



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 603 15 029 T2 2008.04.10

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 517 969 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 603 15 029.2

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US03/14831

(96) Europäisches Aktenzeichen: 03 724 552.9

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2004/000957

(86) PCT-Anmeldetag: 13.05.2003

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 31.12.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 30.03.2005

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 18.07.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 10.04.2008

(51) Int Cl.⁸: C09D 125/12 (2006.01)

C09D 125/14 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

183176 25.06.2002 US

(73) Patentinhaber:

3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

KUBICEK, Brian A., Saint Paul, MN 55133-3427,
US; SAVU, Patricia M., Saint Paul, MN 55133-3427,
US; HAUSER, Edward R., Saint Paul, MN
55133-3427, US; PETRIN, Jason T., Saint Paul, MN
55133-3427, US

(54) Bezeichnung: Latex-Anstrichzusammensetzungen und Beschichtungen

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 eingelebt, 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 Latexanstrichzusammensetzungen und -beschichtungen, umfassend kurzkettige fluorhaltige Chemikalien, und Verfahren, mit denen Latexanstrichen eine verbesserte Flecken- und Schmutzbeständigkeit verliehen wird.

HINTERGRUND

[0002] Latexanstriche werden oft wegen ihrer verbesserten Sicherheit, geringeren Toxizität und geringeren Gehalts an flüchtigen Organika gegenüber Anstrichen auf Lösemittelbasis bevorzugt. Im Allgemeinen weisen Latexanstriche, insbesondere matte Latexanstriche, jedoch eine schlechte Flecken- und Schmutzbeständigkeit auf. Wegen ihrer hochgradig porösen Natur und rauen Oberflächentextur absorbieren matte Latexanstriche in der Regel Flecken. Flecken vom eindringenden Typ, wie Tinte, Softdrinks, Wein und andere gefärbte Flüssigkeiten, haben leichten Zugang zum Inneren eines matten Anstrichfilms durch zahlreiche Poren und Mikrokanäle, und oberflächlicher Schmutz, wie Handabdrücke, Schmierflecken, Staub und anderes teilchenförmiges Material, kann in der unebenen, rauen Textur der Anstrichoberfläche eingefangen werden.

[0003] In den letzten Jahren sind matte Latexanstriche mit verbesserter Flecken- und Schmutzbeständigkeit mit daraus resultierender verbesserter Reinigungsfähigkeit formuliert worden (siehe beispielsweise EP 0 614 955). Außerdem wurden verschiedene Zusatzstoffe, einschließlich Kohlenwasserstoffacrylpolymeren und Fluor enthaltenden Verbindungen, verwendet, um Latexanstrichen verbesserte Flecken- und Schmutzbeständigkeit zu verleihen. Verbraucher wünschen sich jedoch matte Latexanstriche, die noch bessere Flecken- und Schmutzbeständigkeit mit daraus resultierender verbesserter Reinigungsfähigkeit bereitstellen können.

KURZDARSTELLUNG

[0004] Hinsichtlich des vorstehenden geben wir zu, dass es einen Bedarf dafür gibt, die Flecken- und Schmutzbeständigkeit von Latexanstrichen, insbesondere matten Latexanstrichen zu verbessern, ohne die anderen wünschenswerten Eigenschaften des Anstrichs zu beeinträchtigen, wie beispielsweise verbesserte Sicherheit und minimierter Einfluss auf die Umwelt.

[0005] Kurz gesagt stellt die vorliegende Erfindung in einem Gesichtspunkt Latexanstrichzusammensetzungen und -beschichtungen bereit (wie hier verwendet, bezieht sich der Begriff „Beschichtung“ auf die Latexanstrichzusammensetzung, nachdem sie auf einen Träger aufgetragen wurde und getrocknet ist), die verbesserte Flecken- und Schmutzbeständigkeit mit daraus resultierender verbesserter Reinigungsfähigkeit aufweisen. Die Zusammensetzungen umfassen eine Latexanstrichzusammensetzung, umfassend (a) ein Polymer mit mischpolymerisierten Einheiten, die Einheiten, die von Styrol, Methylstyrol, einem Vinyl oder Kombinationen davon abgeleitet sind, und eine oder mehrere Einheiten, die von Acrylaten, Methacrylaten, Acrylnitril oder Kombinationen davon abgeleitet sind, umfassen, (b) ein Deckpigment, (c) ein Verdickungsmittel, das kein Zellulosedervat ist, und (d) mindestens etwa 0,05 Prozent Gewicht pro Volumen eines fluorhaltigen Acrylpolymerzusatzstoffs, der (1) mindestens eine Perfluoralkyleinheit, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Heptafluorpropansulfonamid-, Nonafluorbutansulfonamid-, Undecafluorpentansulfonamid- und Tridecafluorhexansulfonamideinheiten besteht, und (2) mindestens einen Polyoxyalkylenblock, der mindestens eine Alkylenoxyeinheit umfasst, umfasst; wobei der fluorhaltige Acrylpolymerzusatzstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht des fluorhaltigen Acrylpolymer, etwa 5 bis etwa 30 Gewichtsprozent an Kohlenstoff gebundenes (das heißt, kovalent gebundenes) Fluor umfasst und wobei die Latexanstrichzusammensetzung eine Pigmentvolumenkonzentration von mindestens 20 % und unter ihrer kritischen Pigmentvolumenkonzentration aufweist.

[0006] In anderen Gesichtspunkten stellt diese Erfindung auch Gegenstände, bei denen mindestens eine Oberfläche des Gegenstands mit den Anstrichzusammensetzungen der Erfindung beschichtet ist, und Verfahren bereit, mit denen einem Latexanstrich Flecken- und Schmutzbeständigkeit verliehen wird. Die Verfahren umfassen (a) Bereitstellen einer Latexanstrichzusammensetzung, umfassend (1) ein Polymer mit mischpolymerisierten Einheiten, die Einheiten, die von Styrol, Methylstyrol, einem Vinyl oder Kombinationen davon abgeleitet sind, und Einheiten, die von einem oder mehreren Acrylaten, Methacrylaten, Acrylnitril oder Kombinationen davon abgeleitet sind, umfassen, (2) ein Deckpigment und (3) ein Verdickungsmittel, das kein Zellulosedervat ist; wobei der Latexanstrich eine Pigmentvolumenkonzentration von mindestens 20 % und unter seiner kritischen Pigmentvolumenkonzentration aufweist; (b) Hinzugeben von mindestens etwa 0,05 Prozent Gewicht pro Volumen eines fluorhaltigen Acrylpolymerzusatzstoffs zu der Latexanstrichzusammensetzung, der (1) mindestens eine Perfluoralkyleinheit, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Heptafluorpropansulfonamid-, Nonafluorbutansulfonamid-, Undecafluorpentansulfonamid- und Tridecafluorhexansulfonamidkompo-

nenten besteht, und (2) mindestens einen Polyoxyalkylenblock, der mindestens eine Alkylenoxyeinheit umfasst, umfasst, wobei das fluorhaltige Acrylpolymer, bezogen auf das Gesamtgewicht des fluorhaltigen Acrylpolymer, etwa 5 bis etwa 30 Gewichtsprozent an Kohlenstoff gebundenes Fluor aufweist; (C) Aufbringen der aus (b) resultierenden Zusammensetzung auf eine Trägeroberfläche und (d) Trocknen lassen der resultierenden Zusammensetzung, sodass eine Beschichtung mit einer mit Fluor angereicherten Oberfläche auf der Trägeroberfläche gebildet wird. Wie hier verwendet, bezieht sich „mit Fluor angereicherte Oberfläche“ auf eine Oberfläche einer Beschichtung, die mehr Fluor in der Oberfläche als in der Masse enthält.

AUSFÜHLICHE BESCHREIBUNG VERANSCHAULICHER AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0007] Es wurde entdeckt, dass die hier beschriebenen fluorhaltigen Acrylpolymerzusatzstoffe, insbesondere diejenigen, die von Perfluorbutansulfonylfluorid (PBSF) abgeleitet sind, der Latexanstrichzusammensetzung der Erfindung verbesserte Flecken- und Schmutzbeständigkeit und -abstoßungsfähigkeit verleihen. Überraschenderweise verleihen diese fluorhaltigen Acrylpolymer vergleichbare und in einigen Fällen bessere Flecken- und Schmutzbeständigkeit und -abstoßungsfähigkeit als fluorhaltige Acrylpolymer mit längeren Perfluoralkylsegmenten, wie Perfluoroctansulfonylfluorid (POSF).

[0008] Im Hinblick auf den Stand der Technik würde man erwarten, dass Beschichtungen, die von kürzeren fluorhaltigen Ketten abgeleitet sind, nicht so wirksam bei der Verleihung von Flecken- und Schmutzbeständigkeit und -abstoßungsfähigkeit sind, wie diejenigen, die von längeren fluorhaltigen Ketten abgeleitet sind. Beispielsweise werden auf dem Fachgebiet der Surfactanten, insbesondere der Surfactanten mit fluorhaltigen Ketten, diejenigen mit längeren fluorhaltigen Ketten bevorzugt (beispielsweise C₆ bis C₁₀ in der US-Patentschrift Nr. 2,803,615 (Ahlbrecht et al.) und C₆ bis C₁₂ in der US Patentschrift Nr. 3,787,351 (Olson)). Es wurde bei Kohlenwasserstoffs surfactanten und bei Surfactanten, die von Perfluorcarbonsäuren und -sulfonsäuren abgeleitet sind, beobachtet, dass Erhöhen der Kettenlänge der Kohlenwasserstoffketten die kritische Mizellenkonzentration verringert (das heißt, weniger Surfactant ist erforderlich, um die gewünschte Modifikation der Oberfläche zu erhalten) (siehe beispielsweise AMPHOTERIC SURFACTANTS, herausgegeben von Eric G. Lomax, Marcel Dekker Inc. (1996); ORGANOFLUORINE CHEMICALS AND THEIR INDUSTRIAL APPLICATIONS, herausgegeben von R. E. Ranks, Ellis Horwood Ltd., S. 56 (1979); J. O. Hendricks, Ind. Eng. Chem. 45, 103 (1953); M. K. Bennett und W. A. Zisman, J. Phys. Chem. 63, 1912 (1959)).

[0009] Die Abstoßungsfähigkeit ergibt sich zum Teil aus niedrigen Oberflächenenergien. Der Stand der Technik weist darauf hin, dass erst nachdem die sieben äußersten Kohlenstoffatome einer perfluorierten Carbonsäure vollständig fluoriert sind, sich die Oberflächenenergien von verschiedenen Flüssigkeiten auf der Oberfläche denjenigen einer monomolekularen Perfluorfettsäureschicht annähern, die eine Oberflächenenergie aufweist, die unter den niedrigsten, jemals aufgezeichneten ist (siehe beispielsweise N. O. Brace, J. Org. Chem. 27,4491 (1962), und W. A. Zisman, Advan. Chem., 22 (1964)). Man würde deshalb erwarten, dass Daselbe für fluorhaltige Acrylpolymer gilt, die von PBSF abgeleitet sind. Das heißt, man würde erwarten, dass die Oberflächenenergie des Polymers eng mit der Kettenlänge des fluorierten Monomers verknüpft ist. Aber die fluorhaltigen Acrylpolymer der Erfindung verleihen vergleichbare und in einigen Fällen bessere Flecken- und Schmutzbeständigkeit und -abstoßungsfähigkeit als fluorhaltige Acrylpolymer mit längeren Perfluoralkylsegmenten.

[0010] Es ist besonders vorteilhaft, kurzkettige Perfluoralkansulfonylfluoride, wie PBSF, zu verwenden, um die Ausgangzwischenprodukte für die Anstrichzusatzstoffe herzustellen, statt POSF zu verwenden, da sie wegen ihrer höheren Ausbeuten mit geringeren Kosten pro Gewicht hergestellt werden können (beispielsweise beträgt mittels Elektrofluorierung die Ausbeute an PBSF ungefähr 58 % und beträgt die Ausbeute an POSF ungefähr 31 % (PREPARATION, PROPERTIES, AND INDUSTRIAL APPLICATIONS OF ORGANOFLUORINE COMPOUNDS, herausgegeben von R. E. Ranks, Ellis Horwood Ltd., S. 37 (1982)) und immer noch ihre Wirksamkeit als Repellenzien bei demselben Gewichtsprozentsatz beibehalten.

[0011] Weiterhin wurde berichtet, dass bestimmte perfluoroctylhaltige Verbindungen in lebenden Organismen bioakkumulieren können (siehe beispielsweise US-Patentschrift Nr. 5,688,884 (Baker et al.)). Kurzkettige Sulfosäuren sind jedoch weniger toxisch und weniger bioakkumulierend als die längerkettigen Homologen. Beispielsweise wird PBSF, das in Form seines Kaliumsatzes getestet wurde, viel effizienter aus dem Körper ausgeschieden als POSF und Perfluorhexansulfonat (siehe beispielsweise WO 01/30873). Somit erfüllen die Zusammensetzungen der Erfindung den Bedarf auf dem Fachgebiet für Latexanstriche mit verbesserter Flecken- und Schmutzbeständigkeit, während sie die anderen wünschenswerten Eigenschaften des Anstrichs beibehalten.

Anstrichzusammensetzung

Bindendes Polymer

[0012] Polymere, die als Komponente (a), das „bindende Polymer“, der Latexanstriche der Erfindung verwendbar sind, sind Copolymerisationsprodukte eines Gemischs von Comonomeren, welche Monomere umfassen, die aus Styrol, Methylstyrol, einem Vinyl oder Kombinationen davon ausgewählt sind. Vorzugsweise umfassen die Comonomeren (bestehen stärker bevorzugt im Wesentlichen aus) mindestens 40 Molprozent Monomere, die aus Styrol, Methylstyrol oder Kombinationen davon ausgewählt sind, und mindestens 10 Molprozent eines oder mehrerer Monomere, die aus Acrylaten, Methacrylaten und Acrylnitril ausgewählt sind. Vorzugsweise enthalten die Acrylate und Methacrylate 4 bis 16 Kohlenstoffatome, wie beispielsweise 2-Ethylhexylacrylat und Methylmethacrylate. Es wird auch bevorzugt, dass die Monomere in einem Anteil verwendet werden, sodass das Endpolymer eine Glasübergangstemperatur (Tg) von mehr als 21 °C und weniger als 95 °C aufweist. Die Polymere weisen vorzugsweise ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von mindestens 100.000 auf.

[0013] Vorzugsweise umfasst das bindende Polymer mischpolymerisierte Einheiten, die von 2-Ethylhexylacrylat abgeleitet sind. Stärker bevorzugt umfasst das bindende Polymer polymerisierte Einheiten, umfassend 50 bis 70 Molprozent Einheiten, die von Styrol, Methylstyrol oder Kombinationen davon abgeleitet sind, 10 bis 30 Molprozent Einheiten, die von 2-Ethylhexylacrylat abgeleitet sind, und 10 bis 30 Molprozent Einheiten, die von Methylacrylat, Acrylnitril oder Kombinationen davon ausgewählt sind.

[0014] Veranschaulichende Beispiele für geeignete bindende Polymere schließen ein Copolymer, dessen mischpolymerisierte Einheiten von etwa 49 Molprozent Styrol, 11 Molprozent α-Methylstyrol, 22 Molprozent 2-Ethylhexylacrylat und 18 Molprozent Methylmethacrylaten abgeleitet sind, mit einer Tg von ungefähr 45 °C (erhältlich als Neocryl™ XA-6037 Polymeremulsion von ICI Americas, Inc., Bridgewater, NJ); ein Copolymer, dessen mischpolymerisierte Einheiten von etwa 51 Molprozent Styrol, 12 Molprozent α-Methylstyrol, 17 Molprozent 2-Ethylhexylacrylat und 19 Molprozent Methylmethacrylaten abgeleitet sind, mit einer Tg von ungefähr 44 °C (erhältlich als Joncryl™ 537 Polymeremulsion von S. C. Johnson & Sons, Racine, WI); und ein Terpolymer, dessen mischpolymerisierte Einheiten von etwa 54 Molprozent Styrol, 23 Molprozent 2-Ethylhexylacrylat und 23 Molprozent Acrylnitril abgeleitet sind, mit einer Tg von ungefähr 44 °C (erhältlich von B. F. Goodrich Co. als Carboset™ XPD-1468 Polymeremulsion), ein. Vorzugsweise ist das bindende Polymer Joncryl™ 537.

Deckpigment

[0015] Der Latexanstrich der Erfindung umfasst ein Deckpigment, um den Anstrichen bessere „Deckkraft“ oder Ergiebigkeit zu geben. Vorzugsweise weist das Deckpigment einen Brechungsindex oberhalb von etwa 1,8 auf.

[0016] Geeignete Deckpigmente schließen weiße, undurchsichtig machende Deckpigmente und gefärbte organische und anorganische Pigmente ein. Repräsentative Beispiele für geeignete weiße, undurchsichtig machende Deckpigmente schließen Rutil- und Anatas-Titanoxide, Lithopon, Zinksulfid, Bleititanat, Antimonoxid, Zirkinoxid, Bariumsulfid, Bleiweiß, Zinkoxid, bleihaltiges Zinkoxid und dergleichen und Gemische davon ein. Ein bevorzugtes weißes organisches Deckpigment ist Rutil-Titanoxid. Stärker bevorzugt wird Rutil-Titanoxid mit einer mittleren Teilchengröße zwischen etwa 0,2 bis 0,4 µm. Beispiele für gefärbte organische Pigmente sind Phthalo-Blau und Hansa-Gelb. Beispiele für gefärbte anorganische Pigmente sind rotes Eisenoxid, Braunoxyd, Ocker und Umbra.

Verdickungsmittel

[0017] Die meisten bekannten Latexanstriche enthalten Verdickungsmittel, um die rheologischen Eigenschaften des Anstrichs zu modifizieren, um gute Ausbreitung, Handhabung und Anwendungsmerkmale zu gewährleisten. Der Latexanstrich der Erfindung umfasst ein Verdickungsmittel, das kein Zellulosederivat ist (vorzugsweise ein assoziatives Verdickungsmittel; stärker bevorzugt ein assoziatives Urethanverdickungsmittel).

[0018] Assoziative Verdickungsmittel, wie beispielsweise hydrophob modifizierte, alkali-quellbare Acrylcopolymere und hydrophob modifizierte Urethancopolymere, verleihen Emulsionsanstrichen im Allgemeinen eine stärker newtonsche Rheologie im Vergleich zu herkömmlichen Verdickungsmitteln, wie beispielsweise Verdickungsmitteln, die Zellulosederivate sind. Repräsentative Beispiele für geeignete assoziative Verdickungsmittel schließen Polyacrylsäuren (beispielsweise erhältlich von Robin & Haas Co., Philadelphia, PA, als Acrysol™

RM-825 und QR-708 Rheology Modifier) und aktivierten Attapulgit (erhältlich von Engelhard, Iselin, NJ, als AttagelTM 40) ein.

Fluorhaltiger Zusatzstoff

[0019] Der Latexanstrich der Erfindung umfasst mindestens etwa 0,05 Prozent Gewicht pro Volumen eines fluorhaltigen Acrylpolymerzusatzstoffs („fluorhaltiger Zusatzstoff“), welcher der Latexanstrichzusammensetzung der Erfindung verbesserte Flecken- und Schmutzbeständigkeit verleiht. Der fluorhaltige Zusatzstoff umfasst (1) mindestens eine Perfluoralkyleinheit, die aus der Gruppe gewählt ist, die aus Heptafluorpropansulfonamid-, Nonafluorbutansulfonamid-, Undecafluorpentansulfonamid- und Tridecafluorhexansulfonamidkomponenten besteht, und (2) mindestens einen Polyoxyalkylenblock, der mindestens eine Alkylenoxyeinheit umfasst.

[0020] Die Perfluoralkyleinheiten, die in der Erfindung verwendbar sind, sind im Allgemeinen über einen weiten Bereich der Polarität löslich. Vorzugsweise ist die Perfluoralkyleinheit Heptafluorpropansulfonamid oder Nonafluorbutansulfonamid. Stärker bevorzugt ist die Perfluoralkyleinheit Nonafluorbutansulfonamid.

[0021] Vorzugsweise sind viele Perfluoralkyleinheiten jeweils mit mindestens einem Polyoxyalkylenblock über eine Polymerkette verknüpft. Die Polyoxyalkylenblöcke umfassen mindestens eine Alkylenoxyeinheit. Die Alkylenoxyeinheit weist im Allgemeinen 2 bis 6 Kohlenstoffatome (vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatome; stärker bevorzugt 2 oder 3 Kohlenstoffatome) auf. Bevorzugte Alkylenoxyeinheiten schließen beispielsweise Ethylenoxyeinheiten und Propylenoxyeinheiten ein. Die Propylenoxyeinheiten können verzweigt oder linear sein.

[0022] Wenn Ethylenoxyeinheiten bzw. Propylenoxyeinheiten miteinander verknüpft sind, bilden sie Polyoxyethylen- bzw. Polyoxypropylenblöcke. Vorzugsweise ist mindestens ein Polyoxypropylenblock mit einem Polyoxyethylenblock verbunden. Zusätzliche Blöcke von Polyoxyethylen oder Polyoxypropylen können auch in zufälliger Reihenfolge vorhanden sein. Solche Materialien mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 15.000 sind allgemein unter Handelsnamen, wie beispielsweise PluronicTM (oder PluronicTM R, eine umgekehrte Pluronic-Struktur), von BASF Corporation erhältlich.

[0023] Stärker bevorzugt ist der Polyoxypropylenblock auch mit einem zweiten Polyoxyethylenblock verbunden (oder der Polyoxyethylenblock ist mit einem zweiten Polyoxypropylenblock verbunden). Besonders nützliche Blockpolymere schließen diejenigen ein, die beispielsweise einen mittleren Block mit etwa 20 bis etwa 55 Propylenoxyeinheiten und Blöcke auf jeder Seite des mittleren Blocks mit jeweils etwa 5 bis etwa 130 Ethylenoxyeinheiten umfassen. Andere besonders nützliche Blockpolymere schließen diejenigen ein, die einen mittleren Block mit etwa 15 bis 165 Ethylenoxyeinheiten und Blöcke auf jeder Seite des mittleren Blocks mit jeweils etwa 5 bis etwa 25 Propylenoxyeinheiten umfassen.

[0024] Andere bevorzugte Alkylenoxyeinheiten sind diejenigen, die von Polyethylenglykolen mit einem Molekulargewicht von etwa 200 bis etwa 10.000 abgeleitet sind. Im Handel erhältliche Polyethylenglykole, die zur Verwendung in der Erfindung geeignet sind, schließen beispielsweise CarbowaxTM (erhältlich von Union Carbide) ein.

[0025] Der Acrylatabschnitt des fluorhaltigen Zusatzstoffs umfasst Acrylat- und/oder Methacrylateinheiten. Acrylat- und/oder Methacrylateinheiten bilden sowohl einen Teil der Ausgangsmonomere als auch der Polyacrylatendprodukte. Beispielsweise kann Nonafluorbutansulfonamidacrylat mit einer Polyalkylenoxyeinheit copolymerisiert werden, wodurch sich grenzflächenaktive Mittel bilden. Somit können die fluorhaltigen Acrylpolymerzusatzstoffe, die in der Anstrichzusammensetzung der Erfindung verwendbar sind, beispielsweise durch radikalisch gestartete Copolymerisation eines Acrylats, das einen Nonafluorbutansulfonamidrest enthält, mit einem Polyalkylenoxyacrylat, wie beispielsweise Monoacrylat, Diacrylat oder Gemische davon, hergestellt werden. Das Molekulargewicht des Polyacrylatcopolymers kann durch Einstellen der Konzentration und Aktivität des Initiators, Konzentration der Monomeren und Temperatur oder durch Mittel zur Kettenübertragung reguliert werden. Die Herstellung solcher Polyacrylate und Ausgangs-Nonafluorbutansulfonamidacrylate ist auf dem Fachgebiet bekannt (siehe beispielsweise die US-Patentschriften Nrn. 3,787,351 (Olson) und 2,803,615 (Ahlbrecht et al.).

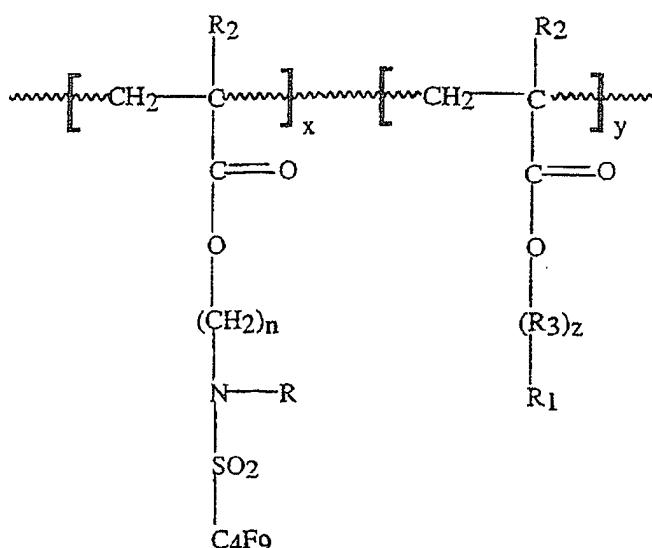
[0026] Die Polyalkylenoxyacrylate können aus im Handel erhältlichen Hydroxypolyether- oder Polyoxyalkylenhydroxyverbindungen, wie beispielsweise PluronicTM- oder CarbowaxTM-Polymere, hergestellt werden. Solche Hydroxymaterialien werden mit Acrylsäure, Acrylylchlorid oder Acrylsäureanhydrid unter Verwendung von auf dem Fachgebiet bekannten Verfahren umgesetzt. In einer anderen Ausführungsform kann ein Polyalkylen-

oxydiacrylat mit dem Nonafluorbutansulfonamidacrylat copolymerisiert werden, wodurch ein Polyacrylatcopolymer der Erfindung erhalten wird.

[0027] Die vorstehend beschriebenen fluorhaltigen Zusatzstoffe können gegebenenfalls eine wasserlöslich-machende, polare Gruppe umfassen, welche anionisch, nicht ionisch, kationisch oder amphoteric sein kann. Vorzugsweise ist die wasserlöslich-machende, polare Gruppe anionisch. Stärker bevorzugt wird sie aus der Gruppe ausgewählt, die aus Sulfonaten, Sulfaten und Carboxylaten besteht (beispielsweise $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OSO}_3\text{M}$ und $-\text{C}(=\text{O})\text{OM}$, wobei M Wasserstoff, ein Metallkation, wie ein Alkali- oder Erdalkalimetallkation (beispielsweise Natrium, Kalium, Calcium oder Magnesium und dergleichen), oder ein auf Stickstoff basierendes Kation, wie beispielsweise Ammonium oder ein protoniertes tertiäres Amin (beispielsweise $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{HCH}_3$), ist).

[0028] Die fluorhaltigen Zusatzstoffe, die in der Anstrichzusammensetzung der Erfindung verwendbar sind, schließen diejenigen ein, die mit der folgenden allgemeinen Formel dargestellt werden können:

Formel 1



wobei ~~~~~ eine Bindung in einer polymerisierbaren Kette oder in einer Polymerkette ist; R, R_1 und R_2 jeweils unabhängig Wasserstoff oder ein Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind; R_3 mindestens eine oder mehrere unverzweigte oder verzweigte Alkylenoxygruppen, die miteinander verbunden sind und 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, oder eine unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen ist; n eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist; und x, y und z ganze Zahlen von mindestens 1 sind.

[0029] Bevorzugte fluorhaltige Zusatzstoffe der Formel I schließen diejenigen ein, bei denen R, R_1 und R_2 jeweils unabhängig Wasserstoff oder Methyl sind, und diejenigen, bei denen n 2 ist.

[0030] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist diejenige, bei der R_3 eine Polyalkylenoxidgruppe ist, die aus denjenigen ausgewählt ist, die mit Formel A oder Formel B dargestellt werden:

Formel A
 $(\text{EO})_p-(\text{PO})_q-(\text{EO})_p$

Formel B
 $(\text{PO})_q-(\text{EO})_p-(\text{PO})_q$

wobei EO eine Ethylenoxyeinheit ist, PO eine Propylenoxyeinheit ist, p eine ganze Zahl von 1 bis etwa 165 ist und q eine ganze Zahl von 0 bis etwa 55 ist.

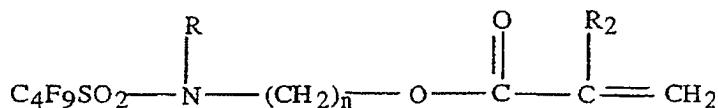
[0031] Vorzugsweise ist, wenn R_3 eine Polyalkylenoxidgruppe der Formel A ist, p eine ganze Zahl von etwa 5 bis etwa 130 und ist q eine ganze Zahl von etwa 20 bis etwa 55. Stärker bevorzugt ist p etwa 11 und ist q etwa 21. Noch stärker bevorzugt ist p etwa 11, ist q etwa 21 und ist R Methyl.

[0032] Vorzugsweise ist, wenn R_3 eine Polyalkylenoxidgruppe der Formel B ist, q eine ganze Zahl von etwa 5 bis etwa 25 und ist p eine ganze Zahl von etwa 10 bis etwa 165.

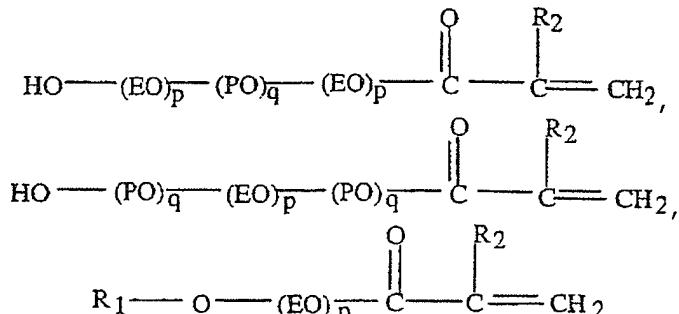
[0033] Die fluorhaltigen Zusatzstoffe, die in der Anstrichzusammensetzung der Erfindung verwendbar sind,

schließen auch die Reaktionsprodukte der folgenden Monomere oder Oligomere ein:

(i) einer Verbindung, die mit der folgenden allgemeinen Formel dargestellt wird:

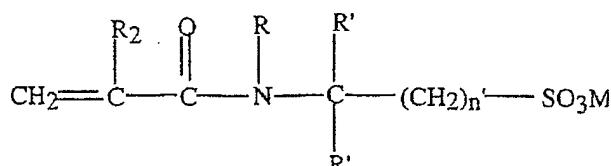


(ii) einer Verbindung, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus



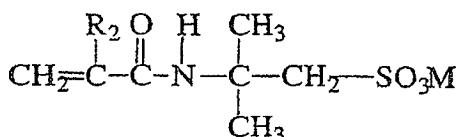
und Gemischen daraus besteht; und

(iii) einer Verbindung, die mit der folgenden allgemeinen Formel dargestellt wird:



wobei R, R₁, R₂, R' Wasserstoff oder ein Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, EO eine Ethylenoxyeinheit ist, PO eine Propylenoxyeinheit ist, p eine ganze Zahl von 1 bis etwa 130 ist, q eine ganze Zahl von 0 bis etwa 55 ist, n eine ganze Zahl von 2 bis etwa 10 ist, n' eine ganze Zahl von 1 bis etwa 10 ist und M Wasserstoff, ein Kation oder ein protoniertes tertiäres Amin ist.

[0034] Vorzugsweise ist (iii) eine Verbindung, die mit der folgenden allgemeinen Formel dargestellt wird:

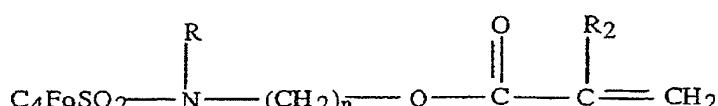


wobei R₂ Wasserstoff oder Methyl ist und M Wasserstoff, Kalium, Ammonium, Lithium oder ein protoniertes tertiäres Amin ist.

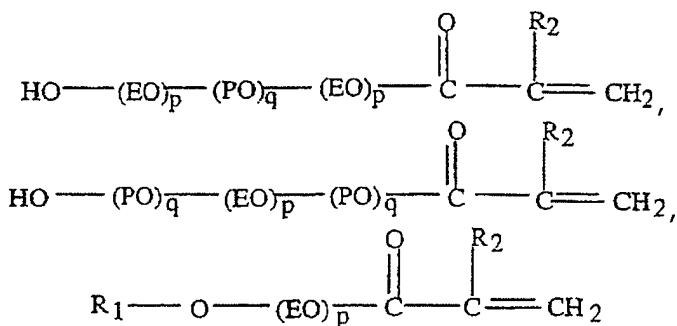
[0035] In einer besonders nützlichen Ausführungsform umfasst der fluorhaltige Zusatzstoff das Reaktionsprodukt von (i), (ii), (iii) und (iv), wobei (iv) eine Verbindung ist, die mit der allgemeinen Formel A-O-C(=O)C(R₂)=CH₂ dargestellt wird; wobei A eine aminhaltige Gruppe oder ein Alkyl mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen ist.

[0036] Die fluorhaltigen Zusatzstoffe, die in der Anstrichzusammensetzung der Erfindung verwendbar sind, schließen auch die Reaktionsprodukte der Folgenden ein:

(i) einer Verbindung, die mit der folgenden allgemeinen Formel dargestellt wird:



(ii) einer Verbindung, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus



und Gemischen daraus besteht; und

(iii) einer Verbindung, die mit der folgenden allgemeinen Formel dargestellt wird: $\text{M}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(R_2)=\text{CH}_2$, wobei R, R₁, R₂ und R' unabhängig Wasserstoff oder ein Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, n eine ganze Zahl von 2 bis etwa 10 ist, EO eine Ethylenoxyeinheit ist, PO eine Propylenoxyeinheit ist, p eine ganze Zahl von 1 bis etwa 130 ist, q eine ganze Zahl von 0 bis etwa 55 ist und M H, Kalium, Natrium, Ammonium oder protoniertes tertiäres Amin ist. Vorzugsweise ist M H oder Ammonium.

[0037] In einer besonders nützlichen Ausführungsform umfasst der fluorhaltige Zusatzstoff das Reaktionsprodukt von (i), (ii), (iii) und (iv), wobei (iv) eine Verbindung ist, die mit der allgemeinen Formel $\text{A}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CR}_2=\text{CH}_2$ dargestellt wird; wobei A eine aminhaltige Gruppe oder ein Alkyl mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen ist.

[0038] In reiner Form sind die fluorhaltigen Zusatzstoffe, die in den Anstrichzusammensetzungen der Erfindung verwendbar sind, typischerweise viskose Flüssigkeiten oder glasartige Feststoffe. Sie sind in polaren synthetischen harzartigen Zusammensetzungen löslich und weisen, bezogen auf das Gesamtgewicht des fluorhaltigen Zusatzstoffs, etwa 5 bis etwa 30 Gewichtsprozent an Kohlenstoff gebundenes Fluor (vorzugsweise etwa 10 bis etwa 25 Gewichtsprozent) auf.

[0039] Die Latexanstrichzusammensetzung der Erfindung umfasst mindestens etwa 0,05 Prozent Gewicht pro Volumen fluorhaltigen Zusatzstoff (vorzugsweise mindestens etwa 0,1 Prozent Gewicht pro Volumen). Die Menge an fluorhaltigem Zusatzstoff variiert im Allgemeinen bis zu etwa 3 Prozent Gewicht pro Volumen (vorzugsweise bis zu etwa 0,3 Prozent Gewicht pro Volumen). Mehr fluorhaltiger Zusatzstoff kann verwendet werden (bis zu etwa 10 Prozent Gewicht pro Volumen), aber die Verwendung hoher Konzentrationen wird typischerweise an einem bestimmten Punkt zu untragbaren Kosten werden.

Weitere Bestandteile

[0040] Filme von Latexanstrichen werden durch Koaleszenz des bindenden Polymers erzeugt, wodurch sich bei der Umgebungstemperatur beim Aufbringen des Anstrichs eine bindende Matrix bildet, wodurch sich ein harter, klebfreier Film bildet. Koaleszenzlösemittel unterstützen die Koaleszenz des Film bildenden Bindemittels, indem die Filmbildungstemperatur erniedrigt wird. Die Latexanstriche der Erfindung enthalten vorzugsweise ein Koaleszenzlösemittel. Repräsentative Beispiele für geeignete Koaleszenzlösemittel schließen 2-Phenoxyethanol, Diethylenglykolbutylether, Dibutylphthalat, Diethylenglykol, 2,2,4-Trimethyl-1,1,3-pentandiolmonoisobutyrat und Kombinationen davon ein. Vorzugsweise ist das Koaleszenzlösemittel Diethylenglykolbutylether (Butylcarbitol) (erhältlich von Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI) oder 2,2,4-Trimethyl-1,1,3-pentandiolmonoisobutyrat (erhältlich von Eastman Chemical Co., Kingsport, TN, als Texanol™) oder Kombinationen davon.

[0041] Das Koaleszenzlösemittel wird vorzugsweise mit einem Gehalt von zwischen etwa 12 bis 60 Gramm (vorzugsweise etwa 40 Gramm) Koaleszenzlösemittel pro Liter Latexanstrich oder mit etwa 20 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Polymerfeststoffe im Anstrich, eingesetzt.

[0042] Anstriche können hergestellt werden, dass sie einen gewünschten Grad an Glanz oder Strahlkraft aufweisen. Der Glanz eines Anstrichs wird unter Verwendung des ASTM-Testverfahrens D523 „Standard Test Method for Specular Gloss“ definiert. Bewertungen des Glanzes werden mit diesem Testverfahren erhalten, indem das Reflexionsvermögen von dem Probenkörper (unter einem Winkel von 20°, 60° oder 85°, gemessen von der Vertikalen) mit dem von einem polierten Glasstandard verglichen wird. Glanzmessdaten bei 20° beschreiben die „Tiefe“ des Glanzes und werden typischerweise nur verwendet, um glänzende oder halbglänzende Anstriche zu beschreiben. Glanzmessdaten bei 60° werden verwendet, um die meisten Anstriche mit Ausnahme von vollständig matten Anstrichen zu beschreiben. Glanzmessdaten bei 85° beschreiben den „Schimmer“ von

matten, halbmatten und seidenglänzenden Anstrichen.

[0043] Typischerweise werden Anstriche nach ihren Glanzwerten klassifiziert. Beispielsweise klassifiziert das Master Paint Institute (MPI) Anstriche wie folgt:

Art des Anstrichs	Glanz bei 20° Glanz	bei 60°	Glanz bei 85°
Glänzend	20-90	70-85+	-
Halbglänzend	5-45	35-75	-
Seidenglänzend	-	20-35	min. 35
Halbmatt	-	10-25	10-35
Matt/glanzlos	-	0-10	max. 35

[0044] Die Latexanstriche der Erfindung weisen vorzugsweise einen Glanz bei 85° von weniger als oder gleich etwa 20 auf und werden deshalb typischerweise als halbmatt oder matte Anstriche betrachtet.

[0045] Mattere Anstriche können unter Verwendung verschiedener Ansätze hergestellt werden. Ein Ansatz ist es, die Pigmentvolumenkonzentration (das heißt, das Volumenverhältnis von allen Pigmenten im Anstrich zu den nicht flüchtigen Stoffen insgesamt) (PVC) des Anstrichs auf über seine kritische Pigmentvolumenkonzentration (CPVC) zu erhöhen. Bei der CPVC ändern sich viele physikalische und optische Eigenschaften des Anstrichs abrupt, und der Anstrich verändert sich von einem halbglänzenden Anstrich zu einem matten Anstrich. Typischerweise zeigen jedoch matte Anstriche mit hoher PVC weniger Haltbarkeit als matte Anstriche mit niedrigerer PVC, wenn alles andere gleich ist, da diese matten Anstriche weniger Bindemittel pro Einheit von Pigment verfügbar haben.

[0046] Alternativ kann ein matter Anstrich hergestellt werden, indem Mattierungsmittel (das heißt, ein Material, das den Glanz eines Anstrichfilms verringert) zugegeben wird. Mattierungsmittel führen eine Mikrorauheit an der Oberfläche ein, die bewirkt, dass das Licht auf eine diffuse Weise reflektiert wird, was den sichtbaren Glanz verringert. Dieser letztere Ansatz ergibt im Allgemeinen einen besseren Anstrichfilm.

[0047] Deshalb weisen die matten Anstriche der vorliegenden Erfindung eine PVC von mindestens 20 % und unter ihrer CPVC auf, enthalten aber vorzugsweise ein Mattierungsmittel. Vorzugsweise liegt die PVC unter etwa 54 %; stärker bevorzugt unter etwa 52 %. Geeignete Mattierungsmittel schließen Siliciumdioxide verschiedener Typen ein, wie beispielsweise Novacite™ Silica (erhältlich von Malvern Minerals, Hot Springs Nationalpark, AR).

[0048] Die Anstriche dieser Erfindung können ferner herkömmliche Materialien umfassen, die in Anstrichen verwendet werden, wie beispielsweise Weichmacher, Schaumverhütungsmittel, Verschnittpigment, Mittel zur Einstellung des pH-Werts, Abtönfarbe und Biozid. Solche typischen Bestandteile werden beispielsweise in TECHNOLOGY OF PAINTS, VARNISHES AND LACQUERS, herausgegeben von C. R. Martens, R. E. Kreiger Publishing Co., S. 515 (1974), aufgeführt.

[0049] Anstriche werden üblicherweise mit „funktionellen Verschnittmitteln“ formuliert, um die Ergiebigkeit zu erhöhen, Kosten zu verringern, Haltbarkeit zu erreichen, das Aussehen zu verändern, die Rheologie zu steuern und weitere wünschenswerte Eigenschaften zu beeinflussen. Beispiele für funktionelle Verschnittmittel schließen beispielsweise Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Ton, Gips, Siliciumdioxid und Talkum ein.

[0050] Die gebräuchlichsten funktionellen Verschnittmittel für matte Innenanstriche sind Tone. Tone haben eine Anzahl Eigenschaften, die sie wünschenswert machen. Kostengünstige gebrannte Tone sind beispielsweise bei der Regulierung der Viskosität bei niedrigen Scherkräften verwendbar und weisen eine große innere Oberfläche auf, welche zu „trockener Deckung“ beiträgt. Diese Oberfläche ist auch verfügbar, um Flecken einzufangen.

[0051] Wegen ihrer Tendenz, Flecken zu absorbieren, wird es bevorzugt, dass gebrannte Tone in den Anstrichen der Erfindung lediglich in den kleinen Mengen verwendet werden, die zur Regulierung der Rheologie erforderlich sind, beispielsweise typischerweise weniger als etwa die Hälfte des gesamten Verschnittpigments, oder überhaupt nicht verwendet werden. Die bevorzugten Verschnittmittel zur Verwendung in den Anstrichen der Erfindung sind Calciumcarbonate; am stärksten bevorzugt sind ultrafein vermahlene Calciumcarbonate, wie beispielsweise Opacimite™ (erhältlich von ECC International, Sylacauga, AL), Supermite™ (erhältlich von Imerys, Roswell, GA) oder andere mit einer Teilchengröße von ungefähr 1,0 bis 1,2 µm. Ultrafeines Calcium-

carbonat trägt dazu bei, Titandioxid optimal für die Deckung auszubreiten (siehe beispielsweise K. A. Haagenson, „The effect of extender particle size on the hiding properties of an interior latex flat paint“, American Paint & Coatings Journal, 4. April 1988, S. 89 -94).

Herstellung der Anstrichzusammensetzung

[0052] Die Latexanstriche der Erfindung können hergestellt werden, indem herkömmliche Techniken eingesetzt werden. Beispielsweise werden einige der Anstrichbestandteile im Allgemeinen miteinander unter hohen Scherkräften vermischt, wodurch sich ein Gemisch bildet, das üblicherweise von Fachleuten, die Anstriche formulieren, als „der Mahlansatz“ bezeichnet wird. Die Konsistenz dieses Gemisches ist mit derjenigen von Schlamm vergleichbar, was wünschenswert ist, um die Bestandteile wirksam mit einem Rührer mit hoher Scherkraft zu dispergieren. Während der Herstellung des Mahlansatzes wird eine hohe Scherenergie verwendet, um agglomerierte Pigmentteilchen auseinander zu brechen.

[0053] Die Bestandteile, die nicht im Mahlansatz eingeschlossen sind, werden üblicherweise als „das Auflackgut“ bezeichnet. Das Auflackgut ist üblicherweise viel weniger viskos als der Mahlansatz und wird üblicherweise verwendet, um den Mahlansatz zu verdünnen, wodurch ein Endanstrich mit der passenden Konsistenz erhalten wird. Das letzte Mischen des Mahlansatzes mit dem Auflackgut wird typischerweise mittels Mischen mit geringer Scherkraft durchgeführt.

[0054] Die meisten Polymerlatices sind nicht scherstabil und werden deshalb nicht als eine Komponente des Mahlansatzes verwendet. Das Einbringen von nicht scherstabilen Latices in den Mahlansatz kann zur Koagulation des Latex führen, was einen klumpigen Anstrich mit keinem oder wenig Vermögen zur Filmbildung ergibt. Folglich werden Anstriche im Allgemeinen hergestellt, indem das Latexpolymer in das Auflackgut zugegeben wird.

[0055] Jedoch enthalten die bevorzugten Anstriche dieser Erfindung Latexpolymer, die im Allgemeinen scherstabil sind. Deshalb können die Latexanstriche der Erfindung hergestellt werden, indem etwas oder alles vom Latexpolymer in den Mahlansatz eingebracht wird. Vorzugsweise wird mindestens etwas von Latexpolymer in den Mahlansatz gegeben.

Verfahren, mit dem Flecken- und Schmutzbeständigkeit verliehen wird

[0056] Die vorstehend beschriebenen, fluorhaltigen Acrylpolymerzusatzstoffe können verwendet werden, um Latexanstrichzusammensetzungen, die eine Pigmentvolumenkonzentration von mindestens 20 % und unter ihrer kritischen Pigmentvolumenkonzentration aufweisen und die (a) ein Polymer mit mischpolymerisierten Einheiten, die Einheiten, die von Styrol, Methylstyrol, einem Vinyl oder Kombinationen davon abgeleitet sind, und Einheiten, die von einem oder mehreren Acrylaten, Methacrylaten, Acrylnitril oder Kombinationen davon abgeleitet sind, umfassen, (b) ein Deckpigment und (c) ein Verdickungsmittel, das kein Zellulosederivat ist, umfassen, verbesserte Flecken- und Schmutzbeständigkeit zu verleihen. Vorzugsweise umfassen die mischpolymerisierten Einheiten des Polymers mindestens 10 Molprozent Einheiten, die von Styrol, Methylstyrol oder Kombinationen davon abgeleitet sind, und mindestens 10 Molprozent Einheiten, die von einem oder mehreren Acrylaten, Methacrylaten, Acrylnitril oder Kombinationen davon abgeleitet sind. Eine Latexanstrichbeschichtung mit verbesserter Flecken- und Schmutzbeständigkeit kann erhalten werden, indem eine solche Latexanstrichzusammensetzung bereitgestellt wird, mindestens 0,05 Prozent Gewicht pro Volumen fluorhaltiger Acrylpolymerzusatzstoff zugegeben werden, die resultierende Zusammensetzung auf eine Trägeroberfläche aufgebracht wird und die resultierende Zusammensetzung trocknen gelassen wird, sodass eine Beschichtung mit einer mit Fluor angereicherten Oberfläche auf der Trägeroberfläche gebildet wird.

[0057] Der fluorhaltige Zusatzstoff kann der Latexanstrichzusammensetzung an jedem Punkt während oder nach ihrer Formulierung zugegeben werden (beispielsweise während des Vermahlens oder des Verdünnens oder nachdem alle anderen Bestandteile gemischt worden sind). Vorzugsweise wird der fluorhaltige Zusatzstoff während des Verdünnens zugegeben.

[0058] Die resultierende Latexanstrichzusammensetzung kann auf verschiedene Trägeroberflächen aufgebracht werden, wie beispielsweise architektonische Oberflächen, wie Wände und Decken, Gegenstände, wie Möbel und Schachteln, oder jede andere Oberfläche, die normalerweise angestrichen wird.

[0059] Die resultierende Zusammensetzung sollte derart trocknen gelassen werden, dass der fluorhaltige Zusatzstoff an die Oberfläche der Beschichtung migrieren kann, während sie trocknet, sodass die resultierende

getrocknete Beschichtung eine mit Fluor angereicherte Oberfläche aufweist. Vorzugsweise wird die Zusammensetzung auf der Trägeroberfläche unter den Bedingungen einer typischen Innentemperatur (etwa 10 °C (50 °F) bis etwa 40 °C (100 °F)) und Feuchtigkeit (etwa 20 % bis etwa 90 % relative Feuchtigkeit) trocknen gelassen.

BEISPIELE

[0060] Die Erfindung wird weiter durch die folgenden veranschaulichenden Beispiele erläutert, die nicht begrenzend sein sollen.

Tabellarisches Glossar

Bezeichner	Beschreibung, Struktur und/oder Formel	Verfügbarkeit/Herstellung
AA	Acrylsäure	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
Acrysol	ACRYSOL™ RM-825; Verdickungsmittel	Robin and Haas Co., Philadelphia, PA
AMPS	2-Acrylamido-2-methyl-1-propan-sulfonsäure; $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC(O)NHC(CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
Attagel	ATTAGEL™ 40; aktivierter Atta-pulgit	Engelhard, Iselin, NJ
Butyl-carbitol	Diethylenglykolbutylether	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
Colortrend	Raw Umber 888-2009; vormischt mit Wasser (1:10)	Degussa, Philadelphia, PA

CW750A	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{17}\text{C(O)CH=CH}_2$	US-Pat. Nr. 3,728,151 (Sherman, et al., Beispiel 17)
DMAEMA	Dimethylaminoethyl-methacrylat	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
Drew	DREWPLUS™ L-475	Ashland Specialty Chemical Co, Dublin, OH
Joncrys	JONCRYL™ 537	Johnson Polymer, Inc, Sturtevant, WI
Kaolin	KAOPLATE™ Ton	Thiele Kaolin Co., Sandersville, GA
McFBSEA	$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)C H=C H}_2$	Siehe nachstehend Präparat 1
McFBSEMA	$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2$	Siehe nachstehend Präparat 2
Novacite	NOVACITE™ 1250; Siliciumdioxid	Malvern Minerals, Hot Springs Nationalpark, AR
Nuosept	NUOSEPT™ 95; Biozid	Degussa, Philadelphia, PA
Pluronic	PLURONIC™-Acrylat $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{11}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_{21}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{11}\text{C(O)CH=CH}_2$	US-Pat. Nr. 3,787,351 (Olson, Beispiel 1)
Propylen-glykol	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH}$	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI

Stearyl-meth-acrylat	$C_{18}H_{37}OC(O)C(CH_3)=CH_2$	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
Supermite	SUPERMITE™, CaCO ₃	Imerys, Roswell, GA
Texanol	TEXANOL™ Esteralkohol	Eastman Chemical Company, Kingsport, TN
Ti-Pure	TI-PURE™ Titandioxid; R900	DuPont, Wilmington, DE
Zonyl	ZONYL™ 8867-L; Fluorhaltiges Urethan	DuPont, Wilmington, DE

Präparat 1: Synthese von MeFBSEA

Ethoxylierung von MeFBSA mit Ethylenkarbonat

REAKTION:



BESCHICKUNGSGÜTER:

- A. 100 g MeFBSA ($C_4F_9SO_2NHCH_3$, MW = 313, 0,32 mol)
 B. 2,8 g Na₂CO₃ (0,026 mol)
 D1. 8 g Ethylenkarbonat (MW = 88) (erhältlich von Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI) im Ofen bei 50 °C geschmolzen
 D2. 8 g Ethylenkarbonat
 D3. 8 g Ethylenkarbonat
 D4. 10 g Ethylenkarbonat (Gesamtgewicht = 34 g, 0,38 mol)
 E. 300 ml Wasser
 F. 300 ml Wasser
 G. 300 ml 3-gew.-%ige Schwefelsäure
 H. 300 ml Wasser
 I. 300 ml Wasser
 J. 300 ml Wasser

VORGEHENSWEISE:

- Die Beschickungsgüter A, B und C wurden in einen Ein-Liter-3-Halskolben mit einem oben liegenden Rührer, Thermoelement, Tropftrichter und Rückflusskühler gegeben.
- Der Ansatz wurde auf 60 °C (140 °F) erhitzt, wobei der Ansatz an diesem Punkt geschmolzen war und das Rühren begonnen wurde. Der Sollwert wurde auf 120 °C (248 °F) erhöht.
- Als der Ansatz 120 °C erreichte, wurde Beschickungsgut D1 aus dem Ofen entnommen und in den Tropftrichter überführt. Beschickungsgut D1 wurde dann langsam über einen Zeitraum von 10 Minuten zugegeben. Ausgasen (Kohlendioxid) wurde beobachtet. Dreißig Minuten vergingen, bis bemerkt wurde, dass sich die Geschwindigkeit des Ausgasens verringert hatte.
- Beschickungsgut D2 wurde dann in den Tropftrichter überführt und über einen Zeitraum von 5 Minuten zugegeben. Nach 25 Minuten hatte sich die Geschwindigkeit des Ausgasens verlangsamt und Beschickungsgut D3 wurde über einen Zeitraum von 5 Minuten zugegeben. Nach 30 Minuten wurde Beschickungsgut D4 aus dem Ofen entnommen, in den Tropftrichter gegeben und über einen Zeitraum von 5 Minuten zum Ansatz gegeben.
- Der Sollwert wurde auf 110 °C (230 °F) verringert und über Nacht röhren gelassen.
- Am Morgen wurde der Ansatz auf 90 °C (194 °F) abgekühlt und der Ansatz wurde beprobt. Gaschromatographische (GC) Analyse zeigte, dass das Material zu 96,1 % gewünschtes Produkt war und kein Amid enthielt. Beschickungsgut E wurde zugegeben. Der Ansatz wurde 30 Minuten lang gerührt, in Phasen auf trennen gelassen und die obere Wasserphase wurde im Vakuum abdekantiert. Der Arbeitsschritt wurde für Beschickungsgut F bei 63 °C (145 °F) wiederholt.
- Nach den Waschungen mit Wasser wurde der Ansatz mit Beschickungsgut G 30 Minuten lang bei 63 °C (145 °F) gerührt, wurde dann in Phasen aufgetrennt und im Vakuum abdekantiert. Der pH-Wert der Wasserphase wurde getestet und es wurde festgestellt, dass er weniger als 2 betrug.
- Nach der Säurewaschung wurde der Ansatz nacheinander mit den Wasserbeschickungsgütern H, I und J bei 63 °C (145 °F) gewaschen.
- Der Ansatz wurde geschmolzen und aus dem Kolben in eine Flasche gegossen und verfestigen gelas-

sen. Eine kleine Menge an Wasser oben auf dem resultierenden Feststoff wurde abgegossen, und vom verbleibenden festen Material in der Flasche wurde festgestellt, dass es 124 g wog.

10. Das feste Material wurde in einem Zweihsals-500-ml-Kolben geschmolzen. Der Schmelzpunkt wurde zu 57 °C (135 °F) festgestellt.

11. Das resultierende flüssige Material (113 g) wurde bei 667 bis 933 Pa (5 bis 7 torr Hg) destilliert. 104 g (92 % des nicht destillierten Materials) destillierten bei einer Kopftemperatur von 130 bis 137 °C (266 bis 279 °F) und einer Vorlagentemperatur von 136 bis 152 °C (277 bis 306 °F). Weiteres Erhöhen der Vorlagentemperatur auf 170 °C (338 °F) führte zu keinem weiteren Material, das überdestillierte.

Herstellung von MeFBSEA (N-Methylperfluorbutansulfonylethylacrylat)

REAKTION:



BESCHICKUNGSGÜTER:

- A. 112 g MeFBSE-Alkohol ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 0,313 mol)
- B. 0,07 g Phenothiazin (erhältlich von Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)
- C. 0,11 g Methoxyhydrochinon (MEHQ) (erhältlich von Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)
- D. 100 g Heptan
- E. 27,5 g Acrylsäure (0,38 mol)
- F. 1 g wasserfreie Trifluormethansulfonsäure (erhältlich als FC-24 von 3M, Maplewood, MN)
- G. 300 g Wasser
- H. 300 g Wasser

VORGEHENSWEISE:

1. Die Beschickungsgüter A, B, C, D, E und F wurden in einen 3-Halskolben gegeben, der mit Dekantierbaueinheit, oben liegendem Rührer und einem Thermoelement unter positivem Stickstoffdruck ausgerüstet war.

2. Der Kolben wurde auf 60 °C erwärmt und das Rühren wurde begonnen. Der Ansatz wurde unter Rückfluss gerührt, was anfangs bei 96 °C lag und bis zum Ende der Reaktion auf 102 °C anstieg. Das theoretische Wasser, das im Dekantierer gesammelt werden sollte, war 6,3 ml. Nach 15 Minuten des Refluxierens hatten sich 2 ml gesammelt. Nach 1 Stunde und 15 Minuten betrug die Rückflusstemperatur 99 °C und 5 ml hatten sich gesammelt. Nach 5 Stunden und 15 Minuten betrug die Rückflusstemperatur 102 °C und 5,4 ml hatten sich gesammelt. Eine Probe wurde aus dem Ansatz entnommen und die GC-Analyse zeigte keinen nicht umgesetzten Alkohol, 92,6 % gewünschtes Produkt und 7,4 % Hochsiedendes, das wahrscheinlich das Michael-Addukt mit Acrylsäure ist.

3. Der Ansatz wurde atmosphärisch in den Dekantierer abgetrieben, bis sich bei 103 °C kein Heptan mehr darin sammelte.

4. Der Ansatz wurde auf 64 °C abgekühlt und langsam wurde Vakuum angelegt. Mehr Heptan wurde abgezogen, bis bei 5 torr beobachtet wurde, dass keine Flüssigkeit mehr abdestillierte.

5. Das Vakuum wurde aufgelöst und Beschickungsgut G wurde zugegeben. Der Ansatz wurde bei 64 °C 15 Minuten lang gerührt, in Phasen auftrennen gelassen und die obere Phase wurde im Vakuum abgezogen.

6. Dieser Arbeitsschritt wurde mit Beschickungsgut H wiederholt und dann wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, wobei das Produkt an diesem Punkt ein Feststoff war. Das verbleibende Wasser wurde abgegossen und das Produktmaterial wurde aus dem Behälter in einen Kolben gegossen. Das Gewicht des Produkts betrug 125 g (theoretisch 129 g). GC-Analyse zeigte, dass das Material 92,64 % gewünschtes Acrylat und 7,36 % Acrylsäure-Michael-Addukt war.

Präparat 2: Synthese von MeFBSEMA

[0061] MeFBSEMA kann hergestellt werden, wie vorstehend in Präparat 1 beschrieben, ausgenommen dass Methacrylsäure an Stelle von Acrylsäure verwendet wird.

FC-1: Herstellung von MeFBSEA (30 %)/CW750A (65 %)/AMPS (5 %)

[0062] Ein statistisches Acrylcopolymer von MeFBSEA (30 Gewichts-%) mit CW750A (65 Gewichts-%) und

AMPS-Monomer wurde hergestellt. Die folgenden Beschickungsgüter wurden unter positivem Stickstoffdruck in einen 500-ml-Kolben gegeben:

BESCHICKUNGSGÜTER:

15 g MeFBSEA
32,5 g CW750A
2,5 g AMPS
2,5 g 2,2'-Azobisisobutyronitril (erhältlich als VAZOTM von Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)
2,0 g 3-Mercapto-1,2-propandiol (erhältlich von Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)
117 g N-(Methyl)pyrrolidinon (erhältlich von Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)
2,8 g N-Methyldiethanolamin (erhältlich von Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)

[0063] Der Ansatz wurde 5 Stunden lang auf 79 °C erhitzt. Der Feststoffgehalt wurde durch Verdampfen einer geringen Menge zu 27,1 Gew.-% der resultierenden Polymerlösung festgestellt. Eine Analyse der Polymerlösung auf restliches Monomer wurde unter Verwendung eines Flammenionisations-GC durchgeführt, wobei N,N-Diethyl-m-toluamid (erhältlich von Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI) als ein interner Standard in N,N-Dimethylacetamid (erhältlich von Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI) verwendet wurde und Eichkurven mit dem MeFBSEA und dem internen Standard erhalten wurden. Der Gewichtsprozentsatz an restlichem MeFBSEA wurde zu 0,0201 % festgestellt.

FC-2: Herstellung von MeFBSEA (38 %)/Pluronic-Acrylat (62 %)

[0064] Ein Surfactant aus statistischem Copolymer von MeFBSEA (38 Gewichts-%) mit Pluronic-Acrylat (62 Gewichts-%) wurde hergestellt.

BESCHICKUNGSGÜTER:

570 g Me-FBSEA
1431 g Pluronic-Acrylat 65 % in Toluol
685 g Toluol
73 g 3-Mercapto-1,2-propandiol
29 g N-(Methyl)pyrrolidinon
73 g 50 % t-Butylperoatoat (erhältlich als LuperoxTM 26M50 von Atofina Chemicals, Inc., Philadelphia, PA)

[0065] Die Beschickungsgüter A bis E wurden in einen Fünf-Liter-Kolben gefüllt, der mit einem oben liegenden Rührer, Thermoelement, Rückflusskühler mit Stickstofffluss durch die Öffnung, die zum Befüllen verwendet wurde, ausgerüstet war. Nach dem Befüllen wurde der Ansatz unter leichtem positivem Stickstoffdruck gehalten, um Sauerstoff aus dem Ansatz auszuschließen. Der Temperatursollwert wurde auf 80 °C angehoben. Beschickungsgut F wurde zugegeben. Auf Grund der anfänglichen Exotherme erhitzte sich der Ansatz von selbst auf 90 °C. Eine Zeitschaltuhr für die Temperaturregulierung wurde auf 5 Stunden eingestellt und der Ansatz wurde die Nacht sich selbst überlassen. Am nächsten Tag wurde der Rückflusskühler durch einen Einplatten-Destillationsapparat ersetzt. Toluol wurde bei 10 bis 20 mm Druck abgezogen, bis die Vorlagentemperatur auf 75 °C anstieg. Der resultierende Inhalt wurde ausgegossen und abgewogen. Insgesamt 1575 g einer dicken, bernsteinfarbenen Flüssigkeit wurde isoliert und bei 50 °C in Kolben gegossen.

FC-3: Herstellung von MeFBSEMA (55 %)/CW750A (35 %)/Acrylsäure (10 %)

[0066] Ein Surfactant aus statistischem Copolymer von MeFBSEMA (55 Gewichts-%) mit CW750A (35 Gewichts-%) und Acrylsäure (10 Gewichts-%) wurde hergestellt. Die folgenden Beschickungsgüter wurden unter positivem Stickstoffdruck in einen 1000-ml-Kolben gegeben:

55 g MeFBSEMA
35 g CW750A
10 g Acrylsäure
6 g t-Butylperoatoat (50 % Feststoffe in Lösungbenzin)
1 g 3-Mercapto-1,2-propandiol
100 g Ethylacetat

[0067] Der Ansatz wurde 8 Stunden lang auf 79 °C erhitzt. Der Feststoffgehalt wurde durch Verdampfen einer geringen Menge zu 48,1 Gew.-% der resultierenden Polymerlösung festgestellt.

FC-4: Herstellung von MeFBSEA (35 %)/CW750A (61 %)/Acrylsäure (2 %)/DMAEMA (2 %)

[0068] Ein Surfactant aus statistischem Copolymer von MeFBSEA (35 Gewichts-%) mit CW750A (61 Gewichts-%), Acrylsäure (2 Gewichts-%) und DMAEMA (2 Gewichts-%) wurde hergestellt. Die folgenden Beschickungsgüter wurden unter positivem Stickstoffdruck in einen 1000-ml-Kolben gegeben:

35 g MeFBSEA
61 g CW750A
2 g Acrylsäure
2 g DMAEMA
8 g t-Butylperooctoat (50 % Feststoffe in Lösungbenzin)
3 g 3-Mercapto-1,2-propandiol
100 g Ethylacetat

[0069] Der Ansatz wurde 8 Stunden lang auf 79 °C erhitzt. Der Feststoffgehalt wurde durch Verdampfen einer geringen Menge zu 48,1 Gew.-% der resultierenden Polymerlösung festgestellt.

FC-5: Herstellung von MeFBSEMA (35 %)/CW750A (63 %)/AA (2 %)

[0070] Ein Surfactant aus statistischem Copolymer von MeFBSEMA (35 Gewichts-%) mit CW750A (63 Gewichts-%) und Acrylsäure (2 Gewichts-%) wurde hergestellt. Die folgenden Beschickungsgüter wurden unter positivem Stickstoffdruck in einen 1000-ml-Kolben gegeben:

35 g MeFBSEMA
63 g CW750A
2 g Acrylsäure
6 g t-Butylperooctoat (50 % Feststoffe in Lösungbenzin)
1 g 3-Mercapto-1,2-propandiol
100 g Ethylacetat

[0071] Der Ansatz wurde 8 Stunden lang auf 79 °C erhitzt. Der Feststoffgehalt wurde durch Verdampfen einer geringen Menge zu 48,1 Gew.-% der resultierenden Polymerlösung festgestellt.

FC-6: Herstellung von $C_4F_9SO_2N(CH_3)(CH_2CH_2O)_{7,5}CH_3$

[0072] FC-6 wurde hergestellt, wie in WO 01/30873, Beispiel 1, beschrieben.

FC-7: Herstellung von MeFBSEA (55 %)/Pluronic-Acrylat (45 %)

[0073] FC-7 wurde unter Verwendung der Vorgehensweise hergestellt, die vorstehend für die Herstellung von FC-2 beschrieben wird, mit der Ausnahme, dass das Gewichtsverhältnis von MeFBSEA/Pluronic-Acrylat auf 55/45 eingestellt wurde.

FC-8: Herstellung von Bu-FOSEA (30 %)/Pluronic-Acrylat (70 %)

[0074] FC-8 wurde hergestellt, wie in US-Patentschrift Nr. 3,787,351 (Olson), Beispiel 1, beschrieben.

FC-9: Herstellung von $C_8F_{17}SO_2N(Et)(CH_2CH_2O)_{13}H$

[0075] FC-9 wurde hergestellt, wie in US-Patentschrift Nr. 2,915,554 (Ahlbrecht et al.), Beispiel 2, wobei n = 13 ist), beschrieben.

FC-10: Herstellung von MeFBSEMA (53 %)/Stearylmethacrylat (33 %)/AA (14 %)

[0076] Ein Surfactant aus statistischem Copolymer von MeFBSEMA (53 Gewichts-%) mit Stearylmethacrylat (33 Gewichts-%) und Acrylsäure (14 Gewichts-%) wurde hergestellt. Die folgenden Beschickungsgüter wurden unter positivem Stickstoffdruck in einen 1000-ml-Kolben gegeben:

53 g MeFBSEMA
33 g Stearylmethacrylat
14 g Acrylsäure
6 g t-Butylperooctoat (50 % Feststoffe in Lösungbenzin)
3 g Mercaptopropandiol

100 g Ethylacetat

[0077] Der Ansatz wurde 6 Stunden lang auf 79 °C erhitzt. Der Feststoffgehalt wurde durch Verdampfen einer geringen Menge zu 46,7 Gew.-% der resultierenden Polymerlösung festgestellt.

FC-11: Herstellung von MeFBSEA (38 %)/Pluronic-Acrylat (60 %)/AA (2 %)

[0078] FC-11 wurde unter Verwendung der Vorgehensweise hergestellt, die vorstehend für die Herstellung von FC-2 beschrieben wird, mit der Ausnahme, dass das Gewichtsverhältnis von MeFBSEA/Pluronic-Acrylat auf 38/60 eingestellt wurde und 2 % AA zugegeben wurde.

FC-12: Herstellung von MeFBSEA (30 %)/Stearylmethacrylat (30 %)/CW750A (30 %)/AMPS (10 %)

[0079] FC-12 wurde unter Verwendung der Vorgehensweise hergestellt, die vorstehend für die Herstellung von FC-1 beschrieben wird, mit der Ausnahme, dass das Gewichtsverhältnis von MeFBSEA/CW750A auf 30/30 eingestellt wurde, Stearylmethacrylat/AMPS im Gewichtsverhältnis von 30/10 zugegeben wurde.

FC-13: Herstellung von MeFBSEMA (30 %)/CW750A (70 %)

[0080] FC-13 wurde unter Verwendung der Vorgehensweise hergestellt, die vorstehend für die Herstellung von FC-5 beschrieben wird, mit der Ausnahme, dass das Gewichtsverhältnis von MeFBSEMA/CW750A auf 30/70 eingestellt wurde und keine AA zugegeben wurde.

FC-14: Herstellung von MeFBSEA (40 %)/CW750A (51 %)/AMPS (5 %)/DMAEMA (4 %)

[0081] FC-14 wurde unter Verwendung der Vorgehensweise hergestellt, die vorstehend für die Herstellung von FC-1 beschrieben wird, mit der Ausnahme, dass das Gewichtsverhältnis von MeFBSEA/CW750A/AMPS auf 40/51/5 eingestellt wurde und DMAEMA mit 4 % zugegeben wurde.

FC-15: Herstellung von MeFBSEA (50 %)/CW750A (50 %)

[0082] FC-15 wurde unter Verwendung der Vorgehensweise hergestellt, die vorstehend für die Herstellung von FC-3 beschrieben wird, mit der Ausnahme, dass MeFBSEMA durch MeFBSEA ersetzt wurde, kein AA zugegeben wurde und das Gewichtsverhältnis von MeFBSEA zu CW750A 50/50 betrug.

Herstellung von Latexanstrichzusammensetzungen

Beispiele 1 bis 16

[0083] Ein ummantelter 1-L-Edelstahlbecher wurde mit dem Mahlansatz gefüllt: Joncyl (161,50 g), Propylen-glykol (31,45 g), Drew (2,55 g) Ti-Pure (170,00 g), Supermite (134,51 g), Novacite (75,23 g) und Attagel (8,50 g). Dann wurde das Kühlwasser angestellt und das resultierende Gemisch wurde mit hoher Geschwindigkeit (11.000 Upm) unter Verwendung eines stark scherenden Cowles-Mischers, der mit einem 32-mm-Cowles-Impeller ausgerüstet war, etwa 30 Minuten lang dispergiert. Der stark scherende Cowles-Mischer wurde dann durch einen Schiffsschrauben-Mischer mit niedrigen Scherkräften, der bei 200 Upm betrieben wurde, ersetzt und das Gemisch wurde durch Zugeben des Auflackguts verdünnt: Joncyl (136,00 g), deionisiertes (DI) Wasser (223,43 g), Drew (0,85 g), Acrysol (15,30 g), Texanol (18,21 g), Butylcarbitol (9,37g), fluorhaltiger Zusatzstoff (8,35 g, vorgemischt, 10 % Wirkstoff Gewicht pro Gewicht in Texanol), Colortrend (4,56 g) und Nuosept (1,28 g).

Vergleichsbeispiele C1 bis C5

[0084] Tabelle 1 und Tabelle 2 führen die Zusammensetzungen des Mahlansatzes und des Auflackguts für die Vergleichsbeispiele C1 bis C5 auf. Die Vergleichsbeispiele C1 bis C5 wurden hergestellt, indem die allgemeine Vorgehensweise befolgt wurde, die zur Herstellung der Anstrichzusammensetzungen für die vorstehenden Beispiele 1 bis 16 verwendet wurde, aber mit den passenden Mengen an Materialien, wie in den Tabellen 1 und 2 angegeben.

Tabelle 1

Vergleichsbeispiele C1 bis C5 Bestandteile des Mahlansatzes (in Gramm)

Bsp.	Joncrys	DI-Wasser	Propylenglykol	Drew	Ti-Pure	Supermite	Kaolin	Novacite	Attagel
C1	161,50	---	31,45	2,55	170,00	134,51	---	75,23	8,50
C2	297,50	79,73	31,45	2,55	170,00	---	263,53	75,23	---
C3	297,50	79,73	31,45	2,55	170,00	---	263,53	75,23	---
C4	234,17	---	31,45	2,55	170,00	267,12	---	75,23	8,50
C5	268,54	---	31,45	2,55	170,00	---	143,57	75,23	---

Tabelle 2

Vergleichsbeispiele C1 bis C5 Bestandteile des Auflackguts (in Gramm)

Bsp.	Joncrys	DI-Wasser	Drew	Texanol	Bu-tyl-car-bitol	Colortr-end	Nuo-sept	NH ₄ O H	Acry-sol	FC
C1	136,00	223,43	0,85	15,48	9,37	4,56	1,28	1,50	15,30	---
C2	---	98,11	0,85	2,75	9,37	4,56	1,28	1,28	8,50	FC-2 21,24
C3	---	98,11	0,85	23,99	9,37	4,56	1,28	1,28	8,50	---
C4	63,33	177,20	0,85	23,99	9,37	4,56	1,28	1,28	11,90	---
C5	28,96	223,93	0,85	23,99	9,37	4,56	1,28	1,28	10,20	---

Vergleichsbeispiele C6 bis C11

[0085] Die Vergleichsbeispiele C6 bis C11 wurden hergestellt, indem die allgemeine Vorgehensweise befolgt wurde, die zur Herstellung der Anstrichzusammensetzungen für die vorstehenden Beispiele 1 bis 16 verwendet wurde, aber mit dem passenden fluorhaltigen Zusatzstoff, wie in der Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Vergleichsbeispiele C6 bis C11 Fluorhaltige Zusatzstoffe

Bsp.	FC
C6	Zonyl
C7	FC-10
C8	FC-7
C9	FC-8
C10	FC-6
C11	FC-9

Beschichtungsverfahren und Test Beschichtungsverfahren zum Test von Fleckenabtrennung

[0086] Die Latexanstrichproben wurden hergestellt, indem auf eine schwarze Abriebtesttafel (Form P121-10N; 16,5 cm × 43,2 cm; erhältlich von The Leneta Co., Mahwah, NJ) unter Verwendung eines Handbeschichtungsgeräts mit einem 6-mil- (0,15-mm-) Spalt beschichtet wurde. Die resultierende Latexanstrichbe-

schichtung wurde an Luft bei Raumtemperatur und -feuchtigkeit 7 Tage lang trocknen gelassen.

Verschmutzungs/Reinigungstestverfahren

[0087] „Fettiger Schmutz“ wurde durch etwa 15 Minuten lang stark scherendes Mischen von 50 Teilen Lanolin (USP wasserfrei), 50 Teilen Petrolat, 5 Teilen Ruß, 30 Teilen fester Margarine und 10 Teilen Mineralöl bei 120 °F (50 °C) hergestellt. Der resultierende fettige Schmutz wurde mit einer 3"- (7,62-cm-) Farbwalze auf die beschichtete Testtafel aufgetragen und 18 bis 24 Stunden lang abbinden gelassen. Die resultierende schmutzige Tafel wurde heftig mit einem sauberen Papiertuch abgerieben, um so viel wie möglich von dem fettigen Schmutz zu entfernen. Die Tafel (angestrichene Seite nach oben) wurde dann auf einer Gardner Scrub Machine (erhältlich von Gardner Laboratories, Bethesda, Maryland) befestigt. Ein Zelluloseschwamm, gesättigt mit 5%iger DAWN™-Geschirrspülmittelflüssigkeit in DI-Wasser (erhältlich von Procter & Gamble, Cincinnati, OH) und ausgedrückt, um den Großteil der Geschirrspülmittelflüssigkeit zu entfernen, wurde in den Bürstenhalter der Abreibmaschine gelegt. Etwa 200 ml DAWN™-Geschirrspülmittelflüssigkeit (5 % in DI-Wasser) wurde auf die angestrichene und verschmutzte Oberfläche der Abriebtesttafel aufgebracht. Das Abreiben wurde nach 17 Doppel-Abreibungen beendet und die Testtafel wurde entnommen, mit DI-Wasser gespült und mindestens eine Stunde lang an Luft getrocknet.

Messung des Fleckenrückstands

[0088] Messungen des Fleckenrückstands wurden unter Verwendung eines Farbmessgeräts Minolta CR200 (erhältlich von Minolta Corp, Osaka, Japan) mit Leuchtmittel D65 vorgenommen. Die L*-, a*- und b*-Messungen des nicht verschmutzten Anteils der Abriebtesttafel (nachstehend in der Formel mit dem Index „u“ bezeichnet) und des verschmutzten Anteils der Abriebtesttafel (nachstehend in der Formel mit dem Index „s“ bezeichnet) wurden vorgenommen. Um den Fleckenrückstand ΔE zu berechnen, wurde die folgende Formel verwendet:

$$\Delta E = \sqrt{(L_u^* - L_s^*)^2 + (a_u^* - a_s^*)^2 + (b_u^* - b_s^*)^2}$$

[0089] Dieser ΔE -Wert steht für den Abstand im L*a*b*-Farbraum zwischen dem nicht verschmutzten Gebiet und dem verschmutzten Gebiet (siehe beispielsweise Richard S. Hunter, THE MEASUREMENT OF APPEARANCE, Wiley-Interscience, S. 102-130, (1975)). Es ist eine gute Messung für den Unterschied in der Farbe, wie er von Menschen wahrgenommen wird. Je kleiner der ΔE -Wert ist, desto sauberer ist die Oberfläche.

Statisches Kontaktwinkel-Testverfahren

[0090] Der Anstrich, der getestet werden sollte, wurde auf eine Leneta-Scrub-Standardtesttafel aufgetragen, wobei ein Beschichtungsmaschine mit 6-mil- (0,15-mm-) Spalt verwendet wurde. Nach 3 Tage lang Trocknen bei Normalbedingungen wurde ein Streifen mit 0,5" (1 cm) auf 2" (5 cm) aus der beschichteten Fläche geschnitten.

[0091] Der resultierende Streifen wurde auf den Betrachtungstisch eines Goniometers (NRI C. A.

[0092] Goniometer, Modell 100-00-US, hergestellt von Rame-Hart Inc, Mountain Lake, NJ) gelegt. Ein Tropfen mit minimalem Volumen von analysenreinem Hexadecan wurde (aus einer 5-ml-Mikrometerspritze, die mit einer AWG-18-Injektionskanüle ausgerüstet war) aus etwa ¼" (6 mm) auf den beschichteten Streifen fallen gelassen. Das Betrachtungslicht des Goniometers wurde angestellt und der Tropfen wurde scharf gestellt. Der Betrachtungstisch wurde eingestellt, dass die Null-Grad-Bezugslinie mit der Unterseite des Tropfens zusammenfiel. Die bewegliche Winkelmesserlinie wurde gedreht, bis sie über dem Kontaktwinkel des Tropfens lag. Der Kontaktwinkel wurde von der Skala abgelesen.

[0093] Bei diesem Test bedeutet ein Winkel von 0 Grad vollständige Benetzung, und zunehmende Winkel bedeuten eine stärker ölabweisende Oberfläche (kleinere Oberflächenenergien als die Oberflächenenergie von Hexadecan).

[0094] Tabelle 4 führt die Ergebnisse der Tests auf die Messung des Fleckenrückstands (ΔE) und die statischen Kontaktwinkelwert (°) auf.

Tabelle 4

Beispiel	Beschreibung	ΔE	Statischer Kontaktwinkel (°)
C1	kein fluorhaltiger Zusatzstoff	13,35*	0
C2	Hohe PVC, Ton mit FC-2	8,80	42
C3	60 PVC, Ton, kein fluorhaltiger Zusatzstoff	18,93	0
C4	60 % PVC, CaCO ₃ , kein fluorhaltiger Zusatzstoff	18,11	0
C5	52 % PVC, Ton, kein fluorhaltiger Zusatzstoff	15,34	0
C6	Zonyl	0,58	60
C7	FC-10	9,22	27
C8	FC-7	11,92	16
C9	FC-8	11,95	65
C10	FC-6	13,58	68
C11	FC-9	15,02	
1	FC-2/FC-3 (75/25)	0,37	
2	FC-11	0,4	59
3	FC-3	0,4	
4	FC-5	0,4	
5	FC-3	0,44	56
6	FC-12	0,45	55
7	FC-4	0,54	43
8	FC-13	0,6	46
9	FC-1	0,66	57
10	FC-14	0,70	62
11	FC-15	0,89	56
12	FC-2	1,01	

* Mittelwert aus zwei Versuchen

[0095] Die Ergebnisse, die in Tabelle 4 aufgeführt sind, deuten an, dass die Latexanstriche der Erfindung (Beispiele 1 bis 12) eine bessere Leistung aufweisen als Latexanstriche, die keinen fluorhaltigen Zusatzstoff enthalten. Außerdem zeigten Latexanstrichzusammensetzungen, die unter Verwendung von Perfluoroctansulfonatderivaten (Vergleichsbeispiele C9 und C11) hergestellt wurden, keine so guten ΔE -Werte wie diejenigen, die unter Verwendung von Perfluorbutansulfonatderivaten der Erfindung hergestellt wurden. (Beispiele 1 bis 12).

Tests der Trocknungsbedingungen

Beispiele 13 bis 15

[0096] Eine Anstrichzusammensetzung, die FC-2 enthält, wie diejenige, die für Beispiel 12 hergestellt wurde, wurde verwendet, um drei Probentafeln, wie vorstehend beschrieben, zu beschichten. Die beschichtete Probentafel für Beispiel 15 wurde 3 Tage lang in einem Umluftofen getrocknet. Die beschichtete Probentafel für Beispiel 16 wurde 3 Tage lang unter Normalbedingungen (etwa 22 °C (72 °F) und weniger als ungefähr 55 % Feuchtigkeit) getrocknet. Die beschichtete Probentafel für Beispiel 17 wurde 3 Tage lang bei einer regulierten Temperatur von 21 °C (70 °F) und relativen Feuchtigkeit von 70 % getrocknet. Der Verschmutzungs/Reini-

gungstest wurde an den resultierenden Proben durchgeführt und Messungen des Fleckenrückstands wurden vorgenommen. Die resultierenden ΔE-Werte sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Beispiele 16 bis 19

[0097] Fluorhaltiger Zusatzstoff wurde, wie vorstehend bei der Herstellung von FC-2 beschrieben, hergestellt, mit der Ausnahme, dass der Reaktionstemperatur-Sollwert für die Beispiele 16 und 18 auf 90 °C an Stelle von 80 °C eingestellt war und für die Beispiele 17 und 19 der Reaktions-Sollwert auf 70 °C an Stelle von 80 °C eingestellt war. Eine Anstrichzusammensetzung, wie diejenige, die für Beispiel 12 hergestellt wurde, mit der Ausnahme, dass 0,1 Prozent Gewicht pro Volumen fluorhaltiger Zusatzstoff an Stelle von 0,3 Prozent Gewicht pro Volumen zugegeben wurde, wurde beim Beschichten, der resultierenden Proben verwendet, wobei der passende temperaturmodifizierte fluorhaltige Zusatzstoff, wie beschrieben, eingesetzt wurde. Jede beschichtete Probentafel wurde 3 Tage lang bei einer gegebenen Temperatur und relativen Feuchtigkeit getrocknet. Der Verschmutzungs/Reinigungstest wurde an den resultierenden Proben durchgeführt und Messungen des Fleckenrückstands wurden vorgenommen. Die resultierenden ΔE-Werte sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

Beispiel	Temperatur °C (°F)	% Relative Feuchtigkeit	ΔE
13	52 (125)	< 10	4,29
14	Ungef. 22 (72)	< ungef. 55	0,50
15	21 (70)	70	0,16
16	22 (72)	55	0,59
17	22 (72)	55	0,24
18	21 (70)	70	0,29
19	21 (70)	70	0,25

[0098] Die Ergebnisse, die in Tabelle 5 aufgeführt sind, deuten an, dass die Latexanstrichzusammensetzungen der Erfindung, die bei sehr niedriger relativer Feuchtigkeit und hoher Temperatur (Beispiel 13) getrocknet wurde, schlechtere Reinigungsfähigkeit (das heißt, höhere ΔE-Werte) aufweisen als Proben, die bei niedrigeren Temperaturen und höherer relativer Feuchtigkeit (Beispiele 14 bis 19) getrocknet wurden.

Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA) ESCA-Testverfahren

[0099] ESCA-Messungen wurden an einem Instrument Surface Science SSX-100 (früher erhältlich von Surface Science, Mountain View, CA) durchgeführt. Dieses Gerät regt Photoelektronen an, wobei eine nicht monochromatisierte Al-Röntgenquelle verwendet wird. Die emittierten Photoelektronen wurden bei einem Austrittswinkel von 35° bezüglich der Probenoberfläche detektiert. Spektren wurden erhalten und die Oberflächenzusammensetzung wurde bestimmt, indem die Hauptpeakflächen integriert und die passenden Sensitivitätsfaktoren angewendet werden. Ein typisches Nachweisniveau für Fluor beträgt 1 bis 2 Atomprozent. Um die Fluorkonzentration unter der Oberfläche zu bestimmen, wurde die Probe unter Verwendung eines Ultra Cut-T mit FCS-Kryomikrotom (erhältlich von Mager Scientific, Dexter, MI) aufgeschnitten. Jeder Schnitt mit dem Kryomikrotom entfernte 1 µm der angestrichenen Oberfläche.

Beispiel 20

[0100] Der Anstrich, der wie in Beispiel 12 hergestellt wurde, wurde auf Objektträger aus Glas aufgebracht und bei Raumtemperatur und normaler relativer Feuchtigkeit getrocknet. Die Schnittzahl gibt die Anzahl der aufeinander folgenden 1-µm-Schnitte an, die ab der ursprünglichen, „wie angestrichenen“ Oberfläche vorgenommen wurden. Die ursprüngliche, wie angestrichene Oberfläche und die Schnitte 9, 16, 20 und 25 wurden unter Verwendung des ESCA-Testverfahrens auf die Fluorgehalte getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6

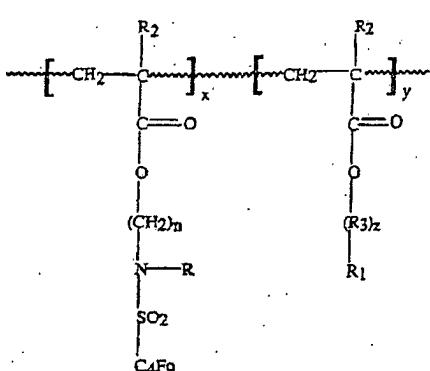
Schnitzzahl	Fluor (Atomprozent)
Ursprüngliche, wie angestrichene Oberfläche	18
9	Nicht nachweisbar
16	Nicht nachweisbar
20	Nicht nachweisbar
25	Nicht nachweisbar

[0101] Die Daten in Tabelle 6 deuten an, dass der Hauptteil des fluorhaltigen Zusatzstoffs zur Oberfläche der getrockneten Anstrichbeschichtung migriert war.

[0102] Verschiedene Modifikationen und Änderungen dieser Erfindung werden für Fachleute offensichtlich, ohne vom Umfang und Geist dieser Erfindung abzuweichen.

Patentansprüche

1. Latexanstrichzusammensetzung umfassend (a) ein Polymer mit mischpolymerisierten Einheiten, die Einheiten, die von Styrol, Methylstyrol, einem Vinyl oder Kombinationen davon abgeleitet sind, und Einheiten, die von einem oder mehreren Acrylaten, Methacrylaten, Acrylnitril oder Kombinationen davon abgeleitet sind, umfassen, (b) ein Deckpigment, (c) ein Verdickungsmittel, das kein Zellulosederivat ist, und (d) mindestens etwa 0,05 Prozent Gewicht pro Volumen eines fluorhaltigen Acrylpolymerzusatzstoffs, der (1) mindestens eine Perfluoralkyleinheit, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Heptafluorpropansulfonamid-, Nonafluorbutansulfonamid-, Undecafluorpentansulfonamid- und Tridecafluorhexansulfonamideinheiten besteht, und (2) mindestens einen Polyoxyalkylenblock, der mindestens eine Alkylenoxyeinheit umfasst, umfasst; wobei der fluorhaltige Acrylpolymerzusatzstoff bezogen auf das Gesamtgewicht des fluorhaltigen Acrylpolymer umfasst und wobei die Latexanstrichzusammensetzung eine Pigmentvolumenkonzentration von mindestens 20% und unter ihrer kritischen Pigmentvolumenkonzentration aufweist.
2. Anstrichzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Perfluoralkyleinheit Nonafluorbutansulfonamid ist.
3. Anstrichzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der fluorhaltige Acrylpolymerzusatzstoff ferner eine anionische, wasserlöslich-machende, polare Gruppe umfasst.
4. Anstrichzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der fluorhaltige Acrylpolymerzusatzstoff aus denen ausgewählt ist, die mit der folgenden allgemeinen Formel dargestellt werden:



wobei: - --- - eine Bindung in einer polymerisierbaren Kette oder in einer Polymerkette ist;
 R, R₁ und R₂ jeweils unabhängig Wasserstoff oder ein Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind;
 R₃ mindestens eine oder mehrere unverzweigte oder verzweigte Alkylenoxygruppen, die miteinander verbunden sind und 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, oder eine unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen ist;
 n eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist und
 x, y und z ganze Zahlen von mindestens 1 sind.

5. Anstrichzusammensetzung nach Anspruch 4, wobei R_3 eine Gruppe ist, die aus denen ausgewählt ist, die mit den folgenden allgemeinen Formeln dargestellt werden: $(EO)_p-(PO)_q-(EO)_p$ oder $(PO)_q-(EO)_p-(PO)_q$ wobei:

EO eine Ethylenoxyeinheit ist;

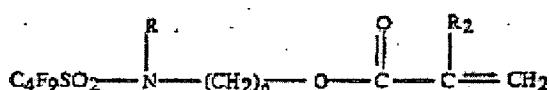
PO eine Propylenoxyeinheit ist;

p eine ganze Zahl von 1 bis etwa 165 ist und

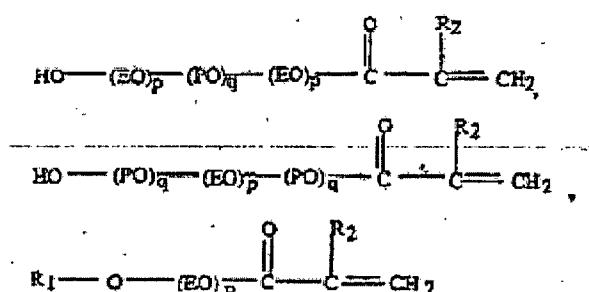
q eine ganze Zahl von 0 bis etwa 55 ist.

6. Anstrichzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der fluorhaltige Acrylpolymerzusatzstoff das Reaktionsprodukt umfasst aus:

(i) einer Verbindung, die mit der folgenden allgemeinen Formel dargestellt wird:

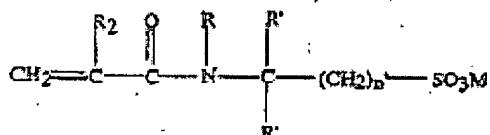


(ii) einer Verbindung, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus



und Gemischen daraus besteht und

(iii) einer Verbindung, die mit der folgenden allgemeinen Formel dargestellt wird:



wobei:

R, R_1, R_2, R' Wasserstoff oder ein Alkyl mit 1 bis

4 Kohlenstoffatomen sind,

n eine ganze Zahl von 2 bis etwa 10 ist,

EO eine Ethylenoxyeinheit ist,

PO eine Propylenoxyeinheit ist,

p eine ganze Zahl von 1 bis etwa 130 ist,

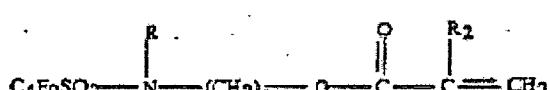
q eine ganze Zahl von 0 bis etwa 55 ist,

n' eine ganze Zahl von 1 bis etwa 10 ist und

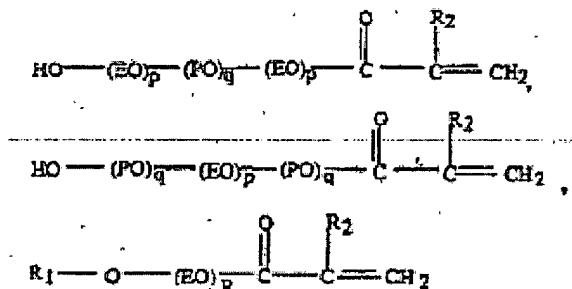
M Wasserstoff oder ein Kation ist.

7. Anstrichzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der fluorhaltige Acrylpolymerzusatzstoff das Reaktionsprodukt umfasst aus:

(i) einer Verbindung, die mit der folgenden allgemeinen Formel dargestellt wird:



(ii) einer Verbindung, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus



und Gemischen daraus besteht und

(iii) einer Verbindung, die mit der folgenden allgemeinen Formel dargestellt wird: M-O-C(=O)C(R₂)=CH₂ wobei: R, R₁, R₂ und R' unabhängig Wasserstoff oder ein Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, n eine ganze Zahl von 2 bis etwa 10 ist,

EO eine Ethylenoxyeinheit ist,

PO eine Propylenoxyeinheit ist,

p eine ganze Zahl von 1 bis etwa 130 ist,

q eine ganze Zahl von 0 bis etwa 55 ist und

M H, Kalium, Natrium, Ammonium oder ein protoniertes tertiäres Amin ist.

8. Anstrichzusammensetzung nach Anspruch 6 oder Anspruch 7, wobei der fluorhaltige Acrylpolymerzusatzstoff das Reaktionsprodukt aus (i), (ii), (iii) und (iv) umfasst, wobei (iv) eine Verbindung ist, die mit der folgenden allgemeinen Formel dargestellt wird: A-O-C(=O)C(R₂)=CH₂ wobei:

A eine aminhaltige Gruppe oder ein Alkyl mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen ist.

9. Anstrichzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die mischpolymerisierten Einheiten mindestens 40 Molprozent Einheiten, die von Styrol, Methylstyrol oder Kombinationen davon abgeleitet sind, und mindestens 10 Molprozent Einheiten, die von einem oder mehreren Acrylaten, Methacrylaten, Acrylnitril oder Kombinationen davon abgeleitet sind, umfassen.

10. Anstrichzusammensetzung nach Anspruch 9, wobei die mischpolymerisierten Einheiten Einheiten umfassen, die von 2-Ethylhexylacrylat abgeleitet sind.

11. Anstrichzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Polymer eine Glasübergangstemperatur zwischen 21°C und 95°C aufweist.

12. Anstrichzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Deckpigment einen Brechungsindex von über etwa 1,8 aufweist.

13. Anstrichzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Latexanstrich ferner ein Mattierungsmittel umfasst und einen Glanz bei 85° von unter oder gleich etwa 20 aufweist.

14. Anstrichzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Latexanstrich eine Pigmentvolumenkonzentration von unter etwa 55% aufweist.

15. Verfahren, mit dem einer Latexanstrichbeschichtung eine Flecken- und Schmutzbeständigkeit verliehen wird, das die Schritte umfasst:

(a) Bereitstellen einer Latexanstrichzusammensetzung umfassend (1) ein Polymer mit mischpolymerisierten Einheiten, die Einheiten, die von Styrol, Methylstyrol, einem Vinyl oder Kombinationen davon abgeleitet sind, und Einheiten, die von einem oder mehreren Acrylaten, Methacrylaten, Acrylnitril oder Kombinationen davon abgeleitet sind, umfassen, (2) ein Deckpigment und (3) ein Verdickungsmittel, das kein Zellulosederivat ist, wobei der Latexanstrich eine Pigmentvolumenkonzentration von mindestens 20% und unter seiner kritischen Pigmentvolumenkonzentration aufweist;

(b) Hinzugeben von mindestens etwa 0,05 Prozent Gewicht pro Volumen eines fluorhaltigen Acrylpolymerzusatzstoffs zu der Latexanstrichzusammensetzung, der (1) mindestens eine Perfluoralkyleinheit, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Heptafluorpropansulfonamid-, Nonafluorbutansulfonamid-, Undecafluortansulfonamid- und Tridecafluorhexansulfonamidkomponenten besteht, und (2) mindestens einen Polyoxyalkylenblock, der mindestens eine Alkylenoxyeinheit umfasst, umfasst, wobei das fluorhaltige Acrylpolymer bezogen auf das Gesamtgewicht des fluorhaltigen Acrylpolymeris etwa 5 bis etwa 30 Gewichtsprozent an Kohlenstoff gebundenes Fluor aufweist;

(c) Aufbringen der aus (b) resultierenden Zusammensetzung auf eine Trägeroberfläche und
(d) Trocknen lassen der resultierenden Zusammensetzung, sodass eine Beschichtung mit einer mit Fluor angereicherten Oberfläche auf der Trägeroberfläche gebildet wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen