

(12) Ausschließungspatent



Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz
der DDR vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 04 B 41/63

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

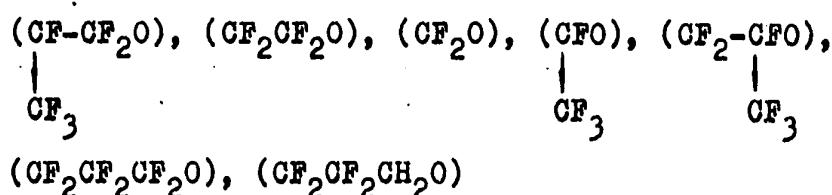
(21)	DD C 04 B / 327 466 0	(22)	10.04.89	(44)	24.10.90
(31)	20126A/88	(32)	08.04.88	(33)	IT
(71)	siehe (73)				
(72)	Lenti, Daria, Dr.; Visca, Mario, Dr., IT				
(73)	AUSIMONT S. r. l., Milan, IT				
(74)	Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD				
(54)	Verwendung von Perfluoropolyethern in Form einer wäßrigen Mikroemulsion zum Schutz von Steinmaterialien aus atmosphärischen Mitteln				

(55) Baumaterialien-Schutz; Umwelteinflüsse; Schutzmittel;
Mikroemulsion-Perfluoropolyether-Perfluoroalkylendgruppen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Schutz von Marmor, Steinen, Fliesen und Kacheln, Zement, Gips oder Holz und anderen ähnlichen Materialien, die besonders im Bauwesen eingesetzt werden, vor Beeinträchtigung durch atmosphärische Einflüsse und Verunreinigungen, welches in der Aufbringung eines Schutzmittels, das sich aus einer Mikroemulsion von Perfluoropolyethern mit Perfluoroalkylendgruppen zusammensetzt, auf die genannten Materialien besteht.

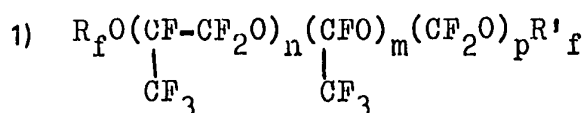
Patentansprüche:

1. Verfahren zum Schutz von Marmor, Steinen, Fliesen und Kacheln, Zement, Gips oder Holz und anderen ähnlichen Materialien, die besonders im Bauwesen eingesetzt werden, vor Beeinträchtigung durch atmosphärische Einflüsse und Verunreinigungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf diese Materialien ein Schutzmittel aufgebracht wird, das aus einer Mikroemulsion von Perfluoropolyethern mit Perfluoroalkylendgruppen besteht.
2. Verfahren zum Schutz von Marmor, Steinen, Fliesen und Kacheln, Zement, Gips oder Holz und anderen ähnlichen Materialien, die besonders im Bauwesen eingesetzt werden, vor Beeinträchtigung durch atmosphärische Einflüsse und Verunreinigungen, **gekennzeichnet durch** Aufbringung eines Schutzmittels auf diese Materialien, das aus den Erzeugnissen mit perfluoropolyetherischer Struktur ausgewählt wird, die sich aus Folgen von Fluorooxyalkyleneinheiten aufbauen, die ausgewählt werden aus:



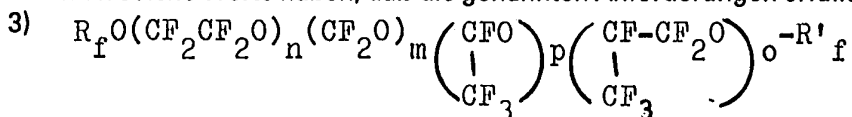
mit Perfluoroalkylendgruppen, und durch Aufbringung eines des perfluoropolyetherischen Erzeugnisses in Form einer Mikroemulsion.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Fluorooxyalkyleneinheiten zu den folgenden Klassen gehören:

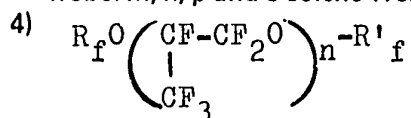


mit einer Zufallsverteilung der Perfluorooxyalkyleneinheiten, wobei m, n und p solche Werte haben, daß die oben genannten Anforderungen hinsichtlich des Molekulargewichts erfüllt sind; wobei R_f und R'_f, die gleich oder verschieden sind, Perfluoroalkylgruppen sind;

- 2) R_fO(CF₂CF₂O)_n(CF₂O)_mR'_f, mit einer Zufallsverteilung der Perfluorooxyalkyleneinheiten, wobei m und n solche Werte haben, daß die genannten Anforderungen erfüllt sind;



wobei m, n, p und o solche Werte haben, daß die oben genannten Anforderungen erfüllt sind;



wobei n einen solchen Wert hat, daß die oben genannten Anforderungen erfüllt sind;

- 5) R_fO(CF₂CF₂O)_nR'_f, wobei n einen solchen Mittelwert hat, daß die oben genannten Anforderungen erfüllt sind;

- 6) R_fO(CF₂CF₂CF₂O)_nR'_f oder R_fO(CH₂CF₂CF₂O)_nR'_f, wobei n einen solchen Wert hat, daß die oben genannten Anforderungen erfüllt sind.

4. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Perfluoropolyether Perfluoroalkylendgruppen mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 10000 haben.
5. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Perfluoropolyether Perfluoroalkylendgruppen mit einem Molekulargewicht von 800 bis 3000 haben.
6. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mikroemulsionen Öl-in-Wasser-Emulsionen oder Wasser-in-Öl-Emulsionen sind.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Schutz von Marmor, Steinen, Fliesen, Zement und ähnlichen Materialien, die im Bauwesen eingesetzt werden, vor der Wirkung von Einflüssen und Verunreinigungen aus der Luft, welches in der Aufbringung eines Perfluoropolyethers mit Perfluoroalkylendgruppen auf die Oberfläche des Artikels besteht, wobei der Perfluoropolyether die Form einer wäßrigen Mikroemulsion hat.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß Perfluoropolyether der Oberfläche von Materialien, auf welche sie aufgebracht werden, ausgeprägte wasserabstoßende und ölstoßende Eigenschaften verleihen.

Außerdem weisen Perfluoropolyether einen hohen Bunsenschen Absorptionskoeffizienten für die Komponentengase der Luft auf, so daß sie einen guten Luftdurchgang durch die Oberfläche von behandelten Materialien ermöglichen.

Auf Grund dieser Eigenschaften sind Perfluoropolyether als Flüssigkeiten interessant, die für den Schutz von Mauer- und Bauwerken und im allgemeinen von Erzeugnissen geeignet sind, welche aus Stein, Marmor, Zement, Fliesen und Kacheln, Gips oder Holz hergestellt werden.

Außerdem bewirkt der niedrige Brechungsindex von Perfluoropolyethern, der einen Wert von etwa 1,3, gemessen bei 20°C mit dem Licht einer Natriumdampflampe, beträgt, daß der behandelte Artikel sein ursprüngliches Aussehen behält, wodurch optische Interferenzerscheinungen, die zu Farbänderungen führen, verhindert werden.

Die beschriebene Nutzung von Perfluoropolyethern wurde in einer früheren italienischen Patentanmeldung, Nr. 19933 A/81, des Anmelders beschrieben.

Die in der Patentanmeldung 19933 A/81 des Anmelders beschriebenen Systeme bestehen aus einem Lösungsmittel, einem Fluorkohlenstoff oder einem Chlorfluorkohlenstoff.

Die Aufbringung dieser Verbindungen auf das Substrat erfolgt vorzugsweise unter Verwendung von 1,1,2-Trifluorotrichloroethanolösungen in Mischung mit anderen organischen Lösungsmitteln, die zwischen 50 und 80 % perfluoropolyetherische Erzeugnisse enthalten. Die Aufbringung erfolgt durch Strahlerstäubung einer zerstäubten Flüssigkeit, mit oder ohne Druckluft, oder durch eine andere geeignete Methode.

Die eingesetzte Menge des perfluoropolyetherischen Schutzmittels ist stark von der Porösität des zu behandelnden Materials abhängig und schwankt zwischen 10 g/m² und 300 g/m², wenn sich die Porösität des Substrats erhöht.

Der Vorteil, der sich vom Standpunkt der Ökologie und des Umweltschutzes aus der Verwendung von Systemen ergeben würde, die frei von Chlorfluorkohlenstoffen oder möglicherweise von flüchtigen organischen Lösungsmitteln überhaupt sind, ist vollkommen klar.

Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung wird ein Verfahren zum Schutz von steinartigen Materialien vor atmosphärischen Faktoren bereitgestellt, das auf der Verwendung von Perfluoropolyethern in Form einer wäßrigen Mikroemulsion basiert. Das System ist frei von Fluorchlorkohlenwasserstoffen und damit umweltfreundlicher als die bekannten Systeme.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Schutz von Bauten und Erzeugnissen aus Stein, Marmor, Zement, Gips und Holz vor Umwelteinwirkungen unter Verwendung fluorchlorkohlenwasserstofffreier Systeme zur Verfügung zu stellen.

Es wurde nun überraschenderweise festgestellt, daß es möglich ist, diesen und andere Vorteile beim Schutz von Bauten und Erzeugnissen aus Stein, Marmor, Zement, Gips und Holz durch die Verwendung von Wassermikroemulsionen von funktionellen Perfluoropolyethern mit Perfluoroalkylendgruppen anstelle solcher Perfluoropolyether wie diesen allein oder in Fluorchlorkohlenstoffen zu erzielen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren zum Schutz von Marmor, Steinen, Fliesen und Kacheln, Zement, Gips oder Holz und anderen ähnlichen Materialien, die besonders im Bauwesen eingesetzt werden, vor Beeinträchtigung durch atmosphärische Einflüsse und Verunreinigungen gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß auf diese Materialien ein Schutzmittel aufgebracht wird, das aus einer Mikroemulsion von Perfluoropolyethern mit Perfluoroalkylendgruppen besteht.

Der Begriff „Mikroemulsion“ dient allgemein zur Bezeichnung von Erzeugnissen, die makroskopisch zusammengesetzt sind aus einer einzigen flüssigen, transparenten oder opaleszierenden und optisch isotropen Phase, die aus zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten und wenigstens einem Benetzungsmittel besteht, wobei die eine der beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten in der anderen in Form von Tröpfchen mit einem Durchmesser zwischen etwa 50 und etwa 2000 Å° dispergiert ist.

Im Prinzip kann das Vorhandensein von Teilchen mit größerer oder kleinerer Größe bis zur Molekulardispersionsgrenze nicht ausgeschlossen werden. Außerdem sind Strukturen möglich, bei denen die beiden Flüssigkeiten als bikontinuierliche, dreidimensionale, nicht mischbare Filme, die bei einem Molekularpegel kosolubilisierbar sind, interdispersiert sind.

Solche Erzeugnisse bilden sich spontan, einfach durch Mischen der Komponenten, wenn die Grenzflächenspannung zwischen den beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten auf Werte nahe Null sinkt, und solche Werte sind in einem bestimmten Temperaturbereich unbegrenzt stabil.

Wird der Begriff „Mikroemulsion“ in der vorliegenden Erfindung verwendet, hat er eine breitere Bedeutung, schließt er auch nichtoptisch isotrope Systeme (d.h. doppeltbrechende) ein, die durch eine flüssigkeitskristalline Komponentenausrichtung charakterisiert sind.

Es ist vorteilhaft, mit verfügbaren Mikroemulsionen anstelle von Emulsionen zu arbeiten, da für die Herstellung der erstgenannten keine hohe Dispersionsenergie erforderlich ist, außerdem sind sie regenerierbar und in der Zeit unbegrenzt stabil, während Emulsionen hergestellt werden müssen, wobei die Reihenfolge des Zusatzes der Komponenten zu beachten ist und eine hohe Dispersionsenergie zugeführt werden muß; außerdem haben diese eine begrenzte Stabilität in der Zeit und können, wenn durch Alterung eine Phasentrennung eintritt, oft nicht wieder in den Ausgangszustand der Emulsion zurückgeführt werden, selbst wenn die für ihre Herstellung erforderliche hohe Energie eingesetzt wird.

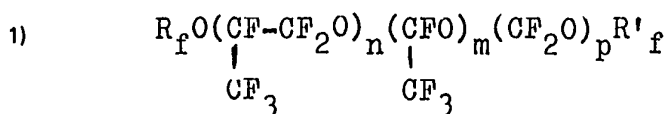
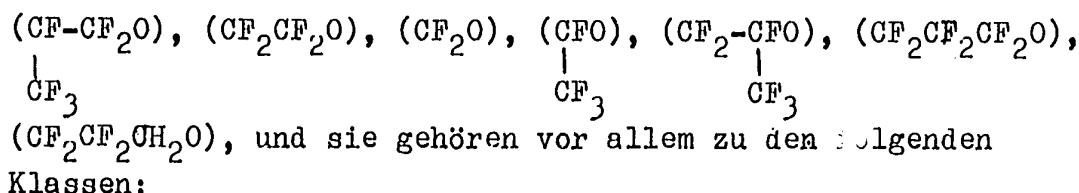
Die bei der vorliegenden Erfindung eingesetzten Mikroemulsionen können Öl-in-Wasser-Emulsionen oder Wasser-in-Öl-Emulsionen sein, vorzugsweise sind es Öl-in-Wasser-Emulsionen (Ö/W-Emulsionen), die im vorliegenden Fall aus Verbindungen der perfluoropolyetherischen Kette mit Perfluoroalkylendgruppen bestehen, die sich aus Gemischen von Produkten mit unterschiedlichem Molekulargewicht, eines perfluorinierten Benetzungsmittels und/oder eines Benetzungsmittels, wie einem Alkanol mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, und der wäßrigen Phase zusammensetzen, die wahlweise einen Elektrolyten und/oder eine wasserlösliche anorganische Base aufweist. Die nach der vorliegenden Erfindung einzusetzenden Mikroemulsionen können nach den Ausführungen in den italienischen Patentanmeldungen 20910 A/86 und 19494 A/87 des Anmelders hergestellt werden.

Die Perfluoropolyether der vorliegenden Erfindung sind Erzeugnisse, die in der Fach- und Patentliteratur allgemein bekannt sind, und man erhält sie im allgemeinen als Gemische von Verbindungen mit der erforderlichen perfluoropolyetherischen Struktur und einem Molekulargewicht, das in einem gewissen Bereich variabel ist.

Die in der vorliegenden Erfindung eingesetzten Perfluoropolyether enthalten neben den oben genannten funktionellen Gruppen Perfluoroalkylendgruppen, vorzugsweise mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen.

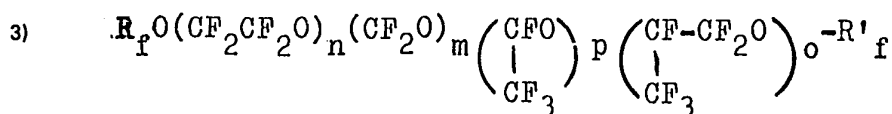
Das Molekulargewicht der Perfluoropolyether liegt vorzugsweise zwischen 500 und 10000, besser noch zwischen 800 und 3000.

Die Perfluoropolyether, die in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, werden aus Fluorooxyalkyleneinheiten gebildet, die aus den folgenden ausgewählt werden:

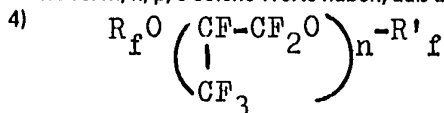


mit einer Zufallsverteilung der Perfluorooxyalkyleneinheiten, wobei m, n, p solche Mittelwerte haben, daß die oben genannten Anforderungen an das mittlere Molekulargewicht erfüllt sind; wobei R_f und R'_f, die gleich oder verschieden sind, Perfluoroalkylendgruppen sind;

- 2) R_fO(CF₂CF₂O)_n(CF₂O)_mR'_f mit einer Zufallsverteilung der Perfluorooxyalkyleneinheiten, wobei m, n solche Werte haben, daß die oben genannten Anforderungen erfüllt sind;



wobei m, n, p, o solche Werte haben, daß die oben genannten Anforderungen erfüllt sind;



wobei n einen solchen Wert hat, daß die oben genannten Anforderungen erfüllt sind;

- 5) R_fO(CF₂CF₂O)_nR'_f, wobei n einen solchen mittleren Wert hat, daß die oben genannten Anforderungen erfüllt sind;

- 6) R_fO(CF₂CF₂CF₂O)_nR'_f oder R_fO(CH₂CF₂CF₂O)_nR'_f, wobei n einen solchen Wert hat, daß die oben genannten Anforderungen erfüllt sind.

Perfluoropolyether der Klasse (1) sind unter dem Markennamen Fomblin®Y bekannt, die der Klasse (2) unter dem Markennamen Fomblin®Z, hergestellt werden sie von Montedison. Kommerziell bekannte Produkte der Klasse (4) sind die Krytox®-Erzeugnisse (DuPont).

Die Erzeugnisse der Klasse (5) werden in US-PS 4523039 beschrieben, die der Klasse (6) in der europäischen PS EP 148482 von Daikin.

Die Erzeugnisse der Klasse (3) werden nach US-PS 3665041 hergestellt. Verwendet werden können auch die Perfluoropolyether, die in US-PS 4523039 oder im J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 1195-1201, beschrieben werden.

Die in der vorliegenden Erfindung einzusetzenden Mikroemulsionen können nach den Offenlegungen in den italienischen Patentanmeldungen N° 20910A/86 und 19494A/87 gewonnen werden. Wesentlicher Bestandteil ist ein ionisches oder nichtionisches fluoriniertes Benetzungsmittel.

Genannt werden können insbesondere:

- a) Perfluorokarbonsäuren mit 5 bis 11 Kohlenstoffatomen und deren Salze;
- b) Perfluorosulfonsäuren mit 5 bis 11 Kohlenstoffatomen und deren Salze;
- c) die nichtionischen Benetzungsmittel, die in der europäischen Patentanmeldung 51526 genannt werden und die aus einer Perfluoralkylkette und einem hydrophilen Polyoxyalkylenkopf bestehen;
- d) Monokarbon- und Dikarbonsäuren, die von Perfluoropolyethern abgeleitet wurden, und deren Salze;
- e) nichtionische Benetzungsmittel, die aus einer perfluoropolyetherischen Kette, die mit einer Polyoxyalkylkette verbunden ist, besteht;
- f) perfluorinierte, kationische Benetzungsmittel oder Benetzungsmittel, die von Perfluoropolyethern mit 1, 2 oder 3 hydrophoben Ketten abgeleitet wurden.

Als Kobenetzungsmittel kann auch ein hydrierter Alkohol mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder ein Fluoroalkanol eingesetzt werden.

Die einzusetzende Menge des perfluoropolyetherischen Schutzmittels variiert als Funktion der Natur des zu behandelnden Materials, ist insbesondere von dessen Porösität abhängig. Die Perfluoropolyethergesamtmenge liegt zwischen 7 g/m^2 bei zu schützenden Stoffen mit geringer Porösität und 100 g/m^2 bei Materialien mit einer höheren Porösität.

Die folgenden Beispiele werden nur als Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung gegeben und sind nicht als Einschränkung ihres Rahmens zu betrachten.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

Es wurden zwei rechtwinklige Versuchsstücke ($15 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$) aus Asbestzement hergestellt.

Eines dieser Versuchsstücke diente als Kontrollstück, während das andere einer Bürstenbehandlung mit einer Mikroemulsion unterzogen wurde, die so hergestellt wurde, daß zu 3,78 g einer Karbonsäure mit einem mittleren Äquivalenzgewicht von 580 und zu 1,62 g einer Karbonsäure mit einem mittleren Äquivalenzgewicht von 361, die beide eine perfluoroetherische Struktur nach Klasse 1) haben, wobei R_f gleich CF_3 und R'_f gleich CF_2COOH ist, 3 ml einer Ammoniaklösung mit 10% NH_3 , 101 ml doppeldestilliertes H_2O , 2,16 g eines Alkohols mit einem mittleren Molekulargewicht von 678 und einer perfluoropolyetherischen Struktur nach Klasse 1), wobei R_f gleich CF_3 und R'_f gleich $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ist, und 10,8 g eines perfluoropolyetherischen Öls mit einem mittleren Molekulargewicht von 600 und einer Struktur nach Klasse 1) zugesetzt werden.

Das so hergestellte System bestand aus einer einzigen Limpidphase, die bei 40°C stabil war und folgende Gewichts zusammensetzung hatte:

– fluorierte Benetzungsmittel	4,4 %
– wäßrige Phase	85,0 %
– Alkohol	1,8 %
– Öl	8,8 %.

Die Gesamtmenge der auf dem Versuchstück abgelagerten fluorierten Komponenten betrug 7 g/m^2 .

Der Schutzwirkungsgrad wurde durch Wasserabsorptionsfähigkeitsversuche an den Versuchsstücken vor und nach der Behandlung bestimmt. Unter dem prozentualen Schutzwirkungsgrad versteht man das Verhältnis der Differenz des vor und nach der Behandlung absorbierten Wassers zur Wassermenge, die vom unbehandelten Material absorbiert wird, multipliziert mit Einhundert.

Die von einem Versuchsstück absorbierte Wassermenge wurde nach der Methode bestimmt, die von UNESCO-RILEY (Internationales Symposium über die Zustandsverschlechterung und den Schutz von Steininstrumenten, Paris, 5.–9. Juni 1978, Bd. 5, Versuch II.4) vorgeschlagen wurde.

Nachstehend werden die ermittelten Daten gegeben:

Prozentualer Schutzwirkungsgrad

15 min	1 Stunde	10 Tage
68,8 %	64,0 %	56,7 %

Beispiel 2:

Ein Marmorversuchsstück mit geringer Porösität diente als Kontrollstück; die Oberfläche eines zweiten Versuchsstücks wurde einer Bürstenbehandlung mit einem Schutzmaterial unterzogen, das aus einer Mikroemulsion bestand, die dadurch hergestellt wurde, daß zu 3,78 g Karbonsäure mit einem mittleren Äquivalenzgewicht von 580 und zu 1,62 g einer Karbonsäure mit einem mittleren Äquivalenzgewicht von 361, beide mit einer perfluoropolyetherischen Struktur nach der Klasse 1), wobei R_f gleich CF_3 und R'_f gleich CF_2COOH ist, 3 ml einer Ammoniaklösung mit 10% NH_3 , 101 ml doppeldestilliertes H_2O , 2,16 g eines Alkohols mit einem mittleren Molekulargewicht von 678 und einer perfluoropolyetherischen Struktur nach Klasse 1), wobei R_f gleich CF_3 und R'_f gleich $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ist, und 10,8 g eines perfluoropolyetherischen Öls mit einem Mittelmolekulargewicht von 600 nach Klasse 1) zugesetzt werden.

Das so hergestellte System bestand aus einer einzelnen Limpidphase, die bei 40°C stabil war und folgende Gewichts zusammensetzung aufwies:

- fluorierte Benetzungsmittel	4,4 %
- wäßrige Phase	85,0 %
- Alkohol	1,8 %
- Öl	8,8 %

Die Gesamtmenge der fluorierten Komponenten, die auf dem Versuchsstück abgelagert wurde, betrug 18,7 g/m². Der prozentuale Schutzwirkungsgrad betrug, gemessen nach einer Stunde, 40,7 %. Nach sieben Stunden war dieser prozentuale Schutzwirkungsgrad unverändert.

Beispiel 3:

Es wurde mit zwei stark porösen Marmorversuchsstücken gearbeitet. Das erste diente als Kontrollstück, während das zweite mit einer Mikroemulsion behandelt wurde, die dadurch hergestellt wurde, daß zu 3,78 g einer Karbonsäure mit einem mittleren Äquivalenzgewicht von 580 und zu 1,62 g einer Karbonsäure mit einem mittleren Äquivalenzgewicht von 361, die beide eine perfluoropolyetherische Struktur nach der Klasse 1) haben, wobei R₁ gleich CF₃ und R'₁ gleich CF₂COOH ist, 3 ml einer Ammoniaklösung mit 10 % NH₃, 101 ml doppeltdestilliertes H₂O, 2,16 g eines Alkohols mit einem mittleren Molekulargewicht von 678 und einer perfluoropolyetherischen Struktur nach Klasse 1), wobei R₁ gleich CF₃ und R'₁ gleich CF₂CH₂OH ist, und 10,8 g eines perfluoropolyetherischen Öls mit einem mittleren Molekulargewicht von 600 nach Klasse 1) zugesetzt werden.

Das so hergestellte System bestand aus einer einzigen Limpidphase, die bei 40°C stabil war und folgende Gewichts zusammensetzung aufwies:

- fluorierte Benetzungsmittel	4,4 %
- Wasserphase	85,0 %
- Alkohol	1,8 %
- Öl	8,8 %

Die Gesamtmenge der fluorierten Komponenten, die auf dem Versuchsstück abgelagert wurde, betrug 17,4 g/m². Der prozentuale Schutzwirkungsgrad nach einer Stunde betrug 79,3 % und war nach sieben Stunden verändert.