



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 424 765 A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90119662.6**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **B01F 17/36, C08K 5/10,  
C08L 33/14**

22 Anmeldetag: **13.10.90**

30 Priorität: **27.10.89 DE 3935859**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**02.05.91 Patentblatt 91/18**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB**

71 Anmelder: **BAYER AG**

**W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)**

72 Erfinder: **Röttger, Jutta, Dr.**

**Andreas-Gryphius-Strasse 20  
W-5000 Köln 80(DE)**

Erfinder: **Passon, Karl-Heinz, Dr.**  
**Brucknerstrasse 6**

**W-5090 Leverkusen(DE)**

Erfinder: **Maurer, Werner, Dr.**  
**Domblick 8**

**W-5090 Leverkusen 3(DE)**

Erfinder: **Meyer, Rolf-Volker, Dr.**  
**Buchheimer Strasse 23**

**W-4150 Krefeld(DE)**

Erfinder: **Kortmann, Wilfried, Dipl.-Ing.**

**verstorben(DE)**

Erfinder: **Selinger, Peter, Dipl.-Ing.**

**Fichtestrasse 35**

**W-5090 Leverkusen(DE)**

54 **Dispersionen von Perfluoralkylgruppen enthaltenden Copolymerisaten.**

57 Wässrige Dispersionen von Copolymerisaten und Pfropfcopolymerisaten aus ethylenisch ungesättigten Perfluoralkylmonomeren mit mindestens 6 C-Atomen in der Perfluorkette und perfluoralkylgruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomeren, die zusätzlich bestimmte, nicht als Comonomere einsetzbare Esterverbindungen enthalten, eignen sich hervorragend zum Ausrüsten von Textilmaterialien, Leder und dergleichen. Man erhält ausgezeichnete Oleophob- und Hydrophobeffekte.

**EP 0 424 765 A2**

## DISPERSIONEN VON PERFLUORALKYLGRUPPEN ENTHALTENDEN COPOLYMERISATEN

Wäßrige Dispersionen von Copolymerisaten und Pfpfropcopolymerisaten, die unter Mitverwendung von Perfluoralkyl(meth)acrylaten hergestellt werden, sind vielfach in der Literatur beschrieben worden (vgl. z.B. JP-A 83/59277, BE-A 677 859, DE-A 3 407 361, DE-A 3 407 362, DE-A 1 953 345 und DE-A 1 953 349) und finden Verwendung als Phobiermittel auf vielen Substraten.

5 Auch die Verwendung von Alkyl(meth)acrylaten als Comonomere bei der Herstellung von Perfluoralkylcopolymerisatdispersionen sowie die Verwendung dieser Dispersionen zur Textilbehandlung ist bereits bekannt (vgl. beispielsweise US-A 2 803 615 und US-A 3 062 765), wobei oftmals neben einer Oleophob-

10 /Hydrophobeigenschaften nur durch eine Erhöhung der fluorhaltigen Komponente in der Copolymerisatdispersion erreicht werden.

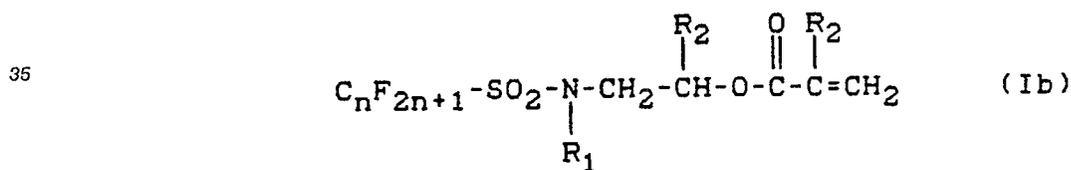
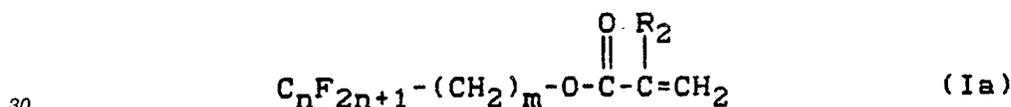
Diese Vorteile werden aber mit Nachteilen wie Verhärtungen und Verklebungen, die sich negativ auf den Griff der damit ausgerüsteten Textilien auswirken, erkauf.

15 Es bestand daher die Aufgabe, hochwirksame Ausrüstungsmittel zu entwickeln, die die gewünschten Oleophob-/Hydrophobeigenschaften ohne eine Erhöhung der fluorhaltigen Komponente bewirken und die daher auch nicht oben geschilderten Nachteile verursachen.

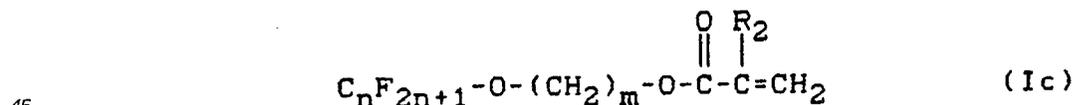
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind nun wäßrige Dispersionen von Copolymerisaten und Pfpfropcopolymerisaten aus ethylenisch ungesättigten Perfluoralkylmonomeren mit mindestens 6 C-Atomen in der Perfluorkette und perfluoralkylgruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomeren, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen zusätzlich Esterverbindungen enthalten, die mindestens 6 linear miteinander verknüpfte C-Atome aufweisen und entweder 1,2-substituierte vinyliche Gruppen enthalten oder frei von vinylichen Gruppen sind, sowie deren Verwendung zur Behandlung von Textilien, Leder und Papier.

Die wäßrigen Dispersionen weisen Feststoffgehalte an Copolymerisaten von etwa 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% und Teilchengrößen von etwa 250 bis 450 nm auf.

25 Geeignete Perfluoralkylmonomere sind solche der Formeln



40 sowie



worin

R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

50 R<sub>2</sub> Wasserstoff oder Methyl,

m 1 bis 4 und

n 4 bis 12 bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Monomere (I), worin

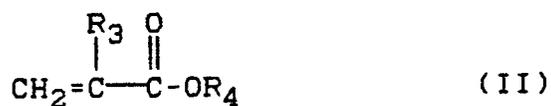
R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl,

R<sub>2</sub> Wasserstoff oder Methyl

m 2 und  
n 6 bis 8 bedeuten.

Geeignete perfluoralkylgruppenfreie Monomere sind einerseits Verbindungen der allgemeinen Formel

5



10

worin

R<sub>3</sub> für Wasserstoff, Methyl oder Fluor und

R<sub>4</sub> für einen C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylrest stehen.

Bevorzugt sind solche Monomere (II) mit R<sub>3</sub> = H oder Methyl und R<sub>4</sub> = C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylrest.

15

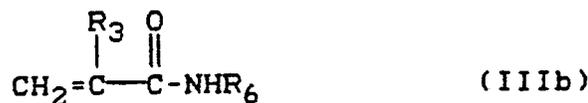
Beispielsweise seien genannt: Acryl- und Methacrylsäureester von Behenylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Nonyl- oder Octylalkohol oder Isomergemische solcher Alkohole.

Geeignete perfluoralkylgruppenfreie Monomere sind außerdem Verbindungen der Formeln (III):

20



25



30



worin

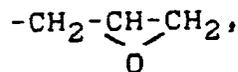
35
 

R<sub>3</sub> Wasserstoff, Methyl oder Fluor,

R<sub>5</sub> C<sub>1</sub>- bis C<sub>7</sub>-Alkyl,

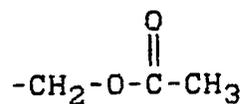
R<sub>6</sub> C<sub>1</sub>- bis C<sub>7</sub>-Alkyl,

40



-CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub> oder

45

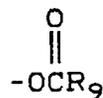


50

R<sub>7</sub> H, CH<sub>3</sub>, F oder Cl,

R<sub>8</sub> Cl, F, OR<sub>1</sub>, Phenyl,

55



oder CN und

R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl  
bedeuten.

Besonders bevorzugte Monomere (III) sind Vinylester wie Vinylacetat oder Vinylpropionat sowie Acryl- und Methacrylsäureester von C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoholen.

5 Bevorzugte Copolymerisate enthalten die einzelnen Arten von Comonomeren in den nachstehend angeführten Mengenverhältnissen;

Perfluoralkylmonomere der Formeln (I) 15 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 60 Gew.-%,

Comonomere der Formel (II) 5 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%,

Comonomere der Formeln (III) 15 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 55 Gew.-%.

10 Im allgemeinen werden wasserunlösliche Comonomere bevorzugt, zur Gewährleistung einer gewissen Haftung auf den verschiedenen Substraten bei der Oleophob-/Hydrophobausrüstung können auch wasserlösliche Comonomere in Anteilen bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2 Gew.-%, verwendet werden.

Geeignete Esterverbindungen (IV) sind:

15 1) Synthetische oder natürliche Ester und/oder Partialester von gesättigten, ungesättigten und/oder substituierten Fettsäuren der Kettenlänge C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> mit Mono-, Di-, Tri- und Polyolen. Bevorzugte Fettsäuren sind Ölsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Behensäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Laurinsäure, Eleostearinsäure sowie Fettsäuren wie sie aus Naturprodukten gewonnen werden.

20 Als Monohydroxykomponente zur Herstellung dieser Esterverbindungen werden bevorzugt Alkanole mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, aber auch beispielsweise Stearyl- und Oleylalkohol eingesetzt.

Fettsäureester von Diolen enthalten zweiwertige Alkohole mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,12-Dodecandiol oder Neopentylglykol.

25 Zu den Trihydroxyverbindungen als Alkoholkomponente der erfindungsgemäßen Esterverbindungen sind u.a. Glycerin, Trimethylolpropan und Cyclohexantriol zu zählen.

Verwendbare Polyole sind beispielsweise Pentaerythrit, Sorbit und Mannit sowie Monosaccharide, wie Glucose und Fructose, und Oligosaccharide wie z.B. Saccharose, Maltose, Lactose und Raffinose.

Geeignete natürliche Ester und Partialester sind Rindertalg, Walöl, Rinderklauenöl, Palmöl, Olivenöl, Erdnußöl, Maisöl, Leinöl, Rapsöl, Sojabohnenöl, Sonnenblumenöl, Kokosnußöl, Palmkernöl, Rizinusöl, Babussaöl.

30 2) Ester und/oder Partialester von Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren mit gesättigten oder ungesättigten Fettalkoholen der Kettenlänge C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>.

Als Carbonsäurekomponente seien beispielhaft Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Tricarbonsäuren, wie z.B. Zitronensäure, Trimellithsäure, sowie Pyromellithsäure als Tetracarbonsäure genannt.

35 3) Polyester auf Basis von mehrwertigen Alkoholen und mehrbasigen Carbonsäuren mit Molekulargewichten von etwa 1.000 bis 8.000.

Vorzugsweise enthalten die Ester (IV) mindestens 6 C-Atome in der Kette.

40 Die unter den Punkten 1 bis 3 beschriebenen Ester (IV) können vorteilhaft auch als Gemische verwendet werden. Die erfindungsgemäß verwendeten Esterverbindungen sind bekannt. Bei der erfindungsgemäßen Copolymerisatherstellung können die Esterverbindungen entweder direkt, - da die Herstellung nach dem Verfahren der Emulsionspolymerisation erfolgt - allerdings vorteilhafter in Form ihrer wäßrigen Emulsionen eingesetzt werden.

45 Die wäßrigen Emulsionen enthalten die genannten Esterverbindungen in Konzentrationen von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%. Als Emulgatoren zur Herstellung der Emulsionen kann man sowohl nichtionische, anionische wie auch kationische Typen sowie anionische/nichtionische bzw. kationische/nichtionische Kombinationen der grenzflächenaktiven Verbindungen in Konzentrationen von 2 bis 25, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die zu emulgierende Verbindung bzw. deren Gemische verwenden. Die Methoden zur Emulgierung sind allgemein bekannt.

50 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Perfluoralkylcopolymerisatdispersionen werden die obengenannten Esterverbindungen in Mengen von 2 bis 50, vorzugsweise 5 bis 35, Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zur Copolymerisation eingesetzten Monomeren, eingesetzt.

55 Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen können weitere Polymere, wie sie beispielsweise in DE-A 3 407 361 und 3 407 362 beschrieben sind, insbesondere hydrophobe Vinylpolymere (V) und/oder Polykondensate (VI), wie sie beispielsweise in der DE-A 956 990 beschrieben sind, - gegebenenfalls als Pfropfgrundlage - enthalten, vorzugsweise in Mengen von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat aus (I), (II) und (III).

Geeignete Vinylpolymerisate (V) sind beispielsweise Copolymerisate aus (Meth)acrylaten wie Isobutyl-

methacrylat oder Butylacrylat, die mindestens ein Comonomer mit hydrophobem Alkylrest enthalten, wie beispielsweise Stearylacrylat. Geeignete Polykondensate (VI) sind beispielsweise Harnstoffharze sowie Melaminharze, wie sie z.B. durch Umsetzung von Hexamethylolmelaminpentamethylether mit Fettsäuren und gegebenenfalls mit Methylalkoholamin erhalten werden, wie beispielsweise in EP-A 324 354 beschrieben.

5 Eine besondere Ausführungsform ist dabei die Kombination eines solchen Melaminkondensats mit Paraffinfraktionen bzw. Paraffinwachsen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen erfolgt in an sich bekannter Weise, beispielsweise wird nach der Verfahrensweise der Emulsionspolymerisation in Wasser gearbeitet.

10 Es kann vorteilhaft sein bei der Copolymerisation Hilfslösungsmittel zu verwenden, die z.B. in US-A 3 062 765 beschrieben werden. Weiterhin ist es möglich mit Wasser nichtmischbare Hilfslösungsmittel wie Essigsäurealkylester, Propionsäurealkylester oder Chlorfluorkohlenwasserstoffe zu verwenden. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Essigsäureethylester oder Propionsäuremethylester. Das Hilfslösungsmittel wird nach Abschluß der Polymerisation destillativ entfernt.

15 Die Herstellung der Emulsionen erfolgt in Rühraggregaten, Ultraschallapparaturen oder Homogenisatoren.

Die Polymerisation wird durch Radikalbildner ausgelöst. Als Radikalbildner sind z.B. aliphatische Azoverbindungen wie Azodiisobutyronitril und organische oder anorganische Peroxide geeignet, die in üblichen Mengen eingesetzt werden. Als organische Peroxide seien genannt: Diacylperoxide wie Dibenzoylperoxid, Hydroperoxide wie tert.-Butylhydroperoxid und Percarbonate wie Dicyclohexylpercarbonat. Als anorganische Peroxide eignen sich besonders die Alkalisalze der Peroxidischwefelsäure.

Im allgemeinen betragen die Polymerisationstemperaturen bis zu 100 °C, vorzugsweise 50 bis 100 °C, insbesondere 60 bis 90 °C.

25 Es ist auch möglich, durch Verwendung von Redoxsystemen die Copolymerisation bei Temperaturen von 40 °C und darunter durchzuführen. Geeignete Startersysteme sind z.B. Mischungen aus Peroxidisulfaten und reduzierenden Schwefelverbindungen wie Bisulfite oder Thiosulfate oder Kombinationen von Diacylperoxiden mit tert. Aminen. Zur Einstellung der Molekulargewichte bzw. der Molekulargewichtsverteilungen können die bekannten Kettenüberträger auf Basis von Mercaptoverbindungen oder aliphatischen Aldehyden verwendet werden.

30 Zur Stabilisierung der erfindungsgemäßen Dispersionen und auch zur Herstellung der Monomeremulsionen können übliche anionaktive, kationenaktive oder nichtionogene Emulgatoren sowie Kombinationen aus ionischen und nichtionischen Emulgatoren verwendet werden.

35 Beispiele für die eingesetzten kationischen Emulgatoren sind quartäre Ammonium- oder Pyridiniumsalze, z.B. Stearyldimethylbenzylammoniumchlorid oder N,N,N-Trimethyl-N-perfluoroctansulfonamidopropylammoniumchlorid.

Beispiele für anionische Emulgatoren sind Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Fettalkoholsulfate oder Sulfobornsteinsäureester, ferner perfluoralkylgruppenhaltige Emulgatoren wie Ammonium- oder Tetraethylammoniumsalze der Perfluoroctansulfonsäure oder das Kaliumsalz des N-Ethyl-N-perfluoroctansulfonylglycins.

40 Durch nichtionische Emulgatoren wird besonders die Lagerstabilität der Copolymerisationsdispersionen erhöht.

Beispiele für nichtionische Emulgatoren sind Polyglykolether, z.B. Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymer, auch solche mit Blockstruktur, sowie Alkoxylierungsprodukte, insbesondere Ethoxylierungsprodukte von Fettalkoholen, Alkylphenolen, Fettsäuren, Fettsäureamiden, Sorbitmonooleat.

45 In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Polymerisation von (I), (II) und (III) in Gegenwart von (IV) und gegebenenfalls (V) und/oder (VI) durchgeführt. Vorzugsweise werden (V) und (VI) dabei in Form wäßriger Dispersionen eingesetzt.

50 Die erfindungsgemäßen Dispersionen eignen sich hervorragend zur Behandlung von natürlichen und synthetischen Materialien wie Leder, Papier, Fasern, Filamente, Garne, Vliese, Gewebe, Gewirke und Gestricken, insbesondere Teppiche, aus insbesondere Cellulose und ihren Derivaten, aber auch aus Polyester-, Polyamid- und Polyacrylnitrilmaterialien, Wolle oder Seide, denen die erfindungsgemäßen Dispersionen oleophobe und hydrophobe Eigenschaften verleihen.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen können auch in Kombination mit weiteren fluorhaltigen bzw. fluorfreien Dispersionen eingesetzt werden.

55 Für die Ausrüstung von Teppichen werden die erfindungsgemäßen Copolymerisate und Pfropfcopolymerisate in Form wäßriger, die erfindungsgemäß eingesetzten Esterverbindungen enthaltenden, Dispersionen vorzugsweise in Kombination mit wäßrigen kolloidalen Suspensionen von Organosiloxanen, wie sie beispielsweise in DE-A 3 307 420 beschrieben sind, und gegebenenfalls in zusätzlicher Kombination mit anderen fluorhaltigen Dispersionen eingesetzt.

Überraschend zeigte sich nun, daß die erfindungsgemäßen Dispersionen deutlich verbesserte oleophobierende und hydrophobierende Effekte auf den damit ausgerüsteten Substraten, wie Textilien, Leder und Papier aufweisen.

Mit den erfindungsgemäßen Dispersionen können natürliche und synthetische Materialien wie Leder, Papier, Fasern, Filamente, Garne, Vliese, Gewebe, Gewirke und Gestricke, insbesondere Teppiche, aus insbesondere Cellulose und ihren Derivaten, aber auch aus Polyester-, Polyamid- und Polyacrylnitrilmaterialien, Wolle oder Seide erfolgreich oleophob und hydrophob ausgerüstet werden können.

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersionen, die unter Zusatz der obengenannten Esterverbindungen hergestellt wurden, können verbesserte oleophobierende und hydrophobierende Eigenschaften erreicht werden, ohne daß der Anteil der für diese Eigenschaften ausschlaggebenden perfluorhaltigen Komponenten in der Dispersion erhöht werden muß.

Übliche Oleophob-/Hydrophobausstattungsmittel können dieses anwendungstechnische Niveau nur unter deutlicher Erhöhung des Anteils an perfluorhaltiger Komponente im Latex erreichen, wobei aber Nachteile wie Verhärtungen und Verklebungen auf dem damit ausgerüsteten Materialien auftreten, die sich z.B. negativ auf Eigenschaften wie den Griff von damit ausgerüsteten Textilien auswirken. Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymerisatdispersionen können die geschilderten Nachteile vermieden werden.

Die Ausrüstung erfolgt nach bekannten Verfahren, wie z.B. Auszieh- oder Foulard-Verfahren beispielsweise zwischen Raumtemperatur und 40 °C, aber auch durch Pflatschen, Besprühen oder Schaumapplikation mit einer nachgeschalteten Temperaturbehandlung bei 80 bis 180 °C, vorzugsweise 120 bis 150 °C.

20

#### Beispiele

#### 25 Beispiel A

##### Emulgierung von Glycerinmonooleat

30 In einem 2 Liter Planschliffgefäß mit Planschlifführer werden 240 Gewichtsteile Glycerinmonooleat (Gemisch aus ca. 50 % Monoglycerid, ca. 38 % Di- und 12 % Triglycerid) zusammen mit 7,2 Gewichtsteilen C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid (ca. 50 %ig in Wasser) und 4,8 Gewichtsteile eines Oleylalkohol-Ethylenoxid-Addukts mit ca. 56 EO-Einheiten bei 70 °C 30 Minuten gerührt, so daß eine homogene Ölphase vorliegt. Das Rührwerk wird durch ein ULTRA-TURRAX-Dispergiergerät ersetzt und 35 1.008 Gewichtsteile entionisiertes Wasser (Temperatur: 60 bis 70 °C) innerhalb von 45 bis 60 Minuten zugetropft (Drehzahl des Dispergiergeräts: 10.000 RpM). Man erhält eine stabile, ca. 20 %ige wäßrige Emulsion mit Teilchengrößen von 0,1 bis 0,6 µm.

#### 40 Beispiel B

##### Emulgierung von Glycerintrioleat

45 Nach dem gleichen Verfahren, wie im Beispiel A beschrieben, wird Glycerintrioleat emulgiert.

Ansatz: 240 Gew.-Teile Glycerintrioleat

24 Gew.-Teile 2-Ethylhexanol-Propylenoxid-Ethylenoxid-Addukt (8 PO, 6 EO)

1.056 Gew.-Teile entionisiertes Wasser

Man erhält eine stabile, ca. 20 %ige wäßrige Emulsion.

50

#### Beispiel C

#### 55 Emulgierung von Sonnenblumenöl

300 Gew.-Teile Sonnenblumenöl werden mit 28,5 Gew.-Teilen eines C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylalkohol-Ethylenoxid-Addukts (ca. 4 Mol EO) und 1,5 Gewichtsteilen eines Umsetzungsprodukts von Rizinusöl mit ca. 30 Mol

Ethylenoxid bei 60 ° C 30 Minuten verrührt, so daß eine homogene Ölphase vorliegt.

In einem 2 Liter Planschliffgefäß werden 1.200 Gewichtsteile entionisiertes Wasser von 60 ° C durch ein ULTRA-TURRAX-Dispergiergerät (10.000 RpM) mechanisch bewegt. Zu dieser Vorlage wird die organische Phase über einen beheizbaren Tropftrichter (60 ° C) innerhalb von ca. 30 Minuten zudosiert. Abschließend läßt man das Dispergiergerät weitere 5 Minuten nachlaufen.  
Der Feststoffanteil in der fertigen Emulsion beträgt ca. 21,5 %.

### Beispiel 1

Man bereitet folgende Lösung bei Raumtemperatur und rührt 15 Minuten:

### Lösung 1

143,1 Gew.-Teile einer nach Beispiel A bereiteten Emulsion  
10,25 Gew.-Teile eines ethoxylierten Nonylphenols mit 10 EO  
4,16 Benzylododecyldimethylammoniumchlorid.

Anschließend werden 540 Gewichtsteile entionisiertes Wasser zugegeben und die Lösung unter Rühren auf 50 ° C erhitzt.

Lösung 2 wird bei 50 ° C hergestellt, die Lösung 3 bei 30 ° C.

### Lösung 2

450 Gew.-Teile Essigsäureethylester  
43,4 Gew.-Teile N-Methyl-N-perfluoroctansulfonamidoethylmethacrylat  
12,7 Gew.-Teile Stearylmethacrylat  
18,45 Gew.-Teile Vinylacetat

### Lösung 3

0,918 Gew.-Teile Dilaurylperoxid  
0,267 Gew.-Teile tert.-Butylperpivalat  
6,4 Gew.-Teile Essigsäureethylester

Die Lösungen 1 und 2 werden bei 50 ° C zusammengegeben und bis zur Teilchengrößenkonstanz bei 40 bis 50 ° C in einer Emulgiermaschine emulgiert. Die erhaltene Emulsion gibt man in einen Reaktor, der mit Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer ausgestattet ist und läßt auf 30 ° C abkühlen. Lösung 3 wird dann bei 30 ° C zudosiert und 15 Minuten bei 30 bis 40 ° C gerührt. Anschließend wird innerhalb einer halben Stunde auf 60 ° C erhitzt und eine Stunde bei 60 bis 70 ° C gerührt. Danach läßt man drei Stunden bei 70 bis 80 ° C reagieren und destilliert dabei den Essigsäureethylester über eine zusätzlich angebrachte Destillationsapparatur ab. Es wird noch zwei Stunden bei 83 bis 85 ° C und drei Stunden bei 85 bis 90 ° C nachgerührt.

Feststoffgehalt: 14,4 %

Fluorgehalt im Feststoff: 20,1 %

Mittlere Teilchengröße: 367 nm (nach Lichtstreuung)

### Beispiel 2

a) Man bereitet folgende Lösung bei Raumtemperatur und rührt eine halbe Stunde.

### Lösung 1

143,1 Gew.-Teile einer nach Beispiel A bereiteten Emulsion  
 10,25 Gew.-Teile eines ethoxylierten Nonylphenols mit 10 EO  
 4,16 Gew.-Teile Benzyl-dodecyl-dimethylammoniumchlorid.

Anschließend werden 540 Gewichtsteile entionisiertes Wasser zugegeben und die Lösung unter Rühren  
 5 auf 50 ° C erhitzt.  
 Lösung 2 wird bei 50 ° C hergestellt, die Lösung 3 bei 30 ° C.

Lösung 2

10

450 Gew.-Teile Essigsäureethylester  
 43,4 Gew.-Teile N-Methyl-N-perfluor-octansulfonamidoethylmethacrylat  
 12,7 Gew.-Teile Stearyl-methacrylat  
 18,45 Gew.-Teile Vinylacetat  
 15 14,63 Gew.-Teile Pflropfgrundlage nach Beispiel 2b<sub>1</sub>)

Lösung 3

20

0,918 Gew.-Teile Dilaurylperoxid  
 0,267 Gew.-Teile tert.-Butylperpivalat  
 6,4 Gew.-Teile Essigsäureethylester

Die Lösungen 1 und 2 werden bei 50 ° C zusammengegeben und bis zur Teilchengrößenkonstanz bei  
 40 bis 50 ° C in einer Emulgiermaschine emulgiert. Die erhaltene Emulsion gibt man in einen Reaktor, der  
 25 mit Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer ausgestattet ist und läßt auf 30 ° C abkühlen. Lösung 3  
 wird dann bei 30 ° C zudosiert und eine halbe Stunde bei 30 bis 40 ° C gerührt. Anschließend wird innerhalb  
 einer halben Stunde auf 60 ° C erhitzt und eineinhalb Stunden bei 60 bis 70 ° C gerührt. Danach läßt man  
 drei Stunden bei 70 bis 80 ° C reagieren und destilliert dabei den Essigsäureethylester über eine zusätzlich  
 angebrachte Destillationsapparatur ab. Es wird noch drei Stunden bei 85 ° C und eine Stunde bei 85  
 30 90 ° C nachgerührt.

Feststoffgehalt: 15,4 %

Fluorgehalt im Feststoff: 17,9 %

Mittlere Teilchengröße: 225 nm (nach Lichtstreuung)

35

b) Herstellung der Pflropfgrundlage

Als Pflropfgrundlage verwendbare Melaminkondensationsprodukte, wie sie z.B. in DE-A 3 800 845 bzw.  
 in der US-P 2 398 569 beschrieben sind, können erhalten werden, indem man z.B. Methylolprodukte von  
 40 Aminotriazininen oder deren Veretherungs- und Veresterungsprodukte mit z.B. aliphatischen Carbonsäuren  
 und mit Aminen im Rahmen einer Polykondensation umsetzt. Man kann dazu zunächst die Carbonsäure mit  
 dem Melaminderivat umsetzen und anschließend die Aminokomponente zur Reaktion bringen (siehe DE-A  
 956 990). Man stellt z.B. als Pflropfgrundlage her:

b<sub>1</sub>) eine Mischung aus 50 Gew.-% eines Kondensationsproduktes, hergestellt aus 1 Mol Hexamethylol-  
 45 melamin-pentamethylether, 1,5 Mol Behensäure und 0,9 Mol N-Methyldiethanolamin bei 130 ° C während  
 3 Stunden und 50 Gew.-% Paraffin vom Schmelzpunkt 52 ° C;

b<sub>2</sub>) ein Polykondensat, das man dadurch erhält, daß man 3 Mol einer technischen Fettsäure, die zu ca.  
 50 % aus C<sub>22</sub>-, ca. 40 % aus C<sub>20</sub>-, ca. 5 % aus C<sub>18</sub>- und zu ca. 5 % aus anderen Carbonsäuren  
 besteht, bei 80 ° C aufschmilzt, mit 1 Mol Hexamethoxymethylmelamin versetzt und 24 Stunden bei 160  
 50 bis 190 ° C umsetzt.

Beispiel 3

55

Die Herstellung erfolgt wie im Beispiel 2a) beschrieben mit den dort genannten Lösungen mit dem  
 einzigen Unterschied, das Lösung 2 anstelle der Pflropfgrundlage 2b<sub>1</sub>) 7,32 Gew.-Teile eines hergestellten  
 Kondensationsproduktes b<sub>2</sub>) enthält.

Feststoffgehalt: 16,8 %

Fluorgehalt im Feststoff: 18,9 %

Beispiel 4

5

Die Herstellung der Copolymerisatdispersion erfolgt wie in Beispiel 2a) beschrieben, mit dem einzigen Unterschied, daß die nach Beispiel A hergestellte Emulsion von Glycerinmonooleat nicht zur Lösung 1 gegeben wird, sondern erst nach Durchführung von Polymerisation und Destillation der fertigen Copolymerisatdispersion in gleichen Anteilen wie unter Beispiel 2a) beschrieben zugesetzt wird.

10 Feststoffgehalt: 15,3 %

Fluorgehalt im Feststoff: 17,9 %

Beispiel 5 (Vergleich)

15

Die Herstellung erfolgt wie im Beispiel 2a) mit den dort genannten Lösungen mit dem einzigen Unterschied, daß Lösung 1 keine nach Beispiel A hergestellte wäßrige Emulsion einer erfindungsgemäß einzusetzenden Esterverbindung enthält.

Feststoffgehalt: 14,4 %

20 Fluorgehalt im Feststoff: 22,8 %

Mittlere Teilchengröße: 471 nm (nach Lichtstreuung)

Beispiel 6

25

Die Herstellung erfolgt wie im Beispiel 2a) mit den dort genannten Lösungen mit dem einzigen Unterschied, daß Lösung 1 anstelle einer nach Beispiel A hergestellten wäßrigen Emulsion einer Esterverbindung die gleiche Menge einer nach Beispiel B hergestellten Emulsion enthält.

Feststoffgehalt: 15,5 %

30 Fluorgehalt im Feststoff: 17,9 %

Mittlere Teilchengröße: 295 nm (nach Lichtstreuung)

Beispiel 7

35

Die Herstellung erfolgt wie im Beispiel 2a) mit den dort genannten Lösungen mit dem einzigen Unterschied, daß Lösung 1 anstelle einer nach Beispiel A hergestellten wäßrigen Emulsion einer Esterverbindung die gleiche Menge einer nach Beispiel C hergestellten Emulsion enthält.

Feststoffgehalt: 16,5 %

40 Fluorgehalt im Feststoff: 17,9 %

Beispiel 8

45

Die Herstellung erfolgt wie im Beispiel 2a) mit den dort genannten Lösungen mit dem einzigen Unterschied, daß Lösung 1 anstelle der nach Beispiel A hergestellten wäßrigen Emulsion einer Esterverbindung 28,7 g Leinöl enthält.

Feststoffgehalt: 18,2 %

Fluorgehalt im Feststoff: 17,5 %

50

Beispiel 9 (Verwendung)

Es wird eine wäßrige Dispersion nach Beispiel 1 hergestellt. 40 Gew.-Teile dieser Dispersion werden mit 60 Gew.-Teilen einer wäßrigen kolloidalen Suspension von Organosiloxanen, wie sie in DE 3 307 420 beschrieben sind, abgemischt.

Eine 2,5 %ige wäßrige Verdünnung dieser Mischung wird auf einen Polyamid-Teppich (Tuftingware mit 30 % Restfeuchte, Polgewicht: 500 g/m<sup>2</sup>) so aufgebracht (Sprühauftrag), daß eine Auflage von 1 Gew.-%

der oben genannten Mischung (bezogen auf das Polgewicht) auf dem Teppich verbleibt.

Anschließend wird bei 125 bis 150 °C während 5 bis 15 Minuten getrocknet und kondensiert, 24 Stunden bei 23 °C und 65 % relativer Luftfeuchte klimatisiert und dann die anwendungstechnischen Prüfungen durchgeführt.

5 Analog werden nach Beispiel 2 bis 8 hergestellte Dispersionen zur Ausrüstung von Polyamid-Teppichen eingesetzt.

Die Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfungen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

10

	Oleophobie <sup>1)</sup>	Hydrophobie <sup>2)</sup>
Beispiel 1	3-4	60/40-50/50
Beispiel 2	5	20/80
15 Beispiel 3	4-5	30/70-20/80
Beispiel 4	5	20/80
Beispiel 5	2	60/40
Beispiel 6	5	20/80
Beispiel 7	2-3	30/70-20/80
20 Beispiel 8	3-4	40/60-30/70

20

<sup>1)</sup> Nach AATCC-Test-Methode 118 (5 besser als 4)

<sup>2)</sup> Beständigkeit gegen wäßrig-isopropanolische Lösungen  
(Wasser/Isopropanol = 60/40 besser als 70/30)

25

Gegenüber einer Copolymerisatdispersion, die ohne die erfindungsgemäß verwendeten Esterverbindungen hergestellt wurde (Beispiel 5), zeigen die erfindungsgemäßen Copolymerisatdispersionen eine deutlich Verbesserung sowohl der oleophobierenden als auch der hydrophobierenden Wirkung. Das Anschmutzverhalten der mit diesen Copolymerisat-Dispersionen ausgerüsteten Teppiche ist ebenfalls verbessert und entspricht erhöhten Anforderungen.

30

### Ansprüche

35

1. Wäßrige Dispersionen von Copolymerisaten und Pfcopolymerisaten aus ethylenisch ungesättigten Perfluoralkylmonomeren mit mindestens 6 C-Atomen in der Perfluorkette und perfluoralkylgruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomeren, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen zusätzlich Esterverbindungen enthalten, die mindestens 6 linear miteinander verknüpfte C-Atome aufweisen und entweder 1,2-

40

substituierte vinylische Gruppen enthalten oder frei von vinylischen Gruppen sind.

2. Wäßrige Dispersionen von Copolymerisaten und Pfcopolymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Esterverbindungen

45

a) Synthetische oder natürliche Ester und/oder Partialester von gesättigten, ungesättigten und/oder substituierten Fettsäuren der Kettenlänge C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> mit Mono-, Di-, Tri- und Polyolen,

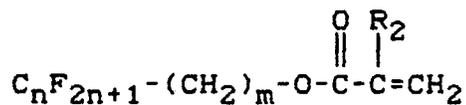
b) Ester und/oder Partialester von Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren mit gesättigten oder ungesättigten Fettalkoholen der Kettenlänge C<sub>5</sub>-C<sub>22</sub>,

c) Polyester auf Basis von mehrwertigen Alkoholen und mehrbasigen Carbonsäure mit Molekulargewichten von etwa 1.000 bis 8.000, enthalten.

50

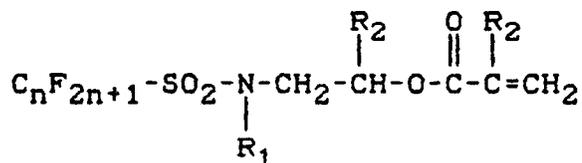
3. Wäßrige Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Perfluoralkyl(meth)acrylate den Formeln

55



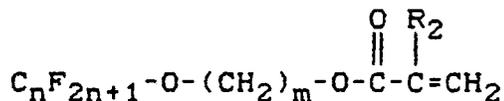
5

und



10

sowie



15

entsprechen,

worin

20

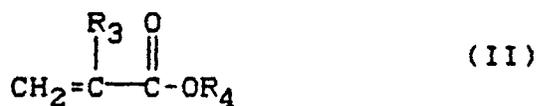
R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,R<sub>2</sub> Wasserstoff oder Methyl,

m 1 bis 4 und

n 4 bis 12 bedeuten.

25

4. Wäßrige Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die perfluoralkylgruppenfreien Monomeren den Formeln



30

35

und



40

beziehungsweise



45

beziehungsweise

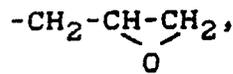


50

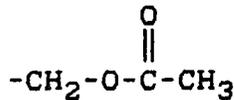
entsprechen, worin

55

R<sub>3</sub> Wasserstoff, Methyl oder Fluor undR<sub>4</sub> für einen C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylrest stehen,R<sub>5</sub> C<sub>1</sub>- bis C<sub>7</sub>-AlkylR<sub>6</sub> C<sub>1</sub>- bis C<sub>7</sub>-Alkyl,



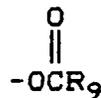
5 -CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub> oder



10

R<sub>7</sub> H, CH<sub>3</sub>, F oder Cl und  
R<sub>8</sub> Cl, F, OR<sub>1</sub>, Phenyl,

15



20 oder CN  
R<sub>9</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl  
bedeuten.

5. Wäßrige Dispersionen nach Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die perfluoralkylgruppen-  
freien Comonomere Vinylester oder Acryl- und Methacrylester von C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanolen und Acryl- und  
25 Methacrylester von C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Alkanolen sind.

6. Wäßrige Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Pfropfgrundlage hydrophobe  
Vinylpolymere und/oder Polykondensate eingesetzt werden.

7. Wäßrige Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der zusätzlich enthalte-  
nen, nicht einpolymerisierten Esterverbindungen mit mindestens 6 C-Atomen bei 2 bis 50 Gew.-%,  
30 vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomere liegt.

8. Verfahren zur Ausrüstung von Textilien, Teppichen, Leder und Papier, dadurch gekennzeichnet, daß man  
wäßrige Dispersionen des Anspruchs 1 verwendet.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß Kombinationen der Dispersionen gemäß  
Anspruch 1 mit anderen fluorhaltigen Polymerisatdispersionen verwendet werden.

35 10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß Kombinationen der Dispersionen gemäß  
Anspruch 1 mit Polysiloxandispersionen verwendet werden.

40

45

50

55