


**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**


 Anmeldenummer: 82107984.5


 Anmeldetag: 31.08.82


 Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 07 C 69/65**  
**C 07 C 67/08, C 07 C 69/657**  
**C 07 C 67/14, C 07 C 67/26**  
**D 06 M 13/22**


 Priorität: 04.09.81 DE 3135012  
 09.02.82 DE 3204378


 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
 16.03.83 Patentblatt 83/11


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


 Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
 Postfach 80 03 20  
 D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

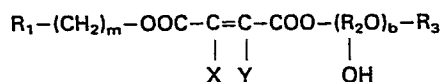

 Erfinder: Schinzel, Erich, Dr.  
 Ostpreussenstrasse 43  
 D-6238 Hofheim am Taunus(DE)


 Erfinder: Paszthory, Emmerich, Dr.  
 Königsteiner Strasse 18  
 D-6238 Hofheim am Taunus(DE)

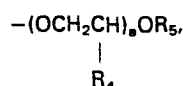

 Erfinder: Kleber, Rolf, Dr.  
 Am Trieb 41  
 D-6078 Neu-Isenburg(DE)


 Perfluoralkylester, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung als schmutzabweisendes Mittel.

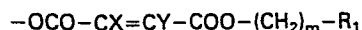

 Perfluoralkylester der Formel



worin  $R_1$   $C_2$ - $C_{20}$ , vorzugsweise  $C_4$ - $C_{14}$ -Perfluoralkyl oder Perfluoralkoxyperfluoralkyl,  
 $R_2$   $C_3$ - $C_4$ -Alkyl,  
 $R_3$ ,  $C_2$ - $C_5$ - $\omega$ -Epoxyalkyl oder  $C_1$ - $C_{18}$ , vorzugsweise  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl, das durch 1 oder 2 Halogenatome, vorzugsweise Chloratome, durch Hydroxylgruppen, durch eine Gruppe der Formel



durch 1 bis 3 Gruppen der Formel



oder durch jeweils eine niedere Alkoxy-, Epoxy-, niedere Acyloxy-, niedere Alkoxy-carbonyl-, niedere Acylamino-, niedere Hydroxyalkylthio-, niedere Trialkylamino-, niedere Tri-

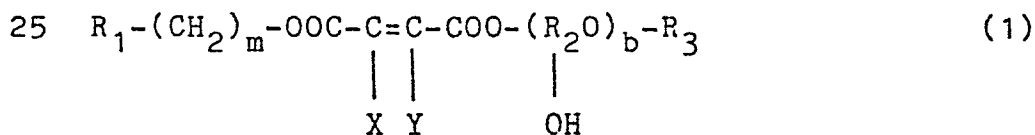
kylammoium-, Phenyl-, Phenoxy- oder Furanylgruppe substituiert sein kann oder  $R_3$  für den Fall  $b = 0$  auch  $C_3$ - $C_{18}$ -Alkenyl, das durch Hydroxylgruppen oder eine Phenylgruppe substituiert sein kann;  $C_3$ - $C_8$ -Alkyl, das durch Hydroxylgruppen substituiert sein kann; Cyclohexyl; Phenyl, das durch 1 - 3  $C_1$ - $C_8$ -Alkylgruppen oder durch Phenyl substituiert sein kann, oder Naphthyl,  $R_4$  Wasserstoff oder Methyl,  $R_5$ -Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, X und Y Wasserstoff, Halogen oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, a eine Zahl von 1 bis 10, b 0 oder 1 und m eine Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 bedeuten, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur öl- und wasserabweisenden Ausrüstung von Textilmaterial.

Perfluoralkylester, Verfahren zu deren Herstellung und  
ihre Verwendung als schmutzabweisendes Mittel

Die Erfindung betrifft Perfluoralkylester, die sich zur  
schmutzabweisenden Ausrüstung von Fasern oder Geweben  
aus synthetischen oder halbsynthetischen Materialien,  
vorzugsweise aus Polyethylenterephthalat oder Polyamiden  
5 eignen.

Verbindungen, die Perfluoralkylreste enthalten, sind als  
schmutzabstoßende Mittel bereits bekannt. So werden in der  
DE-OS 2 628 776 Verbindungen beschrieben, die im wesentlichen  
10 aus wenigstens einer fluorierten Verbindung mit wenigstens  
einem Benzolring bestehen. Ferner kennt man schmutzabstoßen-  
de Mittel, die aus polymeren Verbindungen, die fluorierte  
Gruppen enthalten, aufgebaut sind. Speziell sind fluorierte  
Verbindungen in der US-PS 3 547 861 beschrieben, die fluo-  
15 rierte Acrylate und Polyacrylate betrifft, worin der fluo-  
rierte Rest sich von einem fluorierten Alkohol mit einer  
endständigen fluorierten Alkoxygruppe herleitet. Ähnliche  
Produkte für solche Verwendungen sind ebenfalls bekannt,  
worin der fluorierte Rest des Polyacrylats ein gradkettiger  
20 fluorierter Alkohol ist.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen entsprechen der allgemei-  
nen Formel (1)



worin  $R_1$   $C_2-C_{20}$ -, vorzugsweise  $C_4-C_{14}$ -Perfluoralkyl  
30 oder Perfluoralkoxyperfluoralkyl,  $R_2$   $C_3-C_4$ -Alkylen,  
 $R_3$   $C_2-C_5$ - $\omega$ -Epoxyalkyl oder  $C_1-C_{18}$ -, vorzugsweise  $C_1$ -  
 $C_5$ -Alkyl, das durch 1 oder 2 Halogenatome, vorzugsweise  
Chloratome, durch Hydroxylgruppen, durch eine Gruppe der

Formel  $-(\text{OCH}_2 \underset{\text{R}_4}{\text{CH}})_a - \text{OR}_5$ , durch 1 bis 3 Gruppen der Formel

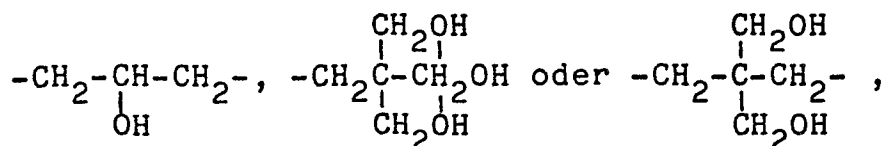
- 5  $-\text{OCO}-\text{CX}=\text{CY}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_m - \text{R}_1$  oder durch jeweils eine  
niedere Alkoxy-, Epoxy-, niedere Acyloxy-, niedere Alkoxy-  
carbonyl-, niedere Acylamino-, niedere Hydroxyalkylthio-,  
niedere Trialkylaminó-, niedere Trialkylammonium-, Phenyl-,  
Phenoxy- oder Furanylgruppe substituiert sein kann oder  
10  $\text{R}_3$  für den Fall  $b=0$  auch  $\text{C}_3-\text{C}_{18}$ -Alkenyl, das durch  
Hydroxylgruppen oder eine Phenylgruppe substituiert sein  
kann;  $\text{C}_3-\text{C}_8$ -Alkinyl, das durch Hydroxylgruppen substi-  
tuiert sein kann; Cyclohexyl; Phenyl, das durch 1-3  $\text{C}_1-\text{C}_8$ -  
Alkygruppen oder durch Phenyl substituiert sein kann, oder  
Naphthyl,  $\text{R}_4$  Wasserstoff oder Methyl,  $\text{R}_5$ -Wasserstoff  
15 oder  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkyl, X und Y Wasserstoff, Halogen oder  $\text{C}_1$ -  
 $\text{C}_6$ -Alkyl, a eine Zahl von 1 bis 10, b 0 oder 1 und m  
eine Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 bedeuten.

