



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 08 022 T2 2004.11.25**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 238 004 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 08 022.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/31603**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 980 471.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/36526**

(86) PCT-Anmeldetag: **16.11.2000**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **25.05.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.09.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **28.01.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **25.11.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08K 5/521**

C09D 133/16, D06M 15/277, C04B 41/49

(30) Unionspriorität:

441320 16.11.1999 US

687030 13.10.2000 US

(73) Patentinhaber:

**E.I. du Pont de Nemours & Co. (n.d.Ges. des
Staates Delaware), Wilmington, US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

LONGORIA, Mark, John, Wilmington, US;

MICHALCZYK, Joseph, Michael, Wilmington, US;

FITZGERALD, J., John, Boothwyn, US

(54) Bezeichnung: **SCHMUTZBESTÄNDIGE ZUSAMMENSETZUNGEN**

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

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

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Diese Erfindung betrifft neue wässrige fluorhaltige Beschichtungen, die verbesserte Schmutzbeständigkeit für Stein, Mauerwerk und andere Oberflächen bereitstellen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

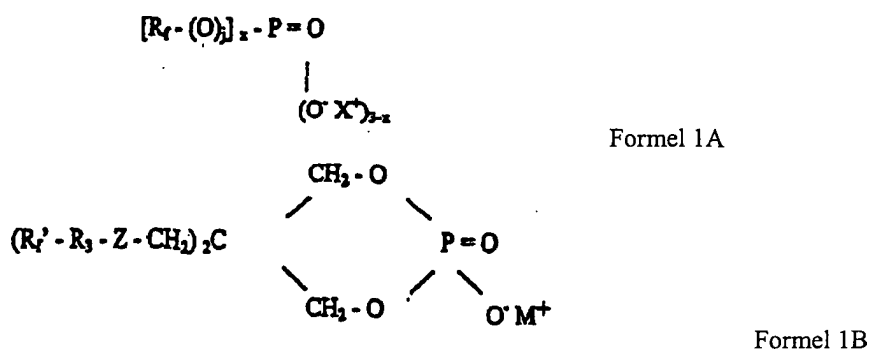
[0002] Stein, Mauerwerk und verschiedene andere Substrate mit Oberflächenporosität werden dekorativ in der häuslichen und äußeren Umgebung verwendet. Jedoch werden derartige Oberflächen leicht verschmutzt, zum Beispiel durch Öle, hydraulische Flüssigkeiten sowie ölige und wässrige Nahrungsmittel, einschließlich Öle, Kaffee, Ketchup, Salatdressings, Most, Rotwein, andere Getränke und Obstkonserven. Viele der Behandlungen des Standes der Technik, wie beispielsweise durchsichtige Versiegelungsmittel, die auf Polyurethanen oder Epoxiden basieren, verändern nachteilig das Aussehen des Substrats. Derartige Dichtungsmittel können auch Feuchtigkeit innerhalb des behandelten Substrats einfangen, was das Abblättern fördert.

[0003] Die US-Patentschrift 4957948 von Terry und McIntosh beschreibt biozide Schutzbeschichtungen für Wärmeaustauscher, welche aus einem organischen wasserbeständigen Polymer in Verbindung mit einem Gemisch von Monoalkyl- und Bisalkylphosphaten bestehen. Die Wärmeaustauscherbeschichtungen von Terry und McIntosh enthalten Perfluoralkylmethacrylatcopolymere und bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise 1–5 Gew. % einer Alkylphosphorsäure oder ihres Derivats. Die Beschichtungen werden auf Wärmeaustauscherschlangen, wie beispielsweise Schlangen aus Aluminium oder Kupfer, aufgebracht, um dauerhafte biozide haftende Beschichtungen bereitzustellen. In einer verwandten Patentschrift, der US-Patentschrift 4935232, beschreibt McIntosh mikrobiozide Phosphatzusatzstoffe, die mindestens eine freie Hydroxylgruppe enthalten. McIntosh vermerkt in der US-Patentschrift 4935232, daß, wenn alle Hydroxylgruppen des mikrobioziden Phosphats durch Alkyl oder andere organische Gruppen ersetzt sind, das Phosphat nicht länger mikrobiozide Aktivität zeigt. Es gibt keine Lehre über die Verwendung ihrer Zusammensetzungen für Schmutzbeständigkeit auf harten porösen Oberflächen.

[0004] Es ist wünschenswert, den Grad der Schmutzbeständigkeit, der auf derartige Substrate übertragen wird, zu verbessern und außerdem das Abblättern nicht zu fördern. Die vorliegende Erfindung stellt eine derartige Behandlung für Oberflächen, die Verschmutzung unterworfen werden, bereit.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0005] Diese Erfindung umfaßt eine Zusammensetzung, umfassend ein Gemisch eines Fluoralkylphosphats und eines Fluoracrylatpolymers, wobei das Fluoralkylphosphat die Formel 1A oder 1B hat



wobei: R_f ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus

$F(CF_2CF_2)_d(CH_2)_a-$,

$F(CF_2CF_2)_dCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_b-$,

$F(CF_2CF_2)_d-$,

$F(CF_2CF_2)_dCH=CH(CH_2)_c-$ und

$C_6F_{17}SO_2N(R)CH_2CH_2-$,

R_f eine fluoralkylphatische Gruppe mit einer linearen oder verzweigten Perfluorkohlenstoffkette mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

x von etwa 1 bis etwa 2 ist,

j 1 oder 0 oder ein Gemisch davon ist,

d 1 bis etwa 8 oder ein Gemisch davon ist,

X Wasserstoff oder M ist,

M ein Ammoniumion, ein Alkalimetallion oder ein Alkanolammoniumion ist,

R₃ eine Alkylengruppe mit 1 bis etwa 8 Kohlenstoffatomen ist,

Z -O-, -S- oder -NH- ist,

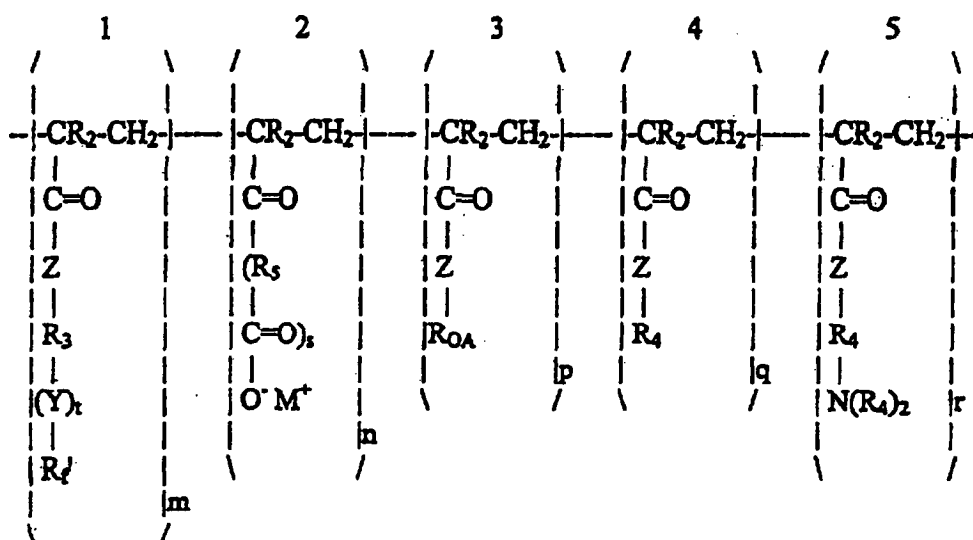
a von etwa 2 bis etwa 10 ist,

b von etwa 3 bis etwa 20 ist,

c von etwa 2 bis etwa 20 ist und

R H oder eine aliphatische Gruppe, enthaltend 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatome, ist;

und das Fluoracrylatpolymer die fünf Wiederholungseinheiten 1 bis 5, wie gezeigt in Formel 2, hat, wobei die Wiederholungseinheiten in statistischer Verteilung vorkommen,



FORMEL 2

wobei:

jedes R₂ unabhängig Wasserstoff oder eine aliphatische Gruppe mit 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen ist,

jedes R₃ unabhängig eine Alkylengruppe mit 1 bis etwa 8 Kohlenstoffatomen ist,

jedes R₄ unabhängig eine aliphatische Gruppe mit 1 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen ist,

jedes R₅ unabhängig eine kurzketige Alkylengruppe mit 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen ist,

R_r eine fluoraliphatische Gruppe mit einer linearen oder verzweigten Perfluorkohlenstoffkette mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

R_{OA} eine Gruppe mit der Formel $\text{---}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_e(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_g(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_h\text{R}_1$ ist, wobei R₁ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen ist, e 0 bis etwa 20 ist und g und h jeweils individuell null oder eine positive ganze Zahl sind, mit der Maßgabe, daß der Wert von (e + g + h) gleich oder größer als 1 ist,

jedes Z unabhängig -O-, -S- oder -NH- ist,

Y -N(R)SO₂- ist, wobei R H oder eine aliphatische Gruppe, enthaltend 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatome, ist,

M ein Ammoniumion, ein Alkalimetallion oder ein Alkanolammoniumion ist,

s und t jeweils unabhängig 0 oder 1 sind und

m, n, p, q und r jeweils ganze Zahlen sind, derart, daß m und n jeweils unabhängig mindestens 1 sind und p, q und r jeweils unabhängig null oder eine positive ganze Zahl sind.

[0006] Diese Erfindung umfaßt weiterhin ein Verfahren zur Verbesserung der Schmutzbeständigkeit von Substratoberflächen, umfassend das Aufbringen einer wie vorstehend beschriebenen Zusammensetzung auf die Oberfläche, und ein Substrat mit einer Oberfläche, auf welche eine derartige Zusammensetzung aufgebracht worden ist.

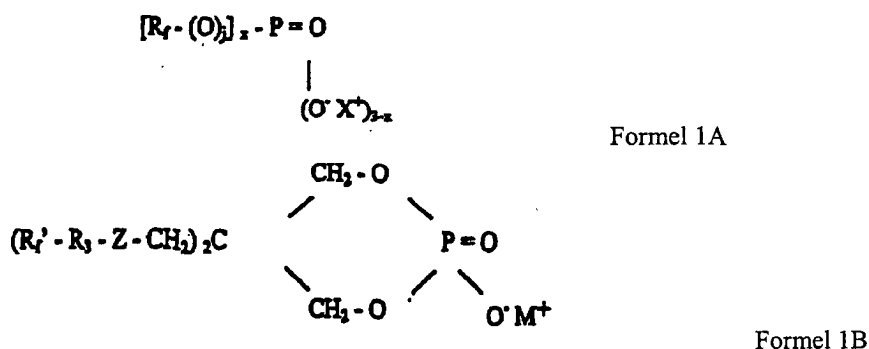
AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0007] Die vorliegende Erfindung umfaßt neue fluorierte wässrige Zusammensetzungen, die, wenn sie auf Substratoberflächen aufgebracht sind, verbesserte Schmutzbeständigkeit bereitstellen, und das Verfahren zur Behandlung derartiger Substrate mit den Zusammensetzungen dieser Erfindung. Die vorliegende Erfindung umfaßt auch Substratoberflächen, die mit den schmutzabweisenden Zusammensetzungen behandelt sind.

[0008] Der Begriff „Substratoberflächen“, wie er hier verwendet wird, schließt poröse mineralische Oberflächen ein. Zu speziellen Beispielen derartiger Substrate gehören unglasierter Beton, Ziegelstein, Fliese, Stein, Vergußmasse, Mörtel, Verbundmaterialien, wie beispielsweise Terrazzo, Gipskarton, Statuen, Denkmäler, Holz und Leder. Diese werden beim Bau von Gebäuden, Straßen, Parkauffahrten, Fahrbahnen, Fußbodenbelägen, Kaminen, Feuerräumen von Kaminen, Thekenaufsätzen und anderen dekorativen Verwendungen in inneren und äußeren Anwendungen verwendet.

[0009] Wenn auch nicht gewünscht wird, durch eine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, daß der Mechanismus für die Erzeugung der vorteilhaften Eigenschaften der Zusammensetzung dieser Erfindung die gleichzeitige Bereitstellung einer chemisch gebundenen Öl und Wasser abstoßenden Schicht aus der Fluorphosphatkomponente der Zusammensetzung an der Oberfläche und einer tieferen oder durchdringenden Öl und Wasser abstoßenden Schicht aus der Fluoracrylatpolymerkomponente der Zusammensetzung ist.

[0010] Die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung umfaßt ein Gemisch von mindestens 11 Gew.% eines Fluoralkylphosphats und nicht mehr als 89 Gew.% eines Fluoracrylatpolymers. Das Fluorphosphat ist ein Gemisch von Mono(perfluoralkyl)phosphat und Bis(perfluoralkyl)phosphat mit der Struktur der Formel 1A oder ein Phosphat mit der Struktur der Formel 1B. Formel 1A enthält typischerweise Bereiche von 20 Mol-% Bis(perfluoralkyl)phosphat und 80 Mol-% Mono(perfluoralkyl)phosphat bis zu 85 Mol-% Bis(perfluoralkyl)phosphat und 15 Mol-% Mono(perfluoralkyl)phosphat. Alternativ ist Formel 1A ein Gemisch von perfluorierten Phosphon- und Phosphinsäuren oder ihren entsprechenden Salzen.



wobei:

R_f ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus

$F(CF_2CF_2)_d(CH_2)_a-$,

$F(CF_2CF_2)_dCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_b-$,

$F(CF_2CF_2)_d-$,

$F(CF_2CF_2)_dCH=CH(CH_2)_c-$ und

$C_8F_{17}SO_2N(R)CH_2CH_2-$,

R_f eine fluoraliphatische Gruppe mit einer linearen oder verzweigten Perfluorkohlenstoffkette mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

x von etwa 1 bis etwa 2 ist,

j 1 oder 0 oder ein Gemisch davon ist,

d 1 bis etwa 8 oder ein Gemisch davon ist, und vorzugsweise von etwa 3 bis etwa 6 ist,

X Wasserstoff oder M ist,

M ein Ammoniumion, ein Alkalimetallion oder ein Alkanolammoniumion, wie beispielsweise Ethanolammonium oder Diethanolammonium, ist und vorzugsweise Ammonium ist,

R_3 eine Alkylengruppe mit 1 bis etwa 8 Kohlenstoffatomen ist und vorzugsweise Ethylen ist,

Z -O-, -S- oder -NH- ist,

a von etwa 2 bis etwa 10 ist, und vorzugsweise 2 ist,

b von etwa 3 bis etwa 20 ist, und vorzugsweise von etwa 6 bis etwa 13 ist,

c von etwa 2 bis etwa 20 ist, und vorzugsweise 8 ist, und

R H oder eine aliphatische Gruppe, enthaltend 1 bis 4 Kohlenstoffatome, ist.

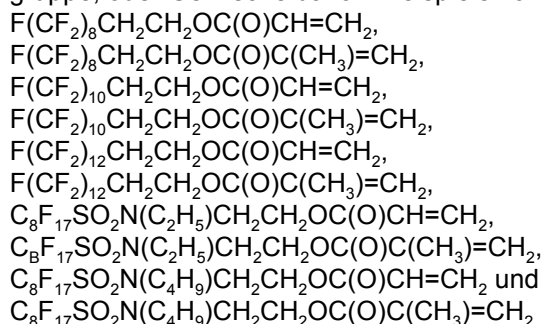
[0011] Die Fluoralkylphosphate werden nach dem Verfahren hergestellt, das von Brace und Mackenzie in der US-Patentschrift 3083224 beschrieben ist. Typischerweise werden entweder Phosphorpentoxid (P_2O_5) oder Phosphoroxychlorid ($POCl_3$) mit den Fluoralkoholen umgesetzt, wobei sich Gemische der Mono- und Bis(perfluoralkyl)phosphorsäuren ergeben. Neutralisation unter Verwendung gewöhnlicher Basen, wie beispielsweise Ammonium- oder Natriumhydroxid, stellt die entsprechenden Phosphate bereit. Umsetzen eines Überschusses von Fluoralkohol mit P_2O_5 und nachfolgende Neutralisation stellt ein äquimolares Gemisch von Mono(per-

fluoralkyl)phosphat und Bis(perfluoralkyl)phosphat bereit. Höhere Verhältnisse von Bis(perfluoralkