



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 424 765 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **03.08.94**

Int. Cl.⁵: **B01F 17/36**, C08K 5/10,
C08L 33/16, D06M 15/277

Anmeldenummer: **90119662.6**

Anmeldetag: **13.10.90**

Dispersionen von Perfluoralkylgruppen enthaltenden Copolymerisaten.

Priorität: **27.10.89 DE 3935859**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.05.91 Patentblatt 91/18

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
03.08.94 Patentblatt 94/31

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 368 338

WPIL, Accession Nr. 83-708307 [28], Derwent
Publications Ltd, London, GB; & JP-A-58 093
777 (LION CORP.) 03-06-1983

Patentinhaber: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen(DE)

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)

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

Beschreibung

Wäßrige Dispersionen von Copolymerisaten und Pfcopolpolymerisaten, 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.

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-ausrüstung auch eine Hydrophobierung erhalten wird.

Mit derartigen Perfluoralkylcopolymerisaten kann jedoch eine weitere Verbesserung der Oleophob-/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, erkaufte.

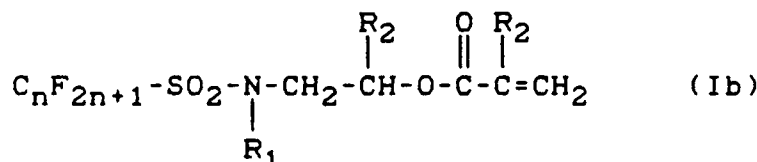
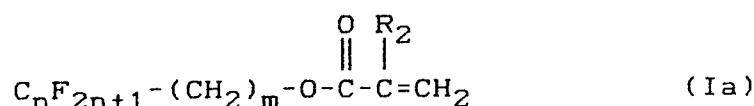
In der nachveröffentlichten EP-A-0 368 338 (publiziert am 16.05.90) werden Kompositionen zur Hydrophob-/Oleophob-Ausrüstung von Textilien beschrieben, in denen (Co)Polymerisate mit Fluoralkylgruppen mit Glycerin- α -estern von C₁-C₆-Carbonsäuren kombiniert werden. Die Copolymerisate können neben (Meth)Acrylaten mit Fluoralkylgruppen auch fluorfreie Comonomere aus einer großen Gruppe verschiedenartiger Verbindungen enthalten; die Mitverwendung langkettiger, fluorfreier (Meth)Acrylate ist dieser Publikation jedoch nicht zu entnehmen, Die Nacharbeitung von Beispielen dieser Publikation ergab unbefriedigende Oleophobwerte.

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,

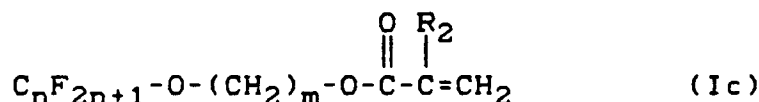
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind nun wäßrige Dispersionen von Copolymerisaten und Pfcopolpolymerisaten aus ethylenisch ungesättigten Perfluoralkylmonomeren mit mindestens 6 C-Atomen in der Perfluorkette und perfluoralkylgruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomeren, dadurch gekennzeichnet, 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.

Geeignete Perfluoralkylmonomere sind solche der Formeln



sowie



worin

R₁ C₁-C₄-Alkyl,
R₂ Wasserstoff oder Methyl,
m 1 bis 4 und

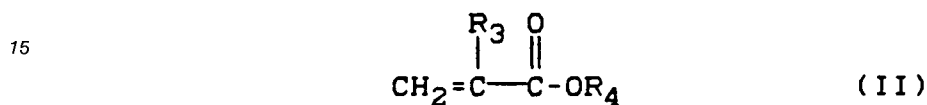
5 n 4 bis 12 bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Monomere (I), worin

R₁ C₁-C₂-Alkyl,
R₂ Wasserstoff oder Methyl
m 2 und

10 n 6 bis 8 bedeuten.

Geeignete perfluoralkylgruppenfreie Monomere sind einerseits Verbindungen der allgemeinen Formel



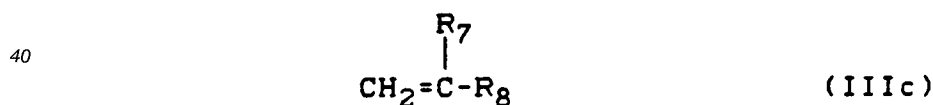
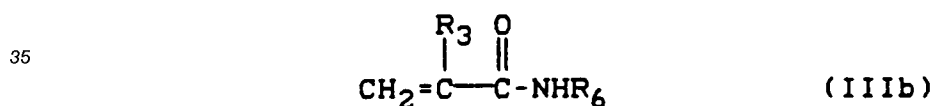
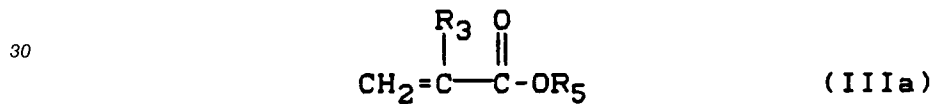
20 worin

R₃ für Wasserstoff, Methyl oder Fluor und
R₄ für einen C₈-C₂₂-Alkylrest stehen.

Bevorzugt sind solche Monomere (II) mit R₃ = H oder Methyl und R₄ = C₁₂-C₂₂-Alkylrest.

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

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



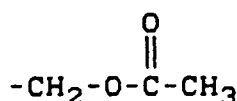
worin

45 R₃ Wasserstoff, Methyl oder Fluor,
R₅ C₁- bis C₇-Alkyl,
R₆ C₁- bis C₇-Alkyl,

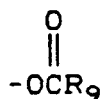


-CH₂-OH,
-CH₂-OCH₃ oder

55



R₇ H, CH₃, F oder Cl,
R₈ Cl, F, OR₁, Phenyl,



oder CN und
R₉ C₁-C₄-Alkyl
bedeuten.

Besonders bevorzugte Monomere (III) sind Vinylester wie Vinylacetat oder Vinylpropionat sowie Acryl- und Methacrylsäureester von C₁-C₄-Alkoholen.

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.-%.

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:

1) Synthetische oder natürliche Ester und/oder Partialester von gesättigten, ungesättigten und/oder substituierten Fettsäuren der Kettenlänge C₆-C₂₂ 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.

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.

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, Kokusnußöl, Palmkernöl, Rizinusöl, Babussöl.

2) Ester und/oder Partialester von Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren mit gesättigten oder ungesättigten Fettalkoholen der Kettenlänge C₆-C₂₂.

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.

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

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

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.

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.

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

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 Isobutylmethacrylat 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.

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.

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.

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 Peroxidschwefelsäure.

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

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 Peroxidsulfaten 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.

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

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 Sulfobernsteinsäureester, ferner perfluoralkylgruppenhaltige Emulgatoren wie Ammonium- oder Tetraethylammoniumsalze der Perfluoroctansulfonsäure oder das Kaliumsalz des N-Ethyl-N-perfluoroctansulfonylglycins.

Durch nichtionische Emulgatoren wird besonders die Lagerstabilität der Copolymerisatdispersionen 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.

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.

5 Die erfindungsgemäßen Dispersionen eignen sich hervorragend zur Behandlung von natürlichen und synthetischen 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, denen die erfindungsgemäßen Dispersionen oleophobe und hydrophobe Eigenschaften verleihen.

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

Für die Ausrüstung von Teppichen werden die erfindungsgemäßen Copolymerisate und Ppropfcopolymerisate in Form wäßriger, die erfindungsgemäß eingesetzten Esterverbindungen enthaltenden, Dispersionen vorzugsweise in Kombination mit wäßrigen kolloidalen Suspensionen von Organosiloxanen, wie sie
15 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.

20 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.

30 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.

Beispiele

Beispiel A

40

Emulgierung von Glycerinmonooleat

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 C₁₂-C₁₄-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
45 homogene Ölphase vorliegt. Das Rührwerk wird durch ein ULTRA-TURRAX-Dispergiergerät ersetzt und 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
50 Emulsion mit Teilchengrößen von 0,1 bis 0,6 µm.

55

Beispiel B

Emulgierung von Glycerintrioleat

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

	Ansatz:	240 Gew.-Teile Glycerintrioleat
	24 "	2-Ethylhexanol-Propylenoxid-
10		Ethylenoxid-Addukt (8 PO, 6 EO)
	1.056 "	entionisiertes Wasser

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

Beispiel C

Emulgierung von Sonnenblumenöl

20

300 Gew.-Teile Sonnenblumenöl werden mit 28,5 Gew.-Teilen eines C₁₂-C₁₃-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.

25 In einem 2 Liter Planschliffgefäß werden 1.200 Gewichtsteile entionisiertes Wasser von 60 °C durch ein ULTRATURRAX-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 %.

30 Beispiel 1

Man bereitet folgende Lösung bei Raumtemperatur und rührt 15 Minuten:

35 **Lösung 1**

	143,1 Gew.-Teile einer nach Beispiel A bereiteten Emul-
	sion
40	10,25 " eines ethoxylierten Nonylphenols mit
	10 EO
	4,16 " Benzylododecyldimethylammoniumchlorid.

45

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

50

55

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

Lösung 2

450 Gew.-Teile Essigsäureethylester

**43,4 " N-Methyl-N-perfluorooctansulfonamido-
ethylmethacrylat**

12,7 " Stearylmethacrylat

18,45 " Vinylacetat

Lösung 3

0,918 Gew.-Teile Dilaurylperoxid

0,267 " tert.-Butylperpivalat

6,4 " 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: (nach Lichtstreuung)	367 nm

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 " eines ethoxylierten Nonylphenols
mit 10 EO**

**4,16 " Benzylododecyldimethylammonium-
chlorid.**

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	"	N-Methyl-N-perfluorooctansulfon- amidoethylmethacrylat
12,7	"	Stearylmetacrylat
18,45	"	Vinylacetat
14,63	"	Pfropfgrundlage nach Beispiel 2b ₁)

Lösung 3

0,918	Gew.-Teile	Dilaurylperoxid
0,267	"	tert.-Butylperpivalat
6,4	"	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 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 bis 90 °C nachgerührt.

Feststoffgehalt:	15,4 %
Fluorgehalt im Feststoff:	17,9 %
Mittlere Teilchengröße: (nach Lichtstreuung)	225 nm

b) Herstellung der Pfropfgrundlage

Als Pfropfgrundlage 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 Aminotriazinen 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 Pfropfgrundlage her:

b₁) eine Mischung aus 50 Gew.-% eines Kondensationsproduktes, hergestellt aus 1 Mol Hexamethylol-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;

b₂) ein Polykondensat, das man dadurch erhält, daß man 3 Mol einer technischen Fettsäure, die zu ca. 50 % aus C₂₂-, ca. 40 % aus C₂₀-, ca. 5 % aus C₁₈- und zu ca. 5 % aus anderen Carbonsäuren besteht, bei 80 °C aufschmilzt, mit 1 Mol Hexamethoxymethylmelamin versetzt und 24 Stunden bei 160 bis 190 °C umsetzt.

Beispiel 3

Die Herstellung erfolgt wie im Beispiel 2a) beschrieben mit den dort genannten Lösungen mit dem einzigen Unterschied, das Lösung 2 anstelle der Pfropfgrundlage 2b₁) 7,32 Gew.-Teile eines hergestellten Kondensationsproduktes b₂) enthält.

Feststoffgehalt:	16,8 %
Fluorgehalt im Feststoff:	18,9 %

5

Beispiel 4

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
10 gegeben wird, sondern erst nach Durchführung von Polymerisation und Destillation der fertigen Copolymerisatdispersion in gleichen Anteilen wie unter Beispiel 2a) beschrieben zugesetzt wird.

Feststoffgehalt:	15,3 %
Fluorgehalt im Feststoff:	17,9 %

15

Beispiel 5 (Vergleich)

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 %
Fluorgehalt im Feststoff:	22,8 %
Mittlere Teilchengröße: (nach Lichtstreuung)	471 nm

25

Beispiel 6

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 %
Fluorgehalt im Feststoff:	17,9 %
Mittlere Teilchengröße: (nach Lichtstreuung)	295 nm

35

40

Beispiel 7

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 %
Fluorgehalt im Feststoff:	17,9 %

50

Beispiel 8

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.

55

Feststoffgehalt:	18,2 %
Fluorgehalt im Feststoff:	17,5 %

5

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-A-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/m²) 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.

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.

20

Tabelle 1

	Oleophobie ¹⁾	Hydrophobie ²⁾
Beispiel 1	3-4	60/40-50/50
Beispiel 2	5	20/80
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
Beispiel 8	3-4	40/60-30/70

¹⁾ Nach AATCC-Test-Methode 118 (5 besser als 4)

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

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.

Patentansprüche

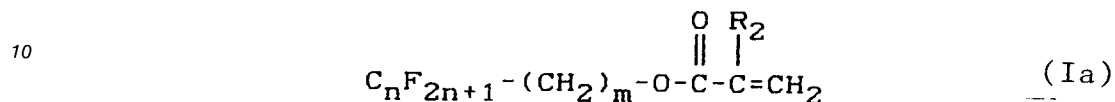
45

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-substituierte vinyliche Gruppen enthalten oder frei von vinylichen Gruppen sind.
2. Wäßrige Dispersionen von Copolymerisaten und Pfcopolymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Esterverbindungen
 - a) Synthetische oder natürliche Ester und/oder Partialester von gesättigten, ungesättigten und/oder substituierten Fettsäuren der Kettenlänge C₆-C₂₂ mit Mono-, Di-, Tri- und Polyolen,
 - b) Ester und/oder Partialester von Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren mit gesättigten oder ungesättigten Fettalkoholen der Kettenlänge C₆-C₂₂,

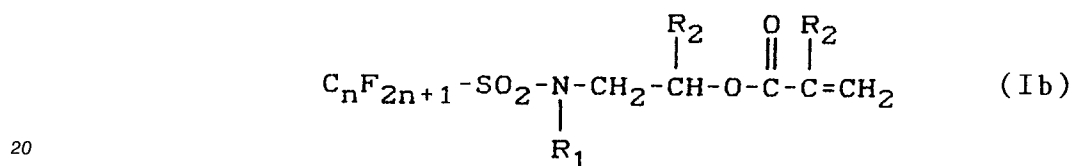
55

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

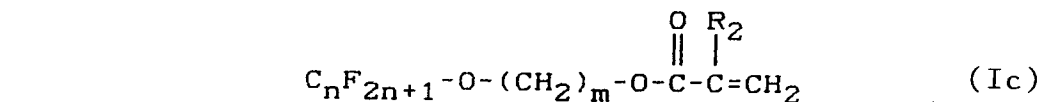
- 5 3. Wäßrige Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Perfluoralkyl(meth)acrylate den Formeln



und



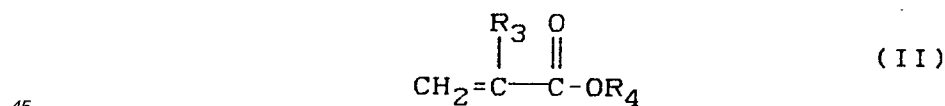
sowie



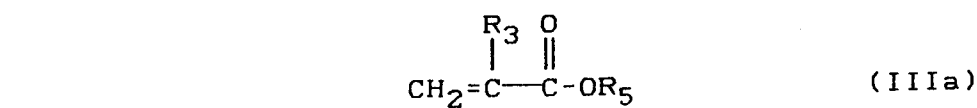
entsprechen,
worin

- 35 R_1 C₁-C₄-Alkyl,
 R_2 Wasserstoff oder Methyl,
 m 1 bis 4 und
 n 6 bis 12 bedeuten,

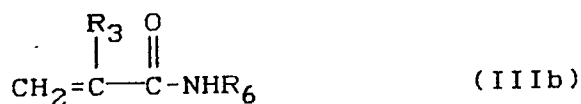
4. Wäßrige Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die perfluoralkylgruppenfreien Monomeren den Formeln



und



beziehungsweise

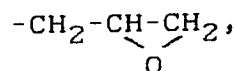


beziehungsweise

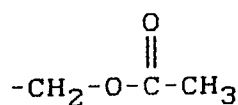


entsprechen, worin

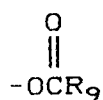
- R_3 Wasserstoff, Methyl oder Fluor und
 R_4 für einen C_8 - C_{22} -Alkylrest stehen,
 R_5 C_1 - bis C_7 -Alkyl
 R_6 C_1 - bis C_7 -Alkyl,



$-\text{CH}_2-\text{OH}$,
 $-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ oder



- R_7 H, CH_3 , F oder Cl und
 R_8 Cl, F, OR_1 , Phenyl,



oder CN
 R_9 C_1 - C_4 -Alkyl
 bedeuten.

5. Wäßrige Dispersionen nach Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die perfluoralkylgruppenfreien Comonomere Vinylester oder Acryl- und Methacrylester von C_1 - C_4 -Alkanolen und Acryl- und Methacrylester von C_{12} - C_{22} -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 enthaltenen, nicht einpolymerisierten Esterverbindungen mit mindestens 6 C-Atomen bei 2 bis 50 Gew.-%, 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.

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

Claims

1. Aqueous dispersions of copolymers and graft copolymers of ethylenically unsaturated perfluoroalkyl monomers having at least 6 C atoms in the perfluorinated chain and ethylenically unsaturated monomers containing no perfluoroalkyl groups, characterized in that the dispersions additionally contain ester compounds which contain at least 6 C atoms linked linearly to one another and either contain 1,2-substituted vinylic groups or are free from vinylic groups.

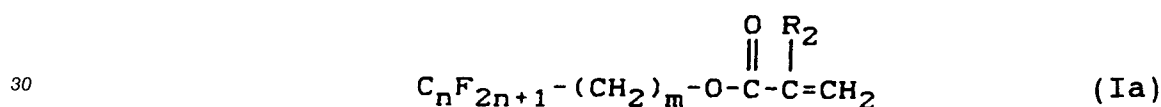
2. Aqueous dispersions of copolymers and graft copolymers according to Claim 1, characterized in that they contain as ester compounds

a) synthetic or naturally occurring esters and/or partial esters of saturated, unsaturated and/or substituted fatty acids of chain length C₆-C₂₂ with mono-, di-, tri- and polyols,

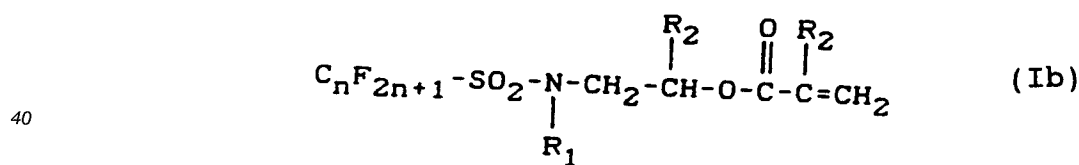
b) esters and/or partial esters of di-, tri- and tetracarboxylic acids with saturated or unsaturated fatty alcohols of chain length C₆-C₂₂,

c) polyesters based on polyhydric alcohols and polybasic carboxylic acids having molecular weights of about 1,000 to 8,000.

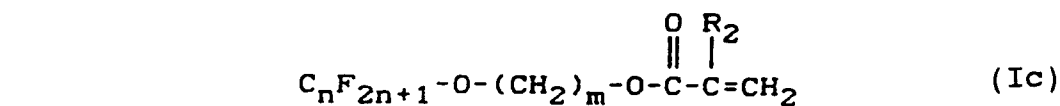
3. Aqueous dispersions according to Claim 1, characterized in that the perfluoroalkyl (meth)acrylates correspond to the formulae



and



and



wherein

R₁ denotes C₁-C₄-alkyl,

R₂ denotes hydrogen or methyl,

m denotes 1 to 4 and

n denotes 6 to 12.

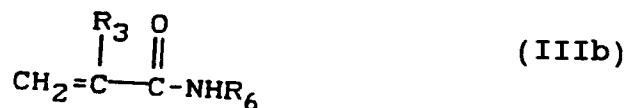
4. Aqueous dispersions according to Claim 1, characterized in that the monomers containing no per-fluoroalkyl groups correspond to the formulae



and



or

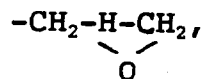


or

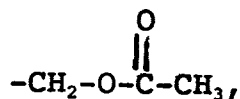


wherein

- R_3 denotes hydrogen, methyl or fluorine and
 R_4 represents a C_8 - C_{22} -alkyl radical,
 R_5 denotes C_1 - to C_7 -alkyl,
 R_6 denotes C_1 - to C_7 -alkyl,



$-\text{CH}_2-\text{OH},$
 $-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ or



- R_7 denotes H, CH_3 , F or Cl, and
 R_8 denotes Cl, F, OR_1 , phenyl,



5

or CN and
R₉ denotes C₁-C₄-alkyl.

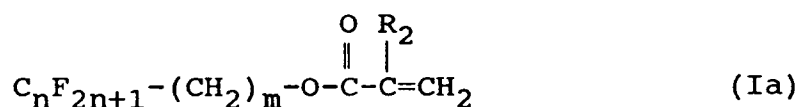
- 10 5. Aqueous dispersions according to Claim 1 or 4, characterized in that the comonomers containing no perfluoroalkyl groups are vinyl esters or acrylic and methacrylic esters of C₁-C₄-alkanols and acrylic and methacrylic esters of C₁₂-C₂₂-alkanols.
- 15 6. Aqueous dispersions according to Claim 1, characterized in that hydrophobic vinyl polymers and/or polycondensates are employed as the graft base.
7. Aqueous dispersions according to Claim 1, characterized in that the content of non-copolymerized ester compounds having at least 6 C atoms additionally contained in the dispersions is 2 to 50% by weight, preferably 5 to 35% by weight, based on the monomers employed.
- 20 8. Process for finishing textiles, carpets, leather and paper, characterized in that aqueous dispersions of Claim 1 are used.
9. Process according to Claim 8, characterized in that combinations of the dispersions according to Claim 1 with other fluorine-containing polymer dispersions are used.
- 25 10. Process according to Claim 8, characterized in that combinations of the dispersions according to Claim 1 with polysiloxane dispersions are used.

Revendications

30

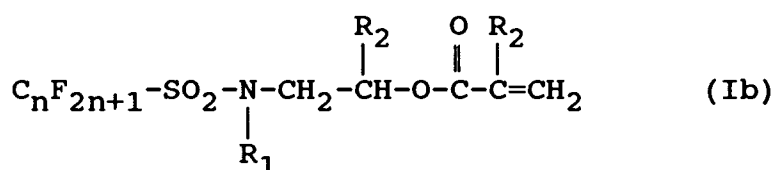
1. Dispersions aqueuses de copolymérisats et de copolymérisats greffés de monomères perfluoralkylés à non-saturation éthylénique ayant au moins 6 atomes de carbone dans la chaîne perfluorée et de monomères à non-saturation éthylénique dépourvus de groupes perfluoralkyle, caractérisées en ce qu'elles contiennent en outre des composés du type d'esters qui présentent au moins 6 atomes de carbone en liaison linéaire les uns avec les autres et qui contiennent des groupes vinyliques substitués en positions 1,2 ou qui sont dépourvus de groupes vinyliques.
- 35 2. Dispersions aqueuses de copolymérisats et de copolymérisats greffés suivant la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme composés du type d'esters
- 40 a) des esters et/ou des esters partiels synthétiques ou naturels d'acides gras saturés, non saturés et/ou substitués ayant une longueur de chaîne de C₆ à C₂₂ avec des mono-, des di-, des tri- et des polyols,
- b) des esters et/ou des esters partiels d'acides di-, tri- et tétracarboxyliques avec des alcools gras saturés ou non saturés ayant une longueur de chaîne de C₆ à C₂₂,
- 45 c) des polyesters à base d'alcools polyvalents et d'un acide polycarboxylique, ayant des poids moléculaires d'environ 1000 à 8000.
3. Dispersions aqueuses suivant la revendication 1, caractérisées en ce que les (méth)acrylates de perfluoralkyle répondent aux formules

50

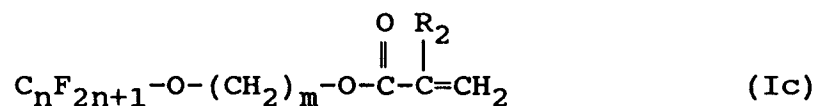


55

et



ainsi que



dans lesquelles

- R_1 est un groupe alkyle en C_1 à C_4 ,
 R_2 est de l'hydrogène ou un groupe méthyle,
 m a une valeur de 1 à 4 et
 n a une valeur de 6 à 12.

4. Dispersions aqueuses suivant la revendication 1, caractérisées en ce que les monomères dépourvus de groupes perfluoralkyle répondent aux formules



et



ou bien



ou bien



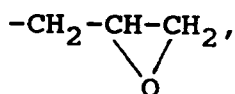
dans lesquelles

- R_3 est de l'hydrogène, un groupe méthyle ou du fluor,
 R_4 est un reste alkyle en C_8 à C_{22} ,

R₅ est un reste alkyle en C₁ à C₇,

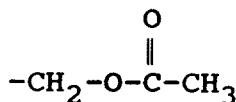
R₆ est un reste alkyle en C₁ à C₇,

5



-CH₂-OH, -CH₂-OCH₃ ou

10

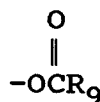


15

R₇ représente H, CH₃, F ou Cl et

R₈ représente Cl, F, OR₁, un groupe phényle,

20



ou CN

25

R₉ est un reste alkyle en C₁ à C₄.

5. Dispersions aqueuses suivant la revendication 1 ou 4, caractérisées en ce que les comonomères dépourvus de groupes perfluoralkyle sont des esters de vinyle ou des esters acryliques et méthacryliques d'alcanols en C₁ à C₄ et des esters acryliques et méthacryliques d'alcanols en C₁₂ à C₂₂.

30

6. Dispersions aqueuses suivant la revendication 1, caractérisées en ce qu'on utilise comme substrat de greffage des polymères vinyliques et/ou des polycondensats hydrophobes.

7. Dispersions aqueuses suivant la revendication 1, caractérisées en ce que la proportion de composés du type d'esters contenus en outre et non incorporés par polymérisation, comportant au moins 6 atomes de carbone, se situe entre 2 et 50 % en poids, de préférence entre 5 et 35 % en poids, par rapport aux monomères utilisés.

35

8. Procédé d'apprêtage de matières textiles, de tapis, de cuir et de papier, caractérisé en ce qu'on utilise des dispersions aqueuses suivant la revendication 1.

40

9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce qu'on utilise des associations des dispersions suivant la revendication 1, avec d'autres dispersions de polymérisats contenant du fluor.

10. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce qu'on utilise des associations des dispersions suivant la revendication 1, avec des dispersions de polysiloxane.

45

50

55