylierung von Butandiol-1,4 mit 15 mol Ethylenoxid und anschließender Veresterung des Oxethylates mit 1 mol Ölsäure erhalten worden ist. Ferner wurde die Fluor-Auflage (F-Auflage in Gew.-%, bezogen auf
10 das Gewicht des Gewebes) nach der Kondensation und nach der alkalischen Kochwäsche bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt:

15	Verbind- dung von den Bei- spielen	Ölabwei- sung nach der Konden- sation	Ölabwei- sung nach der Koch- wäsche	F-Auflage nach der Konden- sation (Gew.-%)	F-Auflage nach der Kochwäsche (Gew.-%)	F-Retention (Gew.-%)
20	8	4 - 5	4	0,056	0,028	50
	9	4 - 5	4	0,055	0,031	56
25	10	5	5	0,060	0,027	45
	11	5	3 - 4	0,060	0,023	39

30

Beispiele 21 bis 24

- Es wurden die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen der Beispiele 13 bis 16 getestet. Die Dispersionen wurden mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 2 bis 4 Gew.-% verdünnt. Die verdünnten Dispersionen (Flotten) wurden auf ein Gewebe aus Polyamid-6-Filamenten mit Hilfe eines Foulards und mit
35 einer Flottenaufnahme von 30 bis 40 Gew.-% aufgebracht, so daß jedesmal ca. 0,05 Gew.-% Auflage an Fluor (wirksamen Fluor) auf dem Gewebe nach der Kondensation vorlag (Gewichtsprozente bezogen auf das Gewicht des Gewebes). Die Flotten-feuchten Gewebe wurden zunächst bei Temperaturen bis 120°C getrocknet und dann 3 Minuten lang bei 200°C kondensiert.

- 40 An den so erhaltenen Geweben wurden die Ölabweisungswerte nach der AATCC-Prüfnorm 118—1978 bestimmt, und zwar nach Kondensation und nach 3 h Behandlung mit der obengenannten alkalischen Kochwäsche. Ferner wurde die Fluor-Auflage (F-Auflage in Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Gewebes) nach der Kondensation und nach der alkalischen Kochwäsche bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt:

45	Wäßrige Dis- persion von den Beispie- len	Ölabwei- sung nach der Kon- densation	Ölabwei- sung nach der Koch- wäsche	F-Auflage nach der Konden- sation (Gew.-%)	F-Auflage nach der Kochwäsche (Gew.-%)	F-Retention (Gew.-%)
50	13	5	5	0,051	0,025	49
55	14	5	3	0,049	0,021	43
	15	5	3	0,048	0,020	42
	16	5	5	0,050	0,023	46

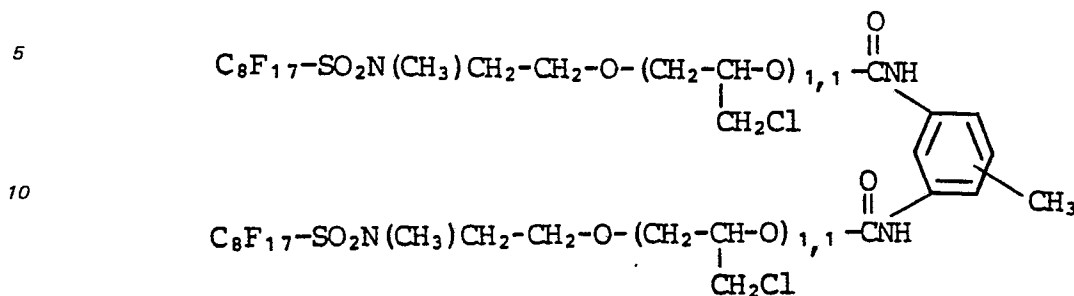
60

Vergleichsbeispiel

- In den eingangs genannten US-Patentschriften werden solche Perfluoralkyl- und Epichlorhydrin-Gruppen enthaltende Urethane besonders empfohlen, die im Gegensatz zu den erfindungsgemäßen
65 Urethanen eine —SO₂NR-Gruppe enthalten (vgl. die Beispiele der US-Patentschriften).

EP 0 213 580 B1

In diesem Vergleichsbeispiel wurde die nachstehende, im Beispiel 4 der US-Patentschriften beschriebene Verbindung getestet:



15 Es wurde wie in den Beispielen 17 bis 20 vorgegangen. An dem nach der Behandlung mit der acetonischen Flotte und Kondensation bei 160°C erhaltenen Gewebe wurden, ebenso wie in den Beispielen 17 bis 20, die Ölabweisungswerte nach der Kondensation und nach 3 h Behandlung mit der alkalischen Kochwäsche bestimmt. Ferner wurde die Fluorauflage (F-Auflage in Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Gewebes) nach der Kondensation und nach der alkalischen Kochwäsche bestimmt. Die Ergebnisse sind

20 nachstehend zusammengefaßt:

Ölabweisung nach der Kondensation	Ölabweisung nach der Kochwäsche	F-Auflage nach der Kondensation (Gew.-%)	F-Auflage nach der Kochwäsche (Gew.-%)	F-Retention (Gew.-%)
5	1	0,092	0,065	71

30 Wie die Ergebnisse zeigen, werden mit den erfindungsgemäßen Verbindungen wesentlich höhere Ölabweisungswerte nach der Kochwäsche erreicht, das heißt, die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen unter anderem auch die besonders wichtige Eigenschaft, den überaus starken Beanspruchungen bei der Kochwäsche standzuhalten.

Anwendungsbeispiele bei Leder und Pelzen

Beispiele 25 bis 28

Es wurden die erfindungsgemäßen Verbindungen der Beispiele 8 bis 11 getestet. Die Verbindungen wurden mittels Spritzauftrag auf nicht zugerichtetes Leder aufgebracht. Die aufgebrachte Menge an erfindungsgemäßer Verbindung (Wirksubstanz) wurde jeweils so gewählt, daß ca. 0,5 bis 0,6 g Fluor pro m² Lederoberfläche aufgetragen wurde.

Der Auftrag erfolgte jeweils als 0,5 gew.-%ige acetonische Wirksubstanzlösung. Nach Verdunsten des Lösungsmittels und eintägigem Lagern der so behandelten Leder wurde der wasserabweisende Effekt mit Hilfe der Wassertropfenprobe (Messung der Zeit, die vergeht bis zur Absorption eines aufgesetzten Wassertropfens definierter Größe durch das Leder) bestimmt.

35 Während auf nicht behandeltem Leder der aufgesetzte Wassertropfen nach 2 bis 5 Minuten absorbiert wurde, wurden auf dem mit den erfindungsgemäßen Verbindungen der Beispiele 8 bis 11 ausgerüsteten Leder Verweilzeiten der aufgesetzten Wassertropfen bis zur Absorption von mehr als 1 h, in der Regel von 2 bis 3 h beobachtet.

Beispiele 29 bis 32

Es wurden die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen der Beispiele 13 bis 16 getestet.

Die Applikation der Dispersionen auf nicht zugerichtetem Leder erfolgte sowohl nach dem Spritz- als auch nach dem Badverfahren.

Für die Auftragung mittels der Spritztechnik wurden die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen mit Wasser auf Feststoffgehalte von 4 bis 8 Gew.-% verdünnt. Mit der Spritzpistole wurden jeweils ca. 1,6 g Fluor/m² Leder aufgebracht. Nach Trocknen, Millen oder Bürsten wurden die wasserabweisende Wirkung mittels der Wassertropfenprobe und die ölabweisende Wirkung mittels des AATCC-Tests 118 geprüft.

30 Während eine nichtausgerüstete Vergleichsprobe im Wassertropfentest Standzeiten von weniger als 5 Minuten und im AATCC-Test nur den Ölabweisungswert 1 erreichte, erzielten die mit den erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen ausgerüsteten Leder nach der Wassertropfenprobe Standzeiten von mehr als 8 Stunden und Ölabweisungswerte von 5 und größer.

Für die Ausrüstung der Leder im Bad wurden die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen — im üblichen Prozeß der Lederherstellung nach Chromgerbung, Nachgerbung, Färbung und Fettung — dem

EP 0 213 580 B1

Fettungsbad (das eine Flotte von 150 Gew.-% Wasser, bezogen auf Lederfalgewicht, aufwies) unverdünnt in einer Menge von 0,3 Gew.-% Fluor, bezogen auf Lederfalgewicht, zugesetzt.

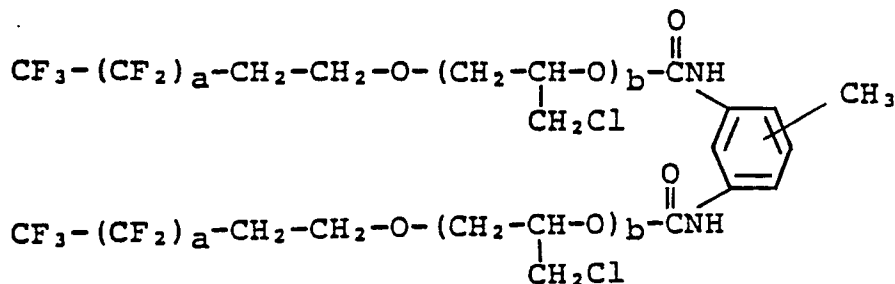
Nach Trocknung und üblicher Fertigstellung der Leder wurden die wasserabweisende Wirkung nach der Wassertropfenprobe und die ölabweisende Wirkung nach dem genannten AATCC-Test geprüft.

Die Wassertropfenprobe der so behandelten Leder ergab Standzeiten bis zur Absorption der aufgesetzten Wassertropfen von mehr als 8 Stunden, und es wurden Ölabweisungswerte von 5 und größer erreicht.

Wie die Ergebnisse der Anwendungsbeispiele zeigen, stellen die erfindungsgemäßen Verbindungen und wäßrigen Dispersionen ausgezeichnete Ausrüstungsmittel für Leder und Pelze dar.

Patentansprüche

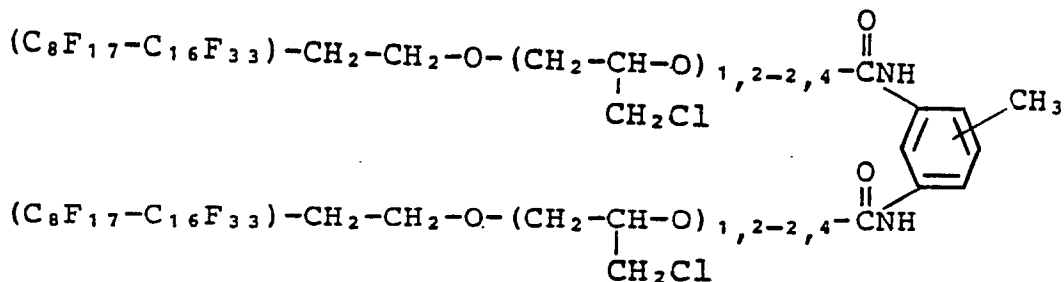
1. Perfluoralkyl- und Epichlorhydrin-Gruppen enthaltende Urethane der nachstehenden Formel I



in der a eine Zahl von 5 bis 17 und b eine Zahl von 1 bis 7 bedeuten.

2. Urethane nach Anspruch 1, wobei a 7 bis 15 und b 1 bis 3 ist.

3. Urethane nach Anspruch 1, entsprechend der nachstehenden Formel



4. Wäßrige Dispersionen bestehend im wesentlichen aus

A) 5 bis 30 Gew.-%, Gewichtsprozent bezogen auf die wäßrige Dispersion, von mindestens einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 als Wirkstoff,

B) 1 bis 10 Gew.-%, Gewichtsprozent bezogen auf die Menge an Wirkstoff, von mindestens einem kationischen oder betainischen Emulgator, der mindestens einen Perfluoralkyl-Rest enthält. C) 0 bis 20 Gew.-%, Gewichtsprozent, Gewichtsprozent bezogen auf die Menge an Wirkstoff, von mindestens einem nicht-ionischen Emulgator,

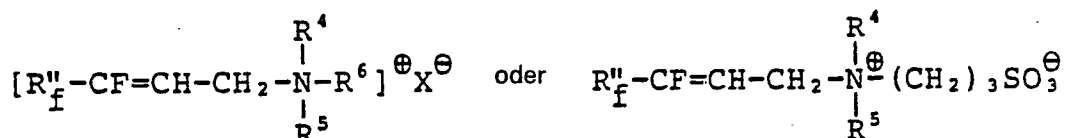
C) 0 bis 20 Gew.-%, Gewichtsprozent bezogen auf die Menge an Wirkstoff, von mindestens einem nichtionischen Emulgator,

D) 50 bis 120 Gew.-%, Gewichtsprozent bezogen auf die Menge an Wirkstoff, von mindestens einem wasserunlöslichen Carbonsäure- und/oder Dicarbonsäureester mit 5 bis 16 C-Atomen, der bei 20°C flüssig ist und bei Normaldruck einen Siedepunkt von mindestens 100°C hat,

E) 15 bis 60 Gew.-%, Gewichtsprozent bezogen auf die Menge an Wirkstoff, von mindestens einem wasserlöslichen Alkandiol oder Polyalkandiol mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei das Alkandiol und das Polyalkandiol mit 1 oder 2 Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen verethert sein können, und

F) soviel Wasser oder von einer Wasser-in-Öl-Emulsion mit mindestens 50 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Emulsion, daß 100 Gew.-% wäßrige Dispersion vorliegen.

5. Wäßrige Dispersionen nach Anspruch 4, wobei die Komponente A) eine Verbindung gemäß Anspruch 2 ist; die Komponente B) ein Emulgator der nachstehenden Formeln ist,



EP 0 213 580 B1

wobei R'_i C_5F_{11} , C_7F_{15} , C_9F_{19} , $C_{11}F_{23}$ oder $C_{13}F_{27}$ ist, R^4 , R^5 und R^6 , die gleich oder verschieden sein können, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, die mit Hydroxyl substituiert sein kann, und X das einwertige Chlorid-, Bromid-, Sulfat- oder das einwertige Alkylsulfat-Anion mit 1 bis 2 C-Atomen ist;

die Komponente C) ein Polyoxethylensorbitanmonooleat oder ein Polyoxethylensorbitanmonostearat mit 10 bis 30 Ethylenoxid-Einheiten ist;

die Komponente D) eine Carbonsäure- oder Dicarbonsäureester mit 6 bis 14 C-Atomen ist; und

die Komponente E) Monoethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, ein entsprechendes Propylenglykol oder ein (C_1-C_4) Monoalkyl- oder Dialkylether dieser Ethylen- und Propylenglykole ist.

6. Wäßrige Dispersionen nach Anspruch 4, wobei die Komponente A) eine Verbindung gemäß Anspruch 3 ist;

Die Komponente B) ein Emulgator der im Anspruch 5 angegebenen Formeln ist, wobei R'_i und X die im Anspruch 5 genannte Bedeutung haben und R_4 , R_5 und R_6 CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 oder CH_2CH_2OH ist, mit der maßgabe, daß der Substituent CH_2CH_2OH nur einmal vorhanden ist;

die Komponente C) Polyoxethylensorbitanmonooleat mit 10 bis 30 Ethylenoxid-Einheiten ist;

die Komponente D) ein Gemisch aus Butylacetat und Adipinsäuredibutylester im Gewichtsverhältnis von 1:2 ist; und

die Komponente E) Diethylenglykoldimethylether oder Dipropylenglykomonomethylether ist.

7. Wäßrige Dispersionen nach den Ansprüchen 4 bis 6, wobei die Komponenten A) bis E) in der nachstehend angegebenen Menge vorhanden sind:

A) 10 bis 25 Gew.-%

B) 3 bis 7 Gew.-%

C) 5 bis 14 Gew.-%

D) 80 bis 110 Gew.-%

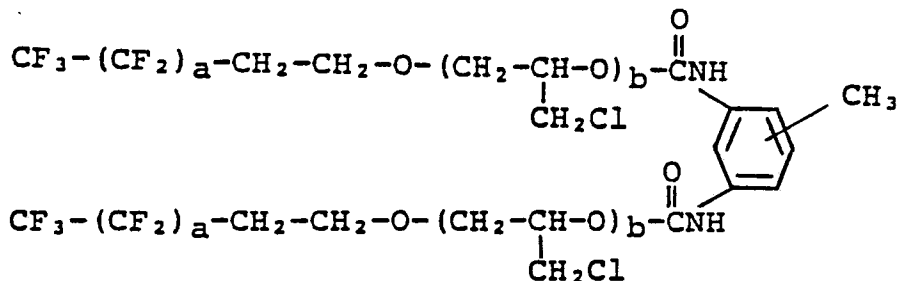
E) 20 bis 40 Gew.-%

8. Verwendung der Verbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 3 zur Oleophob- und Hydrophob-Ausrüstung von Textilien, Leder und Pelzen.

9. Verwendung der wäßrigen Dispersionen nach den Ansprüchen 4 bis 7 zur Oleophob- und Hydrophob-Ausrüstung von Textilien, Leder und Pelzen.

Revendications

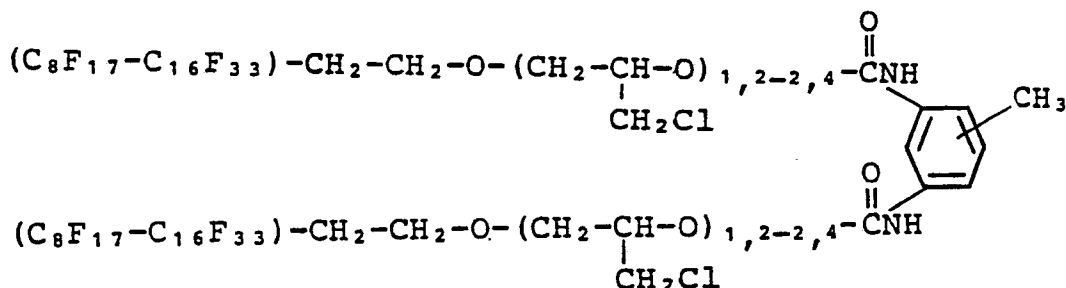
1. Uréthanes à groupes perfluoroalkyliques et d'épichlorhydrine, de formule I ci-dessous



formule dans laquelle a est un nombre de 5 à 17 et b un nombre de 1 à 7.

2. Uréthanes selon la revendication 1 dans lesquels a est un nombre de 7 à 15 et b un nombre de 1 à 3.

3. Uréthanes selon la revendication 1, de formule



4. Dispersions aqueuses qui comprennent essentiellement:

A) de 5 à 30% de leur poids, d'un ou de plusieurs composés de formule I selon la revendication 1 comme matières actives,

B) de 1 à 10%, du poids de matière active, d'un ou de plusieurs émulsionnants cationiques ou bétainiques ayant un ou plusieurs groupes perfluoroalkyles,

C) de 0 à 20%, du poids de matière active, d'un ou de plusieurs émulsionnants non-ioniques,

D) de 50 à 120%, toujours du poids de matière active, d'un ou de plusieurs esters insolubles dans l'eau

EP 0 213 580 B1

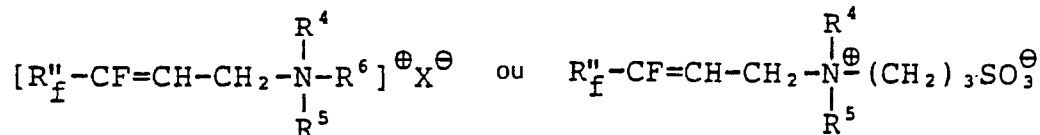
d'acides carboxyliques ou dicarboxyliques en C₅ à C₁₆, de préférence en C₆ à C₁₄, liquides à la température de 20°C et dont le point d'ébullition à la pression normale est d'au moins 100°C,

E) de 15 à 60%, du poids de matière active, d'un ou de plusieurs alcane-diols ou polyalcane-diols hydrosolubles en C₂ à C₂₀ qui peuvent être étherifiés par un ou deux alkyles en C₁ à C₄, et

5 F) de l'eau ou une émulsion eau-dans-huile à 50% en poids d'eau au moins pour compléter le tout à 100%.

5. Dispersions aqueuses de la revendication 4 dans lesquelles le composant A) est un composé de la revendication 2; le composant B) un émulsionnant de formule

10



15

dans laquelle R'_f est le radical C₅F₁₁, C₇F₁₅, C₉F₁₉, C₁₁F₂₃ ou C₁₃F₂₇, R⁴, R⁵, R⁶, qui peuvent être identiques ou différents les uns des autres, sont des alkyles en C₁ à C₄ pouvant avoir des hydroxyles comme substituants, et X désigne l'anion monovalent chlorure, bromure, sulfate ou alkylsulfate en C₁ ou C₂;

20 le composant C) est un monooléate ou un monostéarate de polyoxéthylène-sorbitanne ayant de 10 à 30 motifs d'oxyde éthylène;

le composant D) est un ester d'acide carboxylique ou dicarboxylique en C₆ à C₁₄; et

le composant E) est le monoéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le tétraéthylène-glycol, le pentéthylène-glycol ou bien un propylène-glycol correspondant ou encore un éther monoalkylique ou dialkylque en C₁—C₄ de ces éthylène-glycols ou propylènes-glycols.

25 6. Dispersions aqueuses selon la revendication 4 dans lesquelles le composant A) est un composé de la revendication 3;

le composé B) un émulsionnant de la revendication 5 dans lequel R'_f et X ont les significations données à la revendication 5 et R⁴, R⁵, et R⁶ sont chacun le groupe CH₃, C₂H₅, C₃H₇ ou CH₂CH₂OH, avec la condition

30 qu'il n'y ait qu'un seul substituant CH₂CH₂OH;

le composant C) est un monooléate de polyoxéthylènesorbitanne avec de 10 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène;

le composant D) est un mélange d'acétate de butyle et d'adipate de dibutyle dans le rapport pondéral 1:2; et

35 le composant E) est l'éther diméthylque du diéthylène-glycol ou l'éther monométhylque du dipropylène-glycol.

7. Dispersions aqueuses selon les revendications 4 à 6, qui contiennent les composants A) à E) dans les proportions suivantes:

40 A) de 10 à 25% en poids

B) de 3 à 7% en poids

C) de 5 à 14 en poids

D) de 80 à 110% en poids

E) de 20 à 40 en poids.

8. L'emploi des composés selon les revendications 1 à 3 pour rendre oléophobes et hydrophobes des

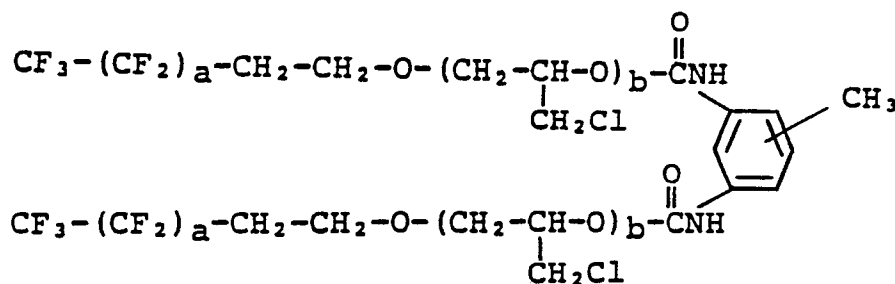
45 matières textiles, cuirs et peaux.

9. L'emploi de dispersions aqueuses selon les revendications 4 à 7 pour rendre oléophobes et hydrophobes des textiles, cuirs et peaux.

50 Claims

1. A urethane containing perfluoroalkyl and epichlorohydrin groups, of formula I below

55

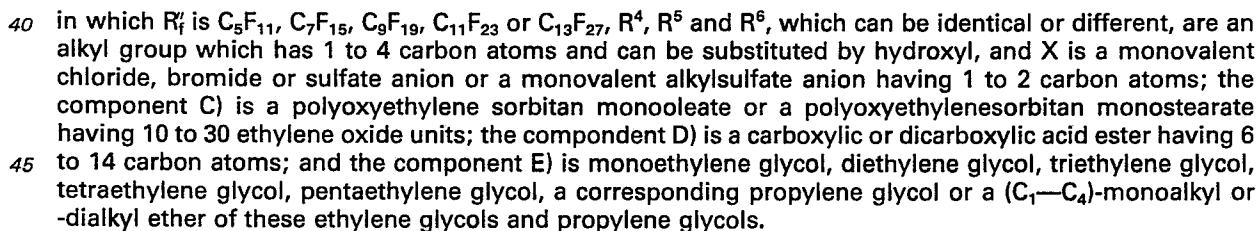
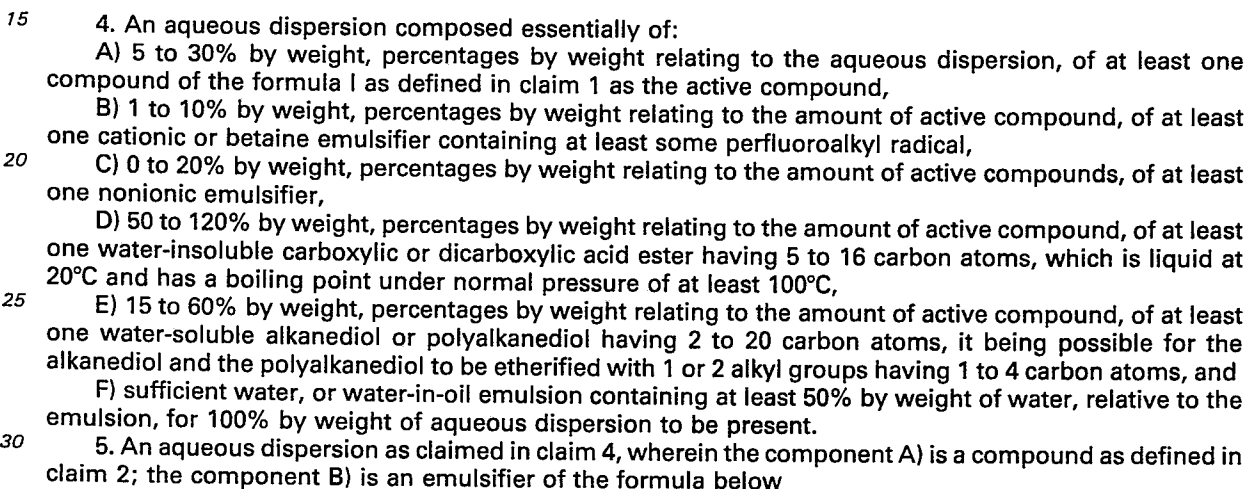


60

65

in which a denotes a number from 5 to 17 and b denotes a number from 1 to 7.

3. A urethane as claimed in claim 1, corresponding to the formula below



50 6. An aqueous dispersion as claimed in claim 4, wherein the component A) is a compound as defined in claim 3; the component B) is an emulsifier of the formulae indicated in claim 5, R'_1 and X having the meaning mentioned in claim 5 and R^4 , R^5 and R^6 being CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 or CH_2CH_2OH , subject to the proviso that the substituent CH_2CH_2OH is only present once; the component C) is a polyoxyethylenesorbitan monooleate having 10 to 30 ethylene oxide units; the component D) is a mixture of butyl acetate and dibutyl adipate in a ratio by weight of 1:2; and the component E) is diethylene glycol dimethyl ether or dipropylene glycol monomethyl ether.

55 7. An aqueous dispersion as claimed in any of claims 4 to 6, wherein the components A) to E) are present in the amounts indicated below:

- 60 A) 10 to 25% by weight
B) 3 to 7% by weight
C) 5 to 14% by weight
D) 80 to 110% by weight
E) 20 to 40% by weight.

8. The use of the compounds as claimed in any of claims 1 to 3 for imparting an oleophobic and hydrophobic finish to textiles, leather and furs.

9. The use of the aqueous dispersions as claimed in any of claims 4 to 7 for imparting an oleophobic
65 and hydrophobic finish to textiles, leather and furs.