- Bevorzugt sind die Perfluoralkylester der Formel (1),  
20 in welcher

- $\text{R}_1$  eine Gruppe der Formel  $\text{C}_1\text{F}_{2l+1}-$ , eine Gruppe der  
Formel  $\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n-$  oder eine Gruppe der Formel  $(\text{CF}_3)_2\text{CFO}(\text{CF}_2)_o-$ ,  
25 l die Zahlen 6, 8, 10, 12, 14,  
n die Zahlen 1, 2, 3 und 4 und  
o ganze Zahlen von 2 bis 8,  
b = 0

- $\text{R}_3$  geradkettiges oder verzweigtes  $\text{C}_2-\text{C}_8$ -Alkyl, das  
30 durch Hydroxylgruppen, Chloratome 1 bis 3 Gruppen der  
Formel  $-\text{OCO}-\text{CX}=\text{CY}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_m - \text{R}_1$  oder die Epoxidgruppe  
substituiert sein kann,  
X und Y Wasserstoffatome, die vorzugsweise in Transstellung  
angeordnet sind, bedeuten.

- 35 Folgende Gruppen sind besonders interessant unter der Be-  
deutung von  $\text{R}_3 = -\text{CH}_2 \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{CH}_2 \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH}_2$



- 5 Der Begriff "Perfluoralkyl" bzw. "Perfluoralkoxy" umfaßt sowohl solche Gruppen mit endständigen  $-\text{CF}_3$  als auch mit endständigen  $-\text{CF}_2\text{H}$  Gruppen. Der Begriff "niedere" umfaßt solche Gruppen, die 1 bis 4 C-Atome 10 enthalten.
- 10 Die erfindungsgemäßen Perfluoralkylester sind schmutzabweisende Verbindungen, die gegenüber Wasser und Öl ein hohes Abweisungsvermögen besitzen und die auch nach wiederholten Wäschen und Trockenreinigungen auf der Faser verbleiben. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Verbindungen
- 15 besteht darin, daß sie in Lösung oder als Dispersion auf die synthetischen Fasermaterialien aufgebracht werden können oder sich durch Vermischen mit Pellets des thermoplastischen Kunststoffes und anschließendes Verformen zu Fasern oder Fäden einarbeiten lassen. Ein spezieller Vorteil der neuen
- 20 schmutzabstoßenden Mittel besteht auch darin, daß sie ein einwandfreies Anfärben der Fasern oder Fäden, worin diese Mittel eingearbeitet werden, gestatten. Die neuen schmutzabstoßenden Mittel können auch mit zufriedenstellenden Ergebnissen zusammen mit einem Farbstoff aus einem Bade
- 25 aufgebracht werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen (1) erfolgt durch Umsetzung eines Maleinsäureanhydrids mit 1 Mol eines perfluorierten Alkohols oder Alkoxyalkohols der

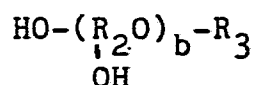
30 Formel  $\text{R}_1-(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ , gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, wie Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Hexamethylphosphorsäuretriamid, Tetramethylharnstoff, Toluol, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol bei Temperaturen von 30 bis  $130^\circ\text{C}$ , vorzugsweise bei 40 bis

35  $70^\circ\text{C}$ . Diese Reaktion kann durch Zugabe eines tert. Amins wie

Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, Methylpyridine katalytisch beschleunigt werden.

Die gebildeten Maleinsäure- und/oder Fumarsäure-perfluoralkyl-  
5 halbester können in üblicher Weise durch Reaktion mit Phosphorchloriden, Phosgen ode Thionylchlorid in die entsprechenden Malein- und/oder Fumarsäureperfluoralkyl-halbester-chloride verwandelt werden, die sich mit geeigneten Alkoholen, der Formel

10



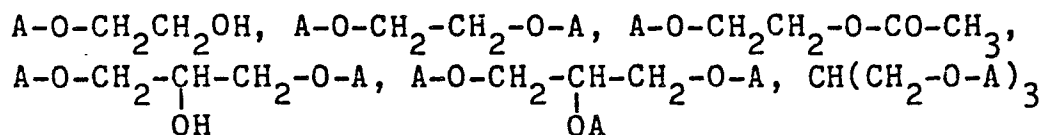
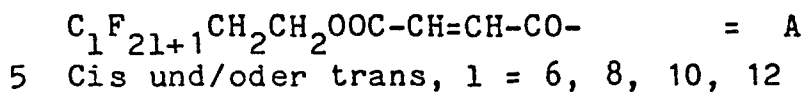
zweckmäßig in Gegenwart von Protonenfängern wie ter. Aminen,  
15 zu den Verbindungen der Formel (1) umsetzen lassen.

Die Maleinsäure und/oder Fumarsäure-perfluoralkyl-halbester können aber auch mit Epoxiden, beispielsweise mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Epichlorhydrin umgesetzt werden,  
20 wobei unter Öffnung des sauerstoffhaltigen Dreiringes die  $\beta$ -Hydroxyalkylester gebildet werden. Diese Reaktion wird vorteilhaft mit überschüssigem Epoxid in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels bei Temperaturen von 30 bis 130°C, vorzugsweise bei 40 bis 70°C durchgeführt.

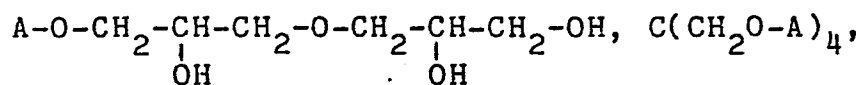
25

Die mit Aminoalkoholen, wie Dimethylaminoethanol, Diethylaminoethanol oder Morpholino-ethanol erhaltenen basischen Ester können in inerten organischen Lösungsmitteln mit Alkylierungsmitteln, wie Dimethylsulfat, p-Toluolsulfonsäuremethylester oder Alkylhalogeniden zu Ammoniumalkylestern weiter umgesetzt werden. Zu diesen Verbindungen gelangt man auch durch mehrstündiges Erhitzen von Halogenalkylestern, wie zum Beispiel dem 3-Chlor-2-hydroxy-propylester mit tert. Aminen, wie Triethylamin.

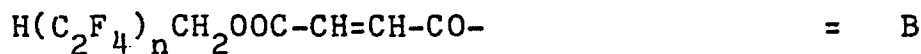
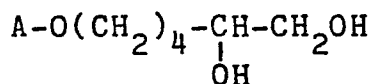
Verbindungen, die der vorliegenden Erfindung entsprechen, haben beispielsweise die Formeln:



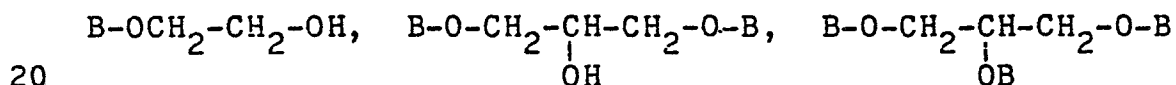
10



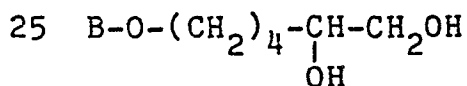
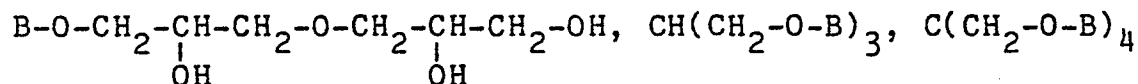
15



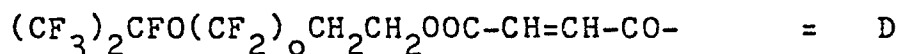
Cis und/oder trans, n = 1, 2, 3, 4



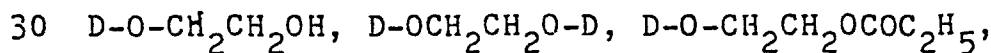
20



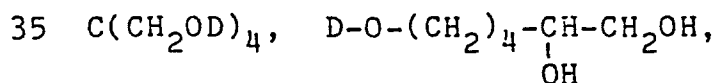
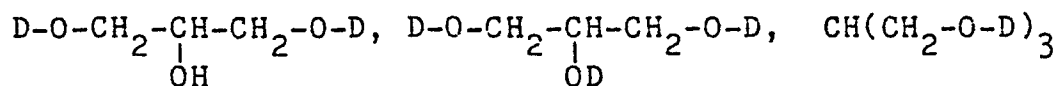
25



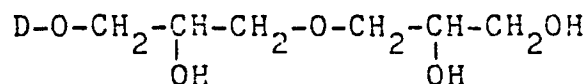
Cis und/oder trans, o = 2 bis 8



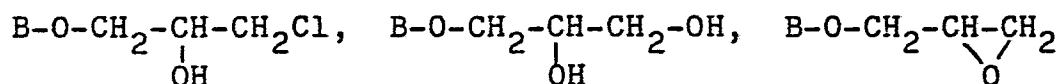
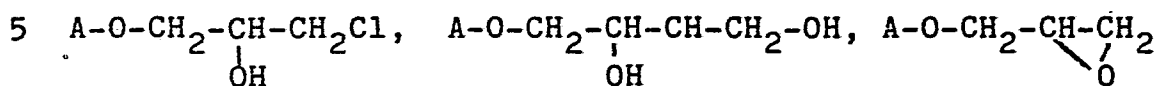
30



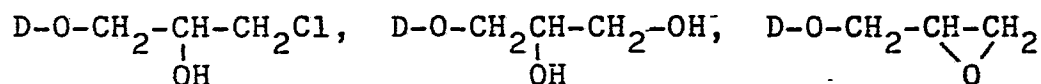
35



Verbindungen der vorliegenden Erfindung, die besonders wirksam sind, entsprechen den folgenden Formeln:



10



- 15 Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (1) eignen sich zur gleichzeitigen Hydrophobierung und Oleophobierung von synthetischen und natürlichen Fasern und Geweben, insbesondere für Polyester, Polyamid und Polyacrylnitril. Die Applikation dieser Verbindungen auf das Textilmaterial
- 20 erfolgt nach bekannten Verfahren durch Imprägnieren mit einer Lösung der Verbindungen der Formel (1) in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, vorzugsweise in Aceton oder Dimethylformamid. Man kann die Verbindungen der Formel (1) aber auch in Form wäßriger Dispersionen einsetzen.
- 25 Das Textilmaterial wird nach dem Imprägnieren abgequetscht,

getrocknet und thermofixiert. Besonders bevorzugt ist die gleichzeitige Mitverwendung der Verbindungen der Formel (1) in einem üblichen Faserpräparationsmittel. Die Auflage der Verbindungen (1) auf dem Textilmaterial beträgt im  
5 allgemeinen 0,05 bis 1, vorzugsweise 0,1 bis 0,4 Gew.-% Fluor, berechnet aus dem Fluorgehalt der Verbindungen der Formel (1) und bezogen auf das Fasergewicht.

Es wird angenommen, daß die schmutzabstoßenden Eigenschaften  
10 den Thermoplasten durch die vorliegenden Verbindungen der Formel (1) auf Grund ihrer Funktion verliehen werden, die Oberflächenenergie der Thermoplasten zu vermindern. Dieser Effekt kann durch ein Tempern bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur der Thermoplasten und unter-  
15 halb der Zersetzungstemperatur sowohl der Thermoplasten als auch des schmutzabstoßenden Mittels verbessert werden. Geeignete Zeiten für ein solches Tempern liegen im Bereich von etwa 5 bis 240 Minuten. Die Temperaturen des Temporns liegen typischerweise bei etwa 100 bis 220°C.

20

Eine weitere Verbesserung des Effektes der vorliegenden schmutzabstoßenden Mittel, die eine Hydroxylgruppe in dem veresterten Rest enthalten, bekommt man bei Verwendung eines difunktionellen oder trifunktionellen Epoxids oder  
25 Isocyanats in dem flüssigen Medium, das das schmutzabstoßende Mittel enthält und in welches die Faser oder der andere thermoplastische Gegenstand eingetaucht wird oder mit der diese besprüht oder anderweitig behandelt werden, und zwar zusammen mit einem Katalysator, wie einem Amin,  
30 um die Reaktion der Hydroxylgruppe mit einer Epoxydgruppe oder Isocyanatgruppe beim anschließenden Tempern zu fördern.



### Beispiel 1

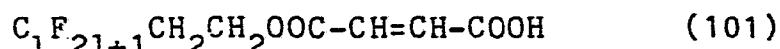
19,6 g Maleinsäureanhydrid werden in 150 g Dimethylformamid gelöst und mit 101,5 g eines Telomeralkohols der Formel

5  $C_1F_{2l+1}CH_2CH_2OH$ ,  $l = 6, 8, 10, 12$  (OH-Zahl 110,6 mg/KOH) versetzt. Man erhitzt unter Rührung auf 50 bis 60° und hält 7 1/2 Stunden bei dieser Temperatur. Nach gaschromatographischer Bestimmung ist nach dieser Reaktionszeit der Telomeralkohol bis auf einen Rest von ca. 2 % verbraucht.

10

Die erhaltene, rotbraune, klare Lösung wird unter Rührung in 750 ml Wasser eingetragen und 30 Minuten verrührt. Man läßt absitzen, gießt das überstehende Wasser ab und wiederholt diesen Waschvorgang noch dreimal. Der bräunliche,

15 harzige Malein-/Fumarsäurehalbester zeigt nach dem Trocknen bei 110° im Vakuum das erwartete Äquivalentgewicht, Ausbeute: 78 g



20  $l = 6, 8, 10, 12$  Molgew. 550

### Beispiel 2

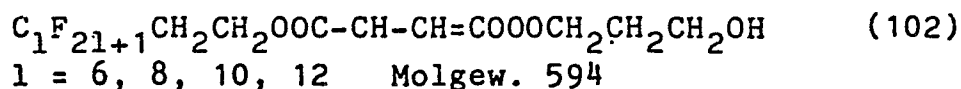
19,6 g Maleinsäureanhydrid werden wie im Beispiel 1 angegeben

25 mit Telomeralkohol in Dimethylformamid zum Maleinsäurehalbester umgesetzt. Die erhaltene rotbraune, klare Lösung wird auf 8° abgekühlt und unter Rührung mit 26,4 g Ethylenoxid versetzt. Man läßt die Temperatur bis auf Raumtemperatur ansteigen, erwärmt in ca. 3 Stunden auf 50 bis 52° und hält 30 24 Stunden bei dieser Temperatur. Anschließend gießt man das Reaktionsgemisch auf 800 ml Wasser von 85°, verrührt 25 Minuten, läßt absitzen und dekantiert die wäßrige Phase ab.

Die Wasserbehandlung wird noch drei- bis viermal wiederholt.

Abschließend entwässert man das hellbraune, harzige Reaktions-

35 produkt durch Erhitzen auf 100° im Vakuum. Ausbeute: 84,7 g

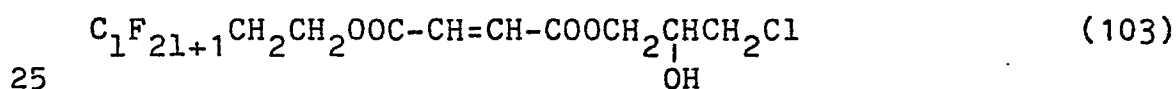


5 Analyse: ber. F 52,4 %  
gef. F 54,1 %

Nach dem NMR-Spektrum besteht (102) zu 90 % aus dem Maleinsäure- und zu 10 % aus dem Fumarsäure-bis-ester.

### 10 Beispiel 3

Man verfährt wie im Beispiel 1 angegeben und läßt unmittelbar nach dem 7 1/2stündigen Erhitzen des Maleinsäureanhydrids mit dem Telomeralkohol 50 g Epichlorhydrin innerhalb  
15 von 30 Minuten zu der 50 bis 60° heißen Reaktionslösung einfließen. Man rührt 35 Stunden bei 50 - 60° nach, gießt die braune, klare Lösung auf 1000 ml warmes Wasser, verrührt, läßt absitzen und dekantiert ab. Dieser Waschvorgang wird noch dreimal wiederholt und das feuchte Reak-  
20 tionsprodukt bei 100° im Vakuum entwässert. Von dem Bis-ester der folgenden Formel (103) werden 80 g in Form eines bräunlichen Harzes erhalten.



1 = 6, 8, 10, 12 Molgew. 642, 5

30 Analysen: ber. F 50,0 % Cl 5,5 %  
gef. F 50,2 % Cl 4,8 %

Nach NMR-Spektroskopie besteht (103) zu 62 % aus dem Maleinsäure- und zu 38 % aus dem Fumarsäure-bis-ester.

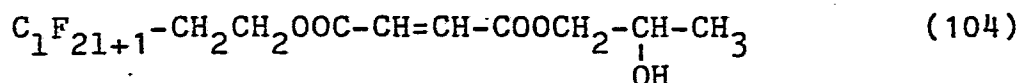
Die Hydrierjodzahl von 40 und 41 g/100 g entspricht einem Molgewicht von 627, während sich unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des Telomeralkohols ein Molgewicht von 642,5 berechnet.

5

#### Beispiel 4

Die Dimethylformamidlösung des nach Beispiel 1 hergestellten Halbesters wird auf 8° abgekühlt und mit 35,2 g Propylen-  
10 oxid versetzt. Man erwärmt in 4 bis 5 Stunden unter Rührung auf 50 bis 52° und hält 36 Stunden bei dieser Temperatur. Die Aufarbeitung erfolgt wiederum durch Einrühren in 85° warmes Wasser. Nach der Entwässerung bei 80 bis 90° im Vakuum werden 92,3 g eines hellbraunen Harzes erhalten.

15



l = 6, 8, 10, 12      Molgew. 608

20

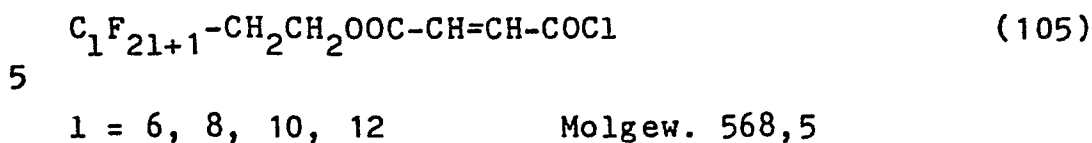
Analyse: ber. F 51,1 %  
gef. F 49,5 %

Nach dem NMR-Spektrum besteht (104) zu 87 % aus dem Malein-  
25 säure- und zu 13 % aus dem Fumarsäure-bis-ester.

#### Beispiel 5

410,9 g des Halbesters (101) aus Beispiel 1 werden mit 351 g  
30 Phosphoroxichlorid unter Kühlung verrührt. In 15 Minuten trägt man 157 g Phosphorpentachlorid ein und rührt das Reaktionsgemisch unter Ableitung von Chlorwasserstoff 6 Stunden bei 30 - 35° und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur nach. Zur Vervollständigung der Reaktion  
35 erhitzt man noch 8 Stunden auf 50 - 60° bis die HCl-Entwicklung praktisch beendet ist. Bei 50 bis 60° wird ab-

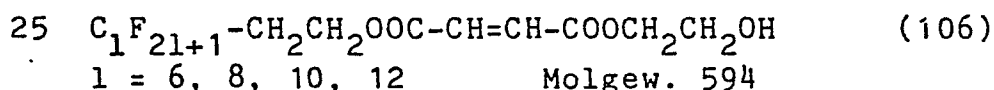
schließlich Phosphoroxichlorid im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Es verbleiben 423 g eines braunen Öls.



10 Analyse: ber. Cl 6,3 %  
 gef. Cl 6,9 %

Beispiel 6

15 Zu 56,2 g des Säurechlorids (105) werden unter Rühren und  
 Kühlung bei 5 bis 10° 31 g Glykol zugetropft. Bei der  
 gleichen Temperatur tropft man in 30 Minuten 18,7 g Pyridin  
 zu und erhitzt anschließend 4 Stunden auf 50 - 60°. Nach  
 dem Erkalten wird mit 400 ml Wasser intensiv durchgerührt,  
 20 das Wasser nach dem Absitzen abdekantiert und der Waschvor-  
 gang solange wiederholt, bis keine Chlorionen mehr nachweis-  
 bar sind. Man entwässert das harzige hellbraune Reaktions-  
 produkt durch Erhitzen auf 55 - 60° im Vakuum.  
 Ausbeute: 43,2 g

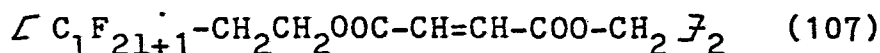


Analyse: ber. F 52,4 %  
 gef. F 53,7 %  
 30

Beispiel 7

35 56,2 g des Säurechlorids (105) aus Beispiel 5 werden in  
 150 ml Aceton gelöst, mit 3,1 g Glykol unter Rühren ver-  
 setzt und auf 0 bis 5° abgekühlt. In 15 Minuten tropft  
 man 12 g Pyridin zu, rührt 30 Minuten im Eisbad nach und

läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend erhitzt man 3 Stunden am Rückfluß, destilliert das Aceton unter Normaldruck ab und verrührt den braunen, harzigen Rückstand solange mit Wasser, bis keine Chlorionen mehr nachweisbar sind. Es wird bei 60° im Vakuum entwässert.  
Ausbeute: 76 g

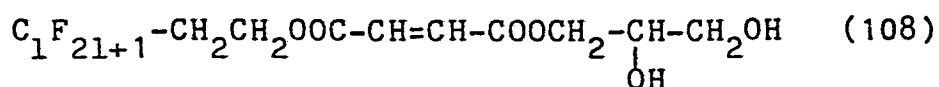


10  $l = 6, 8, 10, 12$  Molgew. 1126

Analyse: ber. F 56,0 %  
gef. F 54,0 %

#### 15 Beispiel 8

Zu 56,2 g des Säurechlorids (105) aus Beispiel 5 werden bei 5 - 10° unter Rührung 46 g Glycerin zugetropft. Bei der gleichen Temperatur tropft man 15,8 g Pyridin in 20 Minuten nach und läßt in ca. 2 Stunden auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend wird 5 Stunden bei 50 - 60° nachgerührt, nach dem Erkalten mit Wasser ausgerührt bis keine Chlorionen mehr nachweisbar sind und durch Anlegen eines guten Vakuums bei 50 - 60° entwässert.  
25 Ausbeute: 52,8 g braunes Harz.



30  $l = 6, 8, 10, 12$  Molgew. 624

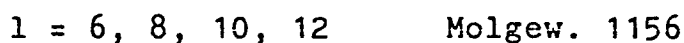
Analyse: ber. F (93 %ig) 46,9 %  
gef. F 45,1 %  
gef. H<sub>2</sub>O 7 %

35

Nach dem NMR-Spektrum besteht (108) zu 98 % aus der trans- und zu 2 % aus der cis-Verbindung.

Die Lösung von 56,2 g des Säurechlorids (105) aus Beispiel 5 in 150 ml Aceton wird mit 4,6 g Glycerin versetzt.

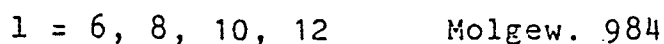
Ausbeute: 41,3 g



Analyse: ber. F 51,3 %  
gef. F 49,5 %

## 25

35



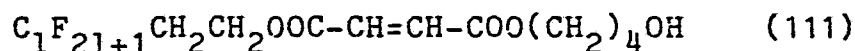
Analyse: ber. F 64,2 %  
gef. F 59,2 %

5 NMR spektroskopisch werden 97 % trans- und 3 % cis-Verbindung gefunden.

Beispiel 11

85,3 g des Säurechlorids (105) aus Beispiel 5 werden in 150 ml Aceton aufgenommen und in 75 Minuten bei einer Temperatur  $<30^{\circ}$  in ein Gemisch aus 27,0 g Butandiol-(1,4), 13,3 ml Pyridin und 50 ml Aceton unter Rühren eingetropft. Anschließend erhitzt man die gelbliche Suspension zum Sieden und kocht 3 Stdn. am Rückfluß. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der harzige Rückstand mehrmals mit je 400 ml warmem Wasser ausgerührt, bis keine Chlorionen mehr nachweisbar sind. Der vom Wasser befreite Rückstand wird bei  $50^{\circ}$  im Vak. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.  
Ausbeute: 82,3 g gelbliches Wachs

20



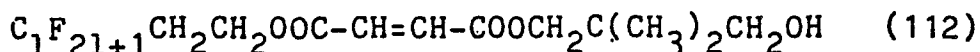
1 = 6, 8, 10, 12                      Molgew. 622,1

25 Analyse: ber. F 50,1 %  
gef. F 50,0 %

Nach dem NMR-Spektrum ist der cis-Anteil kleiner als 1 %.

30 Beispiel 12

31,2 g 2,2-Dimethyl-propandiol-(1,3) werden in 50 ml Aceton gelöst und mit 13,3 ml Pyridin versetzt. In 1 Std. wird bei einer Tempertur  $<30^{\circ}$  die Säurechloridlösung entsprechend Beispiel 11 zugetropft. Man kocht 3 Std. am Rückfluß und arbeitet wie in Beispiel 11 beschrieben auf.  
Ausbeute: 77,0 g gelbliches Wachs.



1 = 6, 8, 10, 12

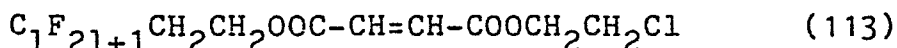
Molgew. 636,1

5 Analyse: ber. F 48,9 %  
gef. F 49,9 %

NMR spektroskopisch wird nur das trans- Isomere gefunden.

#### 10 Beispiel 13

24,1 g 2-Chlorethanol werden in 50 ml Aceton gelöst und mit  
13,3 ml Pyridin versetzt. Bei einer Temperatur  $<30^{\circ}$  wird  
in 1 1/2 Stunden die Säurechloridlösung entsprechend Bei-  
spiel 11 zugetropft. Man rührt 3 Std. unter Rückflußsieden,  
destilliert das Lösungsmittel ab und nimmt den Rückstand in  
200 ml Essigsäureethylester auf. Man rührt die organische  
Phase so lange mit je 200 ml Wasser aus, bis keine Chlorionen  
mehr nachweisbar sind. Die Essigesterlösung wird über Natrium-  
sulfat getrocknet und bis zur Gewichtskonstanz eingedampft.  
Es verbleiben 81,7 g eines bräunlichen Wachses.



25 1 = 6, 8, 10, 12

Molgew. 612,5

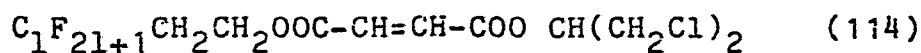
Analyse: ber. F 50,9 % Cl 5,9 %  
gef. F 51,3 % Cl 5,4 %

30 NMR-spektroskopisch wird nur das trans-Isomere gefunden.

#### Beispiel 14

19,4 g 1,3-Dichlorpropanol-(2) werden in 50 ml Aceton ge-  
35 löst, mit 13,3 ml Pyridin versetzt und mit dem Säurechlorid  
(105), wie im Beispiel 11 beschrieben, umgesetzt.  
Ausbeute: 85,9 g braunes Wachs





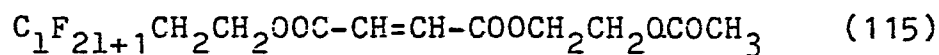
l = 6, 8, 10, 12                      Molgew. 661,0

5    Analyse:    ber. F 47,1 %              Cl 10,9  
                       gef. F 47,6 %              Cl 9,8

NMR spektroskopisch wird nur das trans- Isomere gefunden.

10    Beispiel 15

31,2 g Glykolmonoacetat werden in 50 ml Aceton gelöst,  
 mit 13,3 ml Pyridin versetzt und mit dem Säurechlorid (105),  
 wie im Beispiel 11 angegeben, acyliert. Man erhält 82,6 g  
 15    eines bräunlichen Waxes.

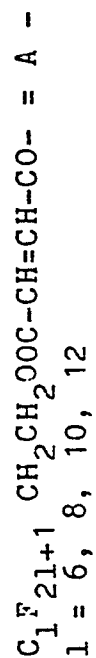


l = 6, 8, 10, 12                      Molgew. 636,1

20

Analyse:    ber. F 48,9 %  
                       gef. F 49,9 %

- 17 -

Herstellungsbeispiele 16 - 54T a b e l l e

| lfd. Nr. | Formel                                | $^1\text{H-NMR}$<br>cis/trans. | Methode | Ausbeute | Analyse                |            |
|----------|---------------------------------------|--------------------------------|---------|----------|------------------------|------------|
|          |                                       |                                |         |          | % F                    | % Cl       |
| 16       | A-OH                                  | cis                            | A       | 97,3 %   | Ber. 57,3<br>Gef. 58,0 | -          |
| 17       | A-OH                                  | trans                          | B       | 90,4 %   | Ber. 57,3<br>Gef. 56,2 | -          |
| 18       | A-Cl                                  | trans                          | C       | 100 %    | Ber. 49,2<br>Gef. 50,2 | 6,4<br>7,0 |
| 19       | A-OCH <sub>3</sub>                    | trans<br>cis<1 %               | D       | 93,0 %   | Ber. 55,3<br>Gef. 54,0 | -          |
| 20       | A-OCH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | trans<br>cis<2 %               | D       | 88,9 %   | Ber. 52,6<br>Gef. 53,0 | -          |

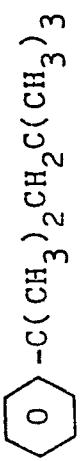
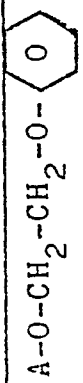
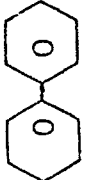
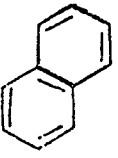
- 18 -

| Ild.Nr. | Formel                                                                          | H <sup>1</sup> -NMR<br>cis/trans. | Methode | Ausbeute | Analyse                |      |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|---------|----------|------------------------|------|
|         |                                                                                 |                                   |         |          | % F                    | % Cl |
| 21      | $\text{A-O-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$<br>$\text{C}_2\text{H}_5$ | trans<br>cis ca. 2 %              | D       | 84,9 %   | Ber. 42,2<br>Gef. 43,5 | -    |
| 22      | $\text{A-O}(\text{CH}_2)_{17}\text{-CH}_3$                                      | trans<br>cis < 2 %                | D       | 90,4 %   | Ber. 38,6<br>Gef. 37,0 | -    |
| 23      | $\text{A-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$                                                | trans<br>cis < 2 %                | D       | 86,3 %   | Ber. 53,1<br>Gef. 52,0 | -    |
| 24      | $\text{A-O}-(\text{CH}_2)_8\text{-CH=CH}-(\text{CH}_2)_7\text{-CH}_3$           | trans<br>cis < 2 %                | D       | 93,1 %   | Ber. 39,2<br>Gef. 36,9 | -    |
| 25      | $\text{A-O-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{OH}$<br>$\text{OH}$                        | trans 55 %<br>cis < 45 %          | E       | 70,4 %   | Ber. 49,9<br>Gef. 51,1 | -    |
| 26      | $\text{A-O-CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CH}_2\text{CH}_3$         | trans<br>cis < 1 %                | D       | 90,2 %   | Ber. 46,9<br>Gef. 47,9 | -    |
| 27      | $\text{A-O-CH-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2$<br>$\text{CH}_3$<br>$\text{OH}$    | trans<br>cis < 1 %                | D       | 90,4 %   | Ber. 48,2<br>Gef. 46,5 | -    |
| 28      | $\text{A-O-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$                              | trans<br>cis < 2 %                | D       | 79,4 %   | Ber. 46,5<br>Gef. 46,9 | -    |

| lfd.Nr. | Formel                                                                                                                                                                   | <sup>1</sup> H-NMR<br>cis/trans. | Methode | Ausbeute | Analyse<br>% F         | % Cl       |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|---------|----------|------------------------|------------|
| 29      | A-O-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> OH                                                                                                                            | trans<br>cis < 1 %               | D       | 90,8 %   | Ber. 50,6<br>Gef. 51,4 | -<br>-     |
| 30      | A-O-C≡C-CH <sub>2</sub> OH                                                                                                                                               | trans<br>cis < 1 %               | D       | 93,6 %   | Ber. 50,4<br>Gef. 49,8 | -<br>-     |
| 31      | $  \begin{array}{c}  \text{OH} \quad \text{OH} \\    \quad   \\  \text{A-O-CH}_2\text{-CH-CH-CH}_2\text{-OH} \\    \quad   \\  \text{OH} \quad \text{OH}  \end{array}  $ | trans<br>cis < 1 %               | D       | 75,6 %   | Ber. 43,9<br>Gef. 44,4 | -<br>-     |
| 32      | $  \begin{array}{c}  \text{OH} \\    \\  \text{A-O-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{Cl} \\    \\  \text{OH}  \end{array}  $                                                     | trans<br>cis < 1 %               | D       | 88,9 %   | Ber. 48,8<br>Gef. 50,4 | 5,5<br>6,0 |
| 33      | A-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>                                                                                                                   | trans<br>cis < 1 %               | D       | 90,1 %   | Ber. 51,2<br>Gef. 51,6 | -<br>-     |
| 34      | A-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>                                                                                    | trans<br>cis < 1 %               | D       | 89,1 %   | Ber. 48,1<br>Gef. 49,9 | -<br>-     |
| 35      | A-(O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH                                                                                                                   | trans<br>cis < 1 %               | D       | 90,4 %   | Ber. 43,2<br>Gef. 44,4 | -<br>-     |
| 36      | $  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{A-O-CH-CH}_2\text{OCH}_2\text{CH-CH}_3 \\    \quad   \\  \text{OH} \quad \text{OH}  \end{array}  $                      | trans<br>cis < 1 %               | D       | 86,5     | Ber. 47,1<br>Gef. 48,8 | -<br>-     |

- 20 -

| Ild.Nr. | Formel                                                  | $H^1$ -NMR<br>cis/trans. | Methode | Ausbeute | Analyse                |        |  |
|---------|---------------------------------------------------------|--------------------------|---------|----------|------------------------|--------|--|
|         |                                                         |                          |         |          | % F                    | % Cl   |  |
| 37      | $A-O-CH_2-\underset{\substack{  \\ OH}}{CH}CH_2OCOCH_3$ | trans<br>cis < 1 %       | D       | 88,0 %   | Ber. 47,1<br>Gef. 49,0 | -<br>- |  |
| 38      | $A-O-CH_2-COOCH_3$                                      | trans<br>cis < 1 %       | D       | 94,1 %   | Ber. 50,4<br>Gef. 50,7 | -<br>- |  |
| 39      | $A-O-CH_2-COO(CH_2)_3CH_3$                              | trans<br>cis < 1 %       | D       | 92,0 %   | Ber. 47,2<br>Gef. 47,3 | -<br>- |  |
| 40      | $A-O-CH_2CH_2HNCO(CH_2)_{16}CH_3$                       | trans<br>cis < 1 %       | D       | 96,3 %   | Ber. 36,5<br>Gef. 35,6 | -<br>- |  |
| 41      | $A-O-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2OH$                             | trans<br>cis < 1 %       | D       | 81,9 %   | Ber. 47,9<br>Gef. 48,6 | -<br>- |  |
| 42      | $A-O-\text{Cyclohexyl-H}$                               | trans<br>cis < 1 %       | D       | 89,4 %   | Ber. 49,6<br>Gef. 49,9 | -<br>- |  |
| 43      | $A-O-\text{Cyclohexyl-O}$                               | trans<br>cis < 1 %       | D       | 90,8 %   | Ber. 50,1<br>Gef. 50,7 | -<br>- |  |
| 44      | $A-O-\text{Cyclohexyl-C(CH}_3)_3$                       | trans<br>cis < 1 %       | D       | 88,7 %   | Ber. 46,0<br>Gef. 47,3 | -<br>- |  |

| lfd.Nr. | Formel                                                                                | <sup>1</sup> H-NMR<br>cis/trans. | Methode | Ausbeute | Analyse<br>% F         | % Cl |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|---------|----------|------------------------|------|
| 45      |    | trans<br>cis < 1 %               | D       | 94,6 %   | Ber. 42,5<br>Gef. 41,5 | -    |
| 46      |    | trans<br>cis < 1 %               | D       | 91,2 %   | Ber. 46,8<br>Gef. 46,8 | -    |
| 47      |    | trans<br>cis < 1 %               | D       | 90,1 %   | Ber. 49,0<br>Gef. 50,1 | -    |
| 48      |    | trans<br>cis < 1 %               | D       | 90,5 %   | Ber. 48,0<br>Gef. 48,6 | -    |
| 49      |    | trans<br>cis < 1 %               | D       | 94,8 %   | Ber. 47,1<br>Gef. 46,0 | -    |
| 50      |   | trans<br>cis < 1 %               | D       | 92,3 %   | Ber. 44,7<br>Gef. 45,1 | -    |
| 51      |  | trans<br>cis < 1 %               | D       | 94,5 %   | Ber. 46,4<br>Gef. 45,6 | -    |
| 52      |  | trans<br>cis < 1 %               | D       | 90,7 %   | Ber. 49,8<br>Gef. 49,4 | -    |

- 22 -

| Ifd.Nr. | Formel                                                                                                                      | $^1\text{H-NMR}$<br>cis/trans. | Methode | Ausbeute | Analyse                |            |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|---------|----------|------------------------|------------|
|         |                                                                                                                             |                                |         |          | % F                    | % Cl       |
| 53      | $\begin{array}{c} \oplus \\ \text{H}_2\text{-CHCl} \\   \\ \text{OH} \end{array} \quad \text{N}(\text{Cl})_3 \quad \ominus$ | -                              | F       | 59,8 %   | Ber. 44,3<br>Gef. 43,5 | 5,1<br>5,0 |
| 54      | $\begin{array}{c} \oplus \\ \text{H}_2\text{-CHCl} \\   \\ \text{OH} \end{array} \quad \text{N}(\text{Cl})_3 \quad \ominus$ | -                              | G       | 73,7 %   | Ber. 43,0<br>Gef. 42,5 | 4,8<br>4,4 |

Methode A:

Zu einer Mischung aus 1 Mol des Perfluoralkylalkohols  $C_{1F_{2l+1}}CH_2CH_2OH$ ,  $l = 6, 8, 10, 12$  und 1 Mol Maleinsäureanhydrid  
5 in Toluol wurden 0,06 Mol Triethylamin eingetropft. Anschließend wurde auf  $50-55^\circ$  erhitzt und 6 Stunden bei dieser Temperatur verrührt. Der ausgefallene Halbester wurde bei Raumtemperatur abgesaugt, 3 mal mit Toluol gewaschen und bei  $50^\circ$  im Vakuum getrocknet. Bei der Titration in Ethanol/  
10 Wasser gegen Phenolphthalein wurde (unter Berücksichtigung des zugesetzten Triethylamins) das erwartete Äquivalentgewicht gefunden.

Methode B:

15

Die acetonische Lösung des Säurechlorids aus Beispiel 18 wurde mit der gleichen Menge Wasser und der berechneten Menge Pyridin versetzt und 4 Stunden bei Raumtemperatur verrührt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure (1:1) wurde eine beige Fäll-  
20 lung erhalten, die nachgerührt, abgesaugt, Cl-Ionen-frei gewaschen und bei  $60^\circ$  im Vakuum getrocknet wurde. Die Titration liefert gute Werte für das erwartete Äquivalentgewicht.

Methode C:

25 Thionylchlorid wurde in ca. 20 %igem Überschuß in Toluol vorgelegt und auf  $50^\circ$  angeheizt. Bei dieser Temperatur wurde in ca. 2 Stunden der Halbester aus Beispiel 16 eingetragen und die gebildete klare, farblose Lösung 10 Stunden bei  $50^\circ$  nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wurde  
30 im Vakuum bei  $50 - 60^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz eingedampft.

Methode D:

35 Der Alkohol wurde (wenn mit Wasser mischbar, gegebenenfalls im bis 100 %igem Überschuß) in Aceton mit der berechneten



Menge Pyridin vorgelegt und mit einer acetonischen Lösung des Säurechlorids aus Beispiel 18 tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden am Rückfluß gekocht, das Lösungsmittel abdestilliert, der verbleibende zumeist har-  
5 zige Rückstand mehrmals mit Wasser (von 50°) ausgerührt bis keine Cl-Ionen mehr nachweisbar waren und bei 50° im Vakuum getrocknet. Wenn sich die Trennung von der wäßrigen Phase als schwierig erwies, wurde das harzige Reaktionspro-  
10 dukt in Essigsäureethylester aufgenommen, mit Wasser frei von Ionen gewaschen, getrocknet und eingedampft.

#### Methode E:

Die Lösung des Halbesters aus Beispiel 16 in Dimethylform-  
15 amid wurde bei Raumtemperatur mit Glycid in 100 %igem Über-  
schuß versetzt, auf 50-55° erhitzt und 22 Stunden bei dieser Temperatur belassen, bis eine entnommene, auf Wasser zersetzte Probe keinen Alkaliverbracht mehr zeigte. Zur Aufarbeitung wurde auf Wasser zersetzt.

20

#### Methode F:

Der Halbester aus Beispiel 16 wurde in Dimethylformamid gelöst, bei 54° mit der äquimolaren Menge Glycidyl-tri-  
25 methyl-ammoniumchlorid versetzt und 24 Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach dem Abkühlen auf 20° wurde abgesaugt, das Nutschgut mit Dimethylformamid nachgewaschen und das Reaktionsprodukt im Filtrat mit Toluol gefällt. Es wurde bei 50° nachgerührt, abdekantiert, mit Toluol  
30 gewaschen und bei 50° im Vakuum getrocknet.

#### Methode G:

Der 3-Chlor-2-hydroxy-propylester aus Beispiel 32 wurde in  
35 überschüssigem Triethylamin gelöst und 48 Stunden am Rück-  
fluß gekocht. Anschließend wurde das Amin im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz abdestilliert.

Anwendungsbeispiele:

5 g der Verbindung Nr. (103) aus Beispiel 3 wurden in 1 Liter Aceton gelöst. Mit dieser Lösung wurde ein Polyamid-Gewebe imprägniert bei einem Abquetscheffekt von 40 %. Die Auflage der Verbindung (103) auf dem Gewebe, bezogen auf den Gehalt an Fluor, betrug 0,4 Gew.-%. Nach dem Imprägnieren wurde das Gewebe 10 Minuten bei 110°C getrocknet und anschließend 30 Sekunden bei 180°C thermofixiert.

10

Die Prüfung des Ölabweisungseffekts nach der Testmethode Nr. 118-1966 der American Association of Textile Colorists and Chemists (AATCC) ergab einen Wert von 6 auf der von 0 bis 8 reichenden Skala. Nach dreimaliger Wäsche in der Waschmaschine bei 40°C wurde nach der gleichen Methode der Wert 5 gemessen.

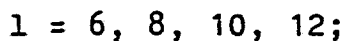
Einen gleichguten Effekt erreichte man bei der Imprägnierung eines Polyestergewebes anstelle des Polyamidgewebes mit der Verbindung (103).

Ein Polyamidgewebe wurde unter den gleichen Bedingungen wie oben angegeben mit einer Flotte imprägniert, die aus einer Lösung von 5 g der Verbindung (104) aus Beispiel 4 in 1 Liter Aceton besteht. Die Thermofixierung erfolgte hier während 5 Minuten bei 190°C.

Für den Ölabweisungseffekt nach AATCC Nr. 118-1966 wurde hier der Wert 5 gemessen. Nach fünfmaligem Waschen bei 40°C betrug der Wert noch 4.

Auf ein Gewebe aus Polyamid-6-Filamenten und Polyester wurden mit einem Foulard die unten angegebenen Verbindungen mit einer Flottenaufnahme von 40-50 % aufgebracht. Die Produktmenge wurde so gewählt, daß ca. 0.125 % Auflage an

5



- 2) A = wie 1); trans 98 %  
cis 2 %

- $$3) A = -O-CH_2-\overset{\overset{CH_2OH}{|}}{\underset{\underset{CH_2OH}{|}}{C}}-CH_2-CH_3$$
- trans  
cis 1 %

- 5) A =  $-(O-CH_2CH_2)_4OH$  trans  
cis 42 %

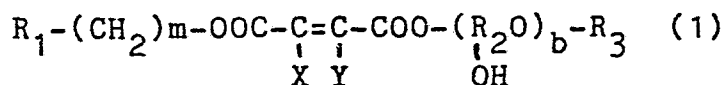
- Die Gewebe wurden einmal luftgetrocknet, einmal 1 Minute bei 160°C kondensiert, und einmal 30 Minuten bei 160°C kondensiert. Die Ölabweisungswerte nach AATCC wurden direkt (AN), sowie nach 3 x Wäsche bei Kochtemperatur (3 x kW) in einer Waschmaschine geprüft.

Folgende Ölabweisungswerte wurden festgestellt:

|   | Polyamid                          |                      |               | Polyester           |                      |   |
|---|-----------------------------------|----------------------|---------------|---------------------|----------------------|---|
|   | luftgetrockn. 1' 160°C<br>AN 3xkW | 30' 160°C<br>AN 3xkW | luftgetrockn. | 1' 160°C<br>AN 3xkW | 30' 160°C<br>AN 3xkW |   |
| 1 | 6                                 | 6                    | 6             | 6                   | 6-7                  | 6 |
| 2 | 6                                 | 5-6                  | 6             | 6                   | 6                    | 6 |
| 3 | 5-6                               | 6                    | 5-6           | 5-6                 | 6                    | 6 |
| 4 | 6                                 | 6-7                  | 6             | 6                   | 6-7                  | 6 |
| 5 |                                   |                      | 6             | 6                   | 6                    | 6 |

Patentansprüche:

1. Perfluoralkylester der Formel (1)



5 worin  $R_1$   $C_2$ - $C_{20}$ - vorzugsweise  $C_4$ - $C_{14}$ -Perfluoralkyl oder Perfluoralkoxyperfluoralkyl,  $R_2$   $C_3$ - $C_4$ -Alkylen,  $R_3$ ,  $C_2$ - $C_5$ - -Epoxyalkyl oder  $C_1$ - $C_{18}$ -, vorzugsweise  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl, das durch 1 oder 2 Halogenatome, vorzugsweise Chloratome, durch Hydroxylgruppen, durch eine Gruppe der Formel



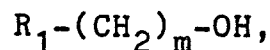
durch 1 bis 3 Gruppen der Formel  $-OCO-CX=CY-COO-(CH_2)_m-R_1$  oder durch jeweils eine niedere Alkoxy-, Epoxy-, niedere Alcyloxy-, niedere Alkoxycarbonyl-, niedere Acylamino-,  
15 niedere Hydroxy-alkylthio-, niedere Trialkylamino-, niedere Trialkylammonium-, Phenyl-, Phenoxy- oder Furanylgruppe substituiert sein kann oder  $R_3$  für den Fall  $b = 0$  auch  $C_3$ - $C_{18}$ -Alkenyl, das durch Hydroxylgruppen oder eine Phenylgruppe substituiert sein kann;  $C_3$ - $C_8$ -Alkynyl,  
20 das durch Hydroxylgruppen substituiert sein kann; Cyclohexyl; Phenyl, das durch 1 - 3  $C_1$ - $C_8$ -Alkylgruppen oder durch Phenyl substituiert sein kann, oder Naphthyl,  $R_4$  Wasserstoff oder Methyl,  $R_5$ -Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, X und Y Wasserstoff, Halogen oder  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl,  
25 a eine Zahl von 1 bis 10, b 0 oder 1 und m eine Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 bedeuten.

2. Perfluoralkylester der Formel (1) nach Anspruch 1 wobei

30  $R_1$  eine Gruppe der Formel  $C_1F_{2l+1}$ , eine Gruppe der Formel  $H(C_2F_4)_n$ , oder eine Gruppe der Formel  $(CF_3)_2CFO(CF_2)_o$ , l die Zahlen 6, 8, 10, 12 und 14, n die Zahlen 1, 2, 3 und 4 und o ganze Zahlen von 2 bis 8,  $b = 0$ , X und Y Wasserstoffatome, die vorzugsweise in Transstellung angeordnet sind,  $R_3$  geradkettiges oder  
35 verzweigtes  $C_2$ - $C_8$ -Alkyl, das durch Hydroxylgruppen, Chloratome, 1 bis 3 Gruppen der Formel  $-OCO-CX=CY-COO-(CH_2)_m-R_1$  oder die Epoxidgruppe substituiert sein kann, bedeuten.

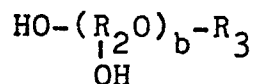
3. Verfahren zur Herstellung der Perfluoralkylester der Formel (1), dadurch gekennzeichnet, daß man 1 Mol Maleinsäureanhydrid umsetzt mit einem Mol eines perfluorierten Alkohols oder Alkoxyalkohols der Formel

5



- den entstanden Malein- und/oder Fumarsäure-halbester chloriert und das Säurechlorid in Gegenwart einer Base mit einem Alkohol der Formel

10



- 15 umsetzt oder den Malein- und/oder Fumarsäure-halbester mit einem Epoxid unter Bildung eines Perfluoralkyl-β-hydroxyalkylesters zur Reaktion bringt.

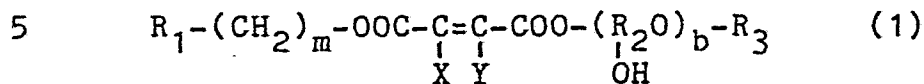
4. Verwendung der Perfluoralkylester nach Anspruch 1 zur öl- und wasserabweisenden Ausrüstung von Textilmaterial.

20

Patentansprüche Österreich:

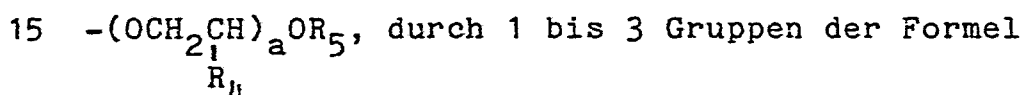
HOE 81/F 229 K

1. Verfahren zur Herstellung von Perfluoralkylestern  
der Formel (1)



worin  $R_1$   $C_2-C_{20}$ , vorzugsweise  $C_4-C_{14}$ -Perfluoralkyl  
oder Perfluoralkoxyperfluoralkyl,  $R_2$   $C_3-C_4$ -Alkylen,

10  $R_3$   $C_2-C_5$ - $\omega$ -Epoxyalkyl oder  $C_1-C_{18}$ -, vorzugsweise  
 $C_1-C_5$ -Alkyl, das durch 1 oder 2 Halogenatome, vorzugsweise  
Chloratome, durch Hydroxylgruppen, durch eine Gruppe der  
Formel



-OCO-CX=CY-COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R<sub>1</sub> oder durch jeweils eine  
niedere Alkoxy-, Epoxy-, niedere Acyloxy-, niedere Alkoxy-  
20 carbonyl-, niedere Acylamino-, niedere Hydroxyalkylthio-,  
niedere Trialkylamino-, niedere Trialkylammoium-, Phenyl-,  
Phenoxy- oder Furanylgruppe substituiert sein kann oder R<sub>3</sub>  
für den Fall b = 0 auch C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, das durch Hydroxyl-  
gruppen oder eine Phenylgruppe substituiert sein kann; C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-  
25 Alkynyl, das durch Hydroxylgruppen substituiert sein kann;  
Cyclohexyl; Phenyl, das durch 1 - 3 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen  
oder durch Phenyl substituiert sein kann, oder Naphthyl,  
R<sub>4</sub> Wasserstoff oder Methyl, R<sub>5</sub>-Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-  
Alkyl, X und Y Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl,  
30 a eine Zahl von 1 bis 10, b 0 oder 1 und m eine Zahl von 1  
bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 bedeuten, dadurch gekennzeichnet,  
daß man 1 Mol Maleinsäureanhydrid umsetzt mit einem Mol eines  
perfluorierten Alkohols oder Alkoxyalkohols der Formel



den entstandenen Malein- und/oder Fumarsäure-halbestern  
chloriert und das Säurechlorid in Gegenwart einer Base mit  
einem Alkohol der Formel



umsetzt oder den Malein- und/oder Fumarsäure-halbestern  
mit einem Epoxid unter Bildung eines Perfluoralkyl-β-  
10 hydroxyalkylesters zur Reaktion bringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
solche Verbindungen der Formel (1) herstellt, wobei R<sub>1</sub> eine  
Gruppe der Formel C<sub>1</sub>F<sub>2l+1</sub>, eine Gruppe der Formel  
15 H(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub>- oder eine Gruppe der Formel (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFO(CF<sub>2</sub>)<sub>o</sub>,  
l die Zahlen 6, 8, 10, 12 und 14  
n die Zahlen 1, 2, 3 und 4 und o ganze Zahlen von 2 bis 8,  
b = 0, X und Y Wasserstoffatome, die vorzugsweise in  
Transstellung angeordnet sind, R<sub>3</sub> geradkettiges oder  
20 verzweigtes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, das durch Hydroxylgruppen,  
Chloratome, 1 bis 3 Gruppen der Formel -OCO-CX=CY-COO-  
(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R<sub>1</sub> oder die Epoxygruppe substituiert sein  
kann, bedeuten.
- 25 3. Verwendung der Perfluoralkylester nach Anspruch 1 und 2 zur  
öl- und wasserabweisenden Ausrüstung von Textilmaterial.