



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 08 477 T2 2006.08.03**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 295 907 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 08 477.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 020 536.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **16.09.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.03.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **04.01.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.08.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08K 5/205** (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

2001291802 25.09.2001 JP

(73) Patentinhaber:

Asahi Glass Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

**Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European
Patent Attorneys, 81671 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:

**Shimada, Toyomichi, Kanagawa-ku,
Yokohama-shi, Kanagawa, JP; Maekawa,
Takashige, Kanagawa-ku, Yokohama-shi,
Kanagawa, JP; Tada, Masako, Kanagawa-ku,
Yokohama-shi, Kanagawa, JP**

(54) Bezeichnung: **Wasser- und ölabweisende Zusammensetzung und Formkörper daraus**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

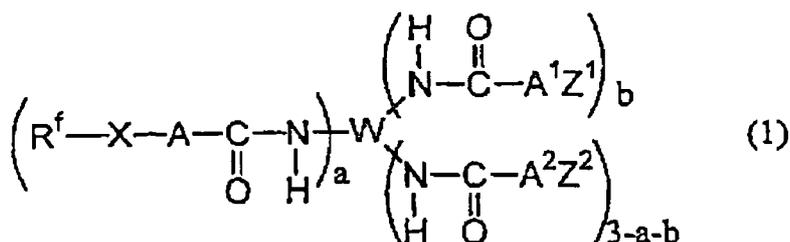
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Wasser- und ölabweisende Zusammensetzung, die eine spezielle Verbindung mit einer Polyfluoralkylgruppe und ein thermoplastisches Polymer umfasst, und einen Formkörper, wie ein Film oder eine Faser, der aus einer solchen Zusammensetzung gebildet wurde.

[0002] Als einen Formkörper, wie ein Film oder eine Faser mit Wasser- und Ölabweisung und als eine für seine Herstellung zu verwendende Zusammensetzung sind beispielsweise eine Zusammensetzung, die eine fluoraliphatische Gruppe enthaltende Piperazinverbindung und ein thermoplastisches Polymer umfasst, und ein aus einer solchen Zusammensetzung (JP-A-6-184354) gebildeter Formkörper, oder eine Zusammensetzung, die eine fluoraliphatische Gruppe enthaltenden Aminoalkohol und ein thermoplastisches Polymer umfasst, und ein aus solcher Zusammensetzung (JP-A-6-200073) gebildeter Formkörper, oder eine Zusammensetzung, die eine Perfluoralkylgruppe enthaltende Verbindung und ein Leiterpolymer aus Silsesquioxan (US 4 962 156) umfasst, bekannt.

[0003] Bei solchen herkömmlichen Wasser- und ölabweisenden Zusammensetzungen war die Wasser- und Ölabweisung jedoch nicht ausreichend, und eine Zusammensetzung, die bessere Wasser- und Ölabweisung bereitstellen kann, wurde gewünscht.

[0004] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Wasser- und ölabweisende Zusammensetzung, die ausgezeichnete Wasser- und Ölabweisung verleihen kann, und einen Formkörper, der in der Wasser- und Ölabweisung ausgezeichnet ist, welcher eine solche Zusammensetzung enthält, bereitzustellen.

[0005] Die vorliegende Erfindung wurde ausgeführt, um das vorstehend erwähnte Problem zu lösen und eine Wasser- und ölabweisende Zusammensetzung bereitzustellen, umfassend eine Verbindung der folgenden Formel (1) (hierin nachstehend auch als Verbindung 1 bezeichnet, und andere Verbindungen können auch in ähnlicher Weise bezeichnet werden) und ein thermoplastisches Polymer als wesentliche Bestandteile:



wobei die Symbole in der Formel (1) die folgenden Bedeutungen haben:

R^f: eine C₁₋₂₀-Polyfluoralkylgruppe,

X: (CH₂)_m, wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

A, A¹, A²: jeweils unabhängig O, S oder N(Z³), wobei Z³ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe ist,

Z¹: eine Octadecylgruppe,

Z²: eine Alkylgruppe oder eine Alkylgruppe mit mindestens einem substituierten Wasserstoffatom,

W: eine dreiwertige organische Gruppe und

a, b: jeweils unabhängig 1 oder 2, mit der Maßgabe, dass a + b 2 oder 3 ist.

[0006] Weiterhin stellt die vorliegende Erfindung einen aus einer solchen Wasser- und ölabweisenden Zusammensetzung gebildeten Formkörper bereit.

[0007] Nun wird die vorliegende Erfindung genauer mit Bezug auf die bevorzugten Ausführungsformen beschrieben.

[0008] In dieser Beschreibung wird eine Polyfluoralkylgruppe durch eine Gruppe R^f wiedergegeben.

[0009] In Verbindung 1 ist R^f eine lineare oder verzweigte C₁₋₂₀-R^f-Gruppe.

[0010] Die Kohlenstoffzahl der R^f-Gruppe ist vorzugsweise 4 bis 20, besonders bevorzugt 4 bis 16. Wenn die Kohlenstoffzahl der Gruppe R^f innerhalb des vorstehenden Bereichs liegt, ist die Wasser- und Ölabweisung von Verbindung 1 ausgezeichnet, was bevorzugt ist.

[0011] Die Anzahl an Fluoratomen in der R^f-Gruppe ist vorzugsweise mindestens 60%, besonders bevorzugt

mindestens 80%, wenn sie durch die Formel von [(Zahl der Fluoratome in der R^f-Gruppe)/(Anzahl an Wasserstoffatomen, die in einer Alkylgruppe mit der gleichen Kohlenstoffanzahl wie in der R^f-Gruppe enthalten sind)] × 100(%), wiedergegeben wird.

[0012] Die R^f-Gruppe kann Halogenatome, die von Fluoratomen verschieden sind, enthalten. Als solche anderen Halogenatome sind Chloratome bevorzugt. Weiterhin kann zwischen der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung in der R^f-Gruppe ein Ether-Sauerstoffatom oder ein Thioether-Schwefelatom eingeschoben sein.

[0013] Die Struktur des Endteils der R^f-Gruppe kann beispielsweise -CF₃, -CH₂H, -CFH₂ oder -CF₂Cl sein und -CF₃ ist besonders bevorzugt.

[0014] Als die R^f-Gruppe ist eine lineare Gruppe bevorzugt und eine Perfluoralkylgruppe (hierin nachstehend auch als eine R^f-Gruppe bezeichnet) ist besonders bevorzugt, da Verbindung 1 dabei in der Wasser- und Öl-abweisung ausgezeichnet ist. In Verbindung 1 ist X -(CH₂)_m-, wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist. Weiterhin ist jeder von A, A¹ und A² -O-, -S- oder -N(Z³)-, wobei Z³ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe ist. A ist vorzugsweise -O-.

[0015] Wie R^f-X-A- in Verbindung 1 können die nachstehenden speziellen Beispiele vorzugsweise erwähnt werden.

F(CF₂)₄(CH₂)₂O-, F(CF₂)₆(CH₂)₂O-, F(CF₂)₁₀(CH₂)₂O-, F(CF₂)₁₂(CH₂)₂O-, F(CF₂)₁₄(CH₂)₂O-, F(CF₂)₁₆(CH₂)₂O-, F(CF₂)₁₈(CH₂)₂O-, F(CF₂)₂₀(CH₂)₂O-, F(CF₂)₈(CH₂)₃O-, F(CF₂)₁₀(CH₂)₃O-, F(CF₂)₁₂(CH₂)₃O-, F(CF₂)₄(CH₂)₄O-, F(CF₂)₆(CH₂)₄O-, F(CF₂)₈(CH₂)₆O-, F(CF₂)₁₀(CH₂)₆O-, F(CF₂)₄(CH₂)₂S-, H(CF₂)₁₂(CH₂)₃O-.

[0016] In Verbindung 1 ist A¹ vorzugsweise -O- oder -S-. Weiterhin ist Z¹ eine Octadecylgruppe, und eine lineare Octadecylgruppe ist besonders bevorzugt, da sie in der Wasserabweisung ausgezeichnet ist.

[0017] In Verbindung 1 ist A² vorzugsweise -O- oder -N(Z³)-. Z³ ist vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder eine C₁₋₃-Alkylgruppe, da die Synthese der Verbindung 1 dadurch leicht ist. Weiterhin ist Z² eine Alkylgruppe oder eine Alkylgruppe mit mindestens einem substituierten Wasserstoffatom. Z² ist vorzugsweise eine substituierte Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffatomanzahl von mindestens 1.

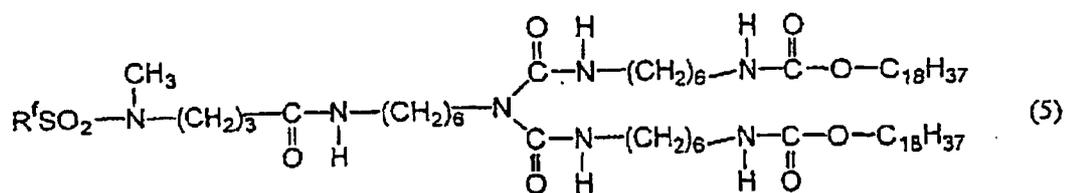
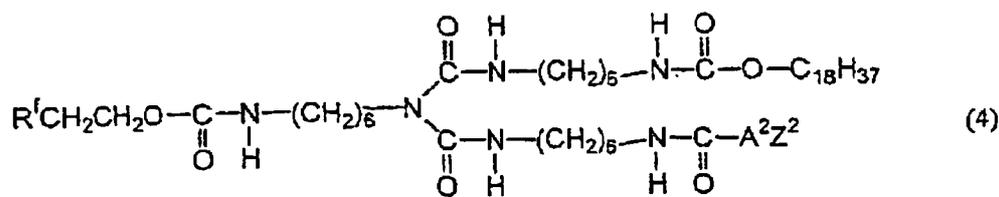
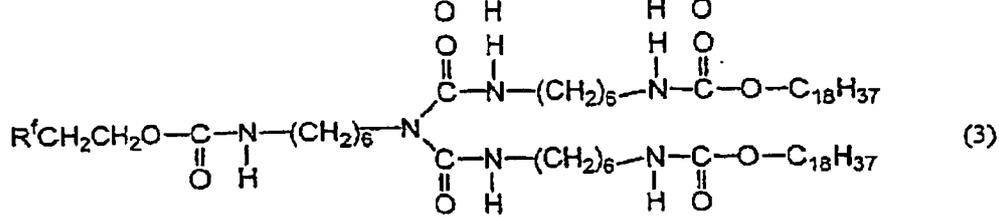
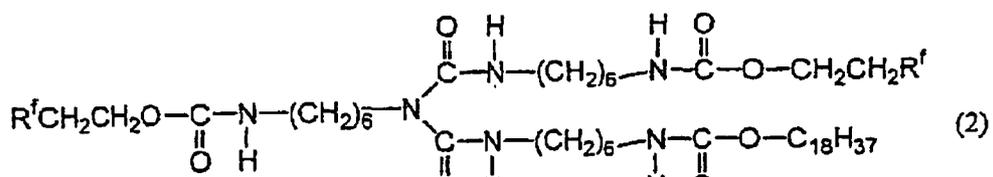
[0018] In Verbindung 1 ist -A²-Z² vorzugsweise eine Alkoxygruppe, eine substituierte Alkoxygruppe, eine Mono- oder Dialkylaminogruppe oder eine substituierte Alkylaminogruppe. Besonders bevorzugt ist eine substituierte Alkoxygruppe oder eine substituierte Aminogruppe. Die substituierte Alkoxygruppe kann vorzugsweise eine 2,3-Epoxypropoxygruppe, eine 2-Cyanoethoxygruppe, eine 2-Nitroethoxygruppe oder eine 2-Hydroxyethoxygruppe sein. Die substituierte Aminogruppe kann vorzugsweise eine Hydroxymethylaminogruppe, eine 2-Hydroxyethylaminogruppe, eine Aziridinylgruppe oder eine 2-(2,3-Epoxypropoxy)ethylaminogruppe sein.

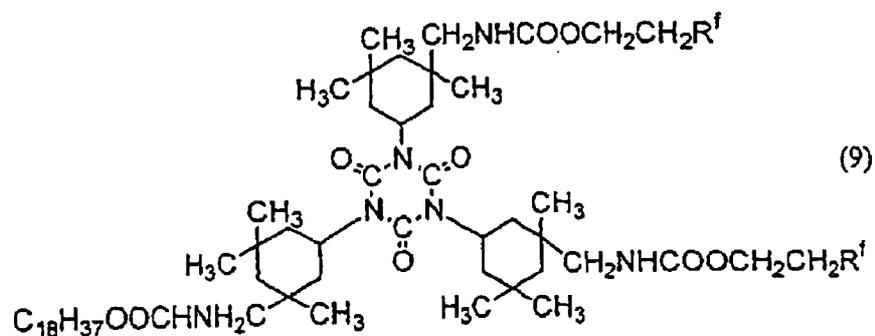
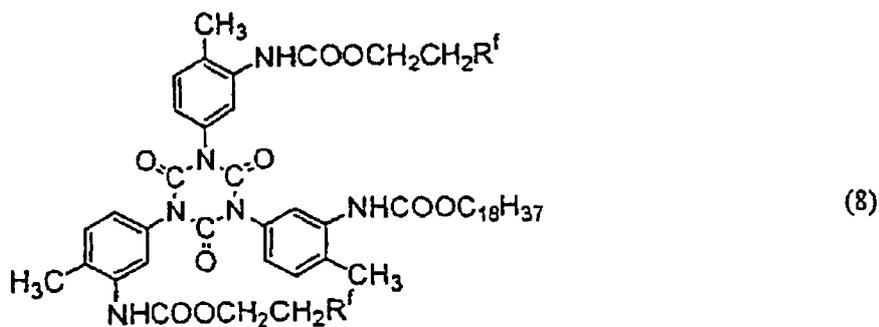
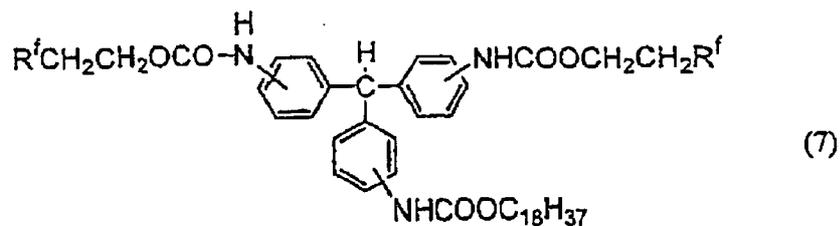
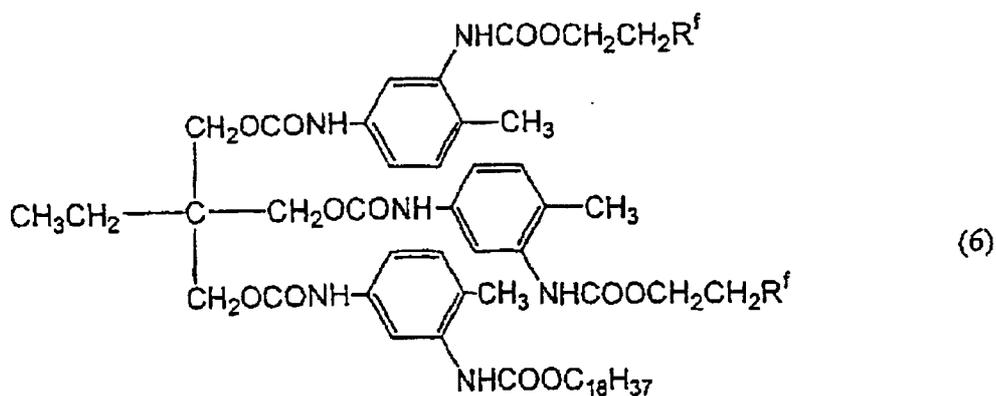
[0019] In Verbindung 1 ist W ein dreiwertiger organischer Rest mit drei Gruppen -NCO, die von einer trifunktionellen Isocyanatverbindung entfernt wurden.

[0020] Als die trifunktionelle Isocyanatverbindung kann ein Biuret-modifiziertes Produkt von Hexamethylendiisocyanat (hierin nachstehend als HDI bezeichnet), ein Addukt von Trimethylolpropan und Tolyldiisocyanat (hierin nachstehend als TDI bezeichnet), ein Addukt von Trimethylolpropan und HDI oder ein Isocyanurat-modifiziertes Produkt von TDI, HDI oder Isophorondiisocyanat beispielsweise erwähnt werden.

[0021] Weiterhin ist jedes von a und b, die unabhängig voneinander sind, 1 oder 2.

[0022] Verbindung 1 kann durch Umsetzen von R^f-X-A-H und Z¹-A¹-H, und, falls erforderlich, Z²-A²-H, zu der vorstehend erwähnten trifunktionellen Isocyanatverbindung synthetisiert werden. Als Verbindung 1 können die folgenden, speziellen Beispiele als bevorzugt erwähnt werden.





Das Tempern wird vorzugsweise für einige zehn Sekunden bis einige Minuten bei einer Temperatur von nicht höher als den Schmelzpunkt des thermoplastischen Polymers ausgeführt.

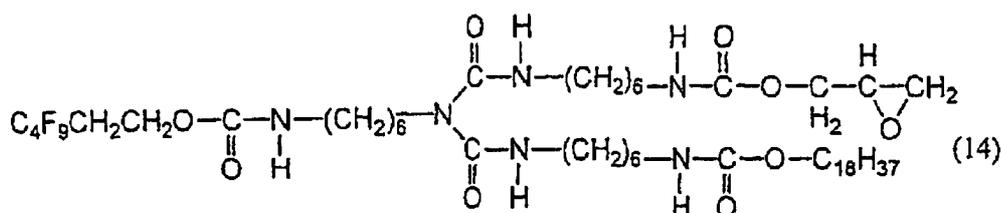
[0028] Nun wird die vorliegende Erfindung genauer mit Bezug auf die Herstellungsbeispiele (Beispiele 1 bis 3), Arbeitsbeispiele (Beispiele 4 bis 6) und Vergleichsbeispiel (Beispiel 7) beschrieben. Jedoch sollte es selbstverständlich sein, dass die vorliegende Erfindung in keiner Weise durch solche speziellen Beispiele beschränkt ist.

BEISPIEL 1

[0029] In einen mit einem inneren Fassungsvermögen von 1 l und mit einem Tropftrichter, einem Thermometer, einem Kühler und einem Rührer ausgestatteten Vierhalskolben wurden 96 g eines Biuret-modifizierten Produkts von HDI (Molekulargewicht: 478), 0,05 g Dibutylzinn-dilaurat und 100 g Methylisobutylketon (hierin nachstehend als MIBK bezeichnet) beschickt und das Rühren wurde gestartet.

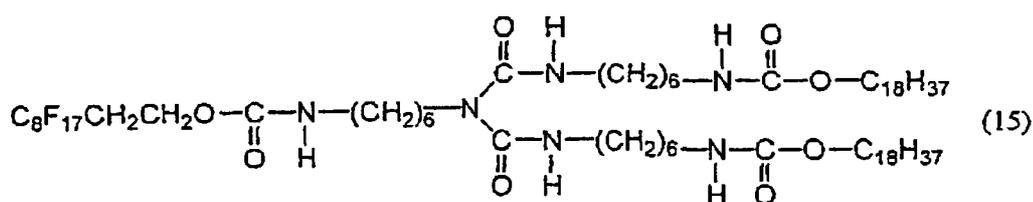
[0030] Dann wurde die Luft in dem vorstehend genannten Kolben durch trockenen Stickstoff ersetzt und dann wurden tropfenweise, unter Halten der Flüssigkeitstemperatur in dem Kolben bei 80°C, 54 g Octadecylalkohol (Molekulargewicht: 270), 15 g Glycid (Molekulargewicht: 74) und 53 g C₄F₉CH₂CH₂OH (Molekulargewicht: 264) zu dem Kolben innerhalb eines Zeitraums von 1 Stunde mit Hilfe des Tropftrichters gegeben und das Rühren wurde weitere 3 Stunden fortgesetzt.

[0031] Nach Beendigung der Reaktion wurde MIBK abdestilliert. Der Umsatz des Biuret-modifizierten Produkts von HDI war 100%. Aus den analytischen Ergebnissen des Infrarot-Absorptionsspektrums und NMR wurde bestätigt, dass 216 g einer Verbindung der folgenden Formel (14) erhalten wurden.



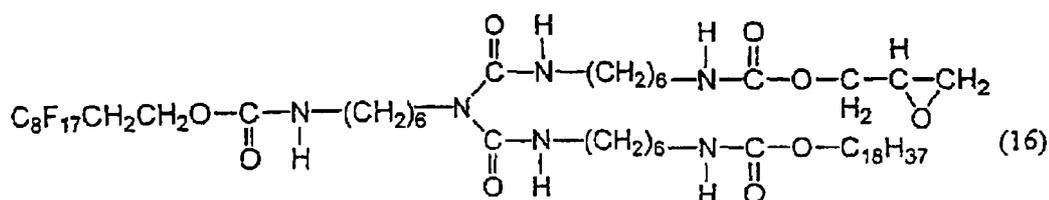
BEISPIEL 2

[0032] Die nachstehende Verbindung (15) wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass in Beispiel 2 108 g Octadecylalkohol verwendet wurden, ohne Anwendung von Glycid, und, anstelle von 53 g C₄F₉CH₂CH₂OH 93 g C₈F₁₇CH₂CH₂OH (Molekulargewicht: 464) verwendet wurden.



BEISPIEL 3

[0033] Die nachstehende Verbindung (16) wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass in Beispiel 3, anstelle von 53 g C₄F₉CH₂CH₂OH, 93 g C₈F₁₇CH₂CH₂OH (Molekulargewicht: 464) verwendet wurden.



BEISPIEL 4

[0034] Ein Masseteil Verbindung 14 und 99 Masseteile von Polypropylenharzpellets (Schmelzflussrate 800) wurden vermischt. Dann wurden 50 g des Gemisches in einen Knetter eingeführt und 5 Minuten bei 200°C vermischt, wonach ein Film durch eine Pressformmaschine hergestellt wurde.

[0035] Zudem wurden die Kontaktwinkel von Hexadecan (nachstehend als HD bezeichnet), Wasser und Isopropylalkohol (nachstehend als IPA bezeichnet) gegen die Filmoberfläche gemessen und die Ölabweisung und die Wasserabweisung wurden bewertet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

[0036] Weiterhin wurde, bezüglich des vorstehend genannten Films, Tempern bei 120°C für 10 Minuten ausgeführt, wonach die Kontaktwinkel gemessen und in der gleichen Weise bewertet wurden.

BEISPIELE 5 und 6

[0037] In der gleichen Weise wie in Beispiel 4, mit der Ausnahme, dass Verbindung 15 oder Verbindung 16, anstelle von Verbindung 14, verwendet wurden, wurden die Kontaktwinkel gemessen und bewertet.

BEISPIEL 7

[0038] Unter Verwendung von nur Polypropylenharzpellets, wurde eine Bewertung in der gleichen Weise wie in Beispiel 4 ausgeführt.

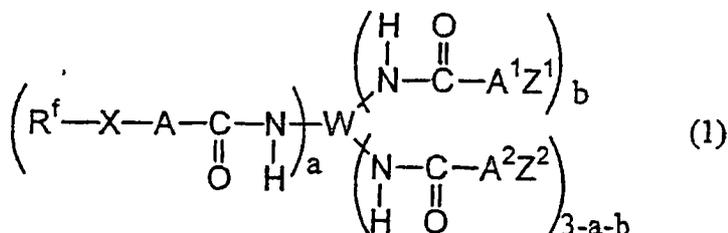
Tabelle 1

Beispiele	Anfangszustand			Nach Tempern		
	HD	Wasser	IPA	HD	Wasser	IPA
4	50°	110°	35°	58°	114°	52°
5	58°	120°	40°	67°	123°	57°
6	60°	122°	45°	68°	123°	58°
7	0°	104°	0°	0°	104°	0°

[0039] Die Wasser und Öl abweisende Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist ausgezeichnet in der Wasser- und Ölabweisung und auch ein Formkörper, wie ein Film oder eine Faser, die eine solche Zusammensetzung enthalten, hat ausgezeichnete Wasser- und Ölabweisung.

Patentansprüche

1. Wasser- und ölabweisende Zusammensetzung, umfassend eine Verbindung der folgenden Formel (1) und ein thermoplastisches Polymer als wesentliche Bestandteile:



wobei die Symbole in der Formel (1) die folgenden Bedeutungen haben:

R^f: eine C₁₋₂₀-Polyfluoralkylgruppe,

X: (CH₂)_m, wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

A, A¹, A²: jeweils unabhängig O, S oder N(Z³), wobei Z³ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe ist,

Z¹: eine Octadecylgruppe,

Z²: eine Alkylgruppe oder eine Alkylgruppe mit mindestens einem substituierten Wasserstoffatom,

W: eine dreiwertige, organische Gruppe, und

a, b: jeweils unabhängig 1 oder 2, mit der Maßgabe, dass $a + b \geq 2$ oder 3 ist.

2. Wasser- und ölabweisende Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei W in der Verbindung ein dreiwertiger, organischer Rest mit drei von einer trifunktionellen Isocyanatverbindung entfernten -NCO Gruppen darstellt.

3. Wasser- und ölabweisende Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei jedes von A, A¹ und A² in der Verbindung O darstellt.

4. Wasser- und ölabweisende Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei -A²-Z² in der vorstehenden Verbindung eine 2,3-Epoxypropoxygruppe, eine 2-Cyanoethoxygruppe, eine 2-Nitroethoxygruppe, eine 2-Hydroxyethoxygruppe, eine Hydroxymethylaminogruppe, eine 2-Hydroxyethylaminogruppe, eine Aziridinylgruppe oder eine 2-(2,3-Epoxypropoxy)ethylaminogruppe ist.

5. Wasser- und ölabweisende Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, wobei das vorstehende thermoplastische Polymer ein Polyolefin, ein Polyamid, ein Polyester oder ein Polyurethan ist.

6. Formkörper, gebildet aus der wasser- und ölabweisenden Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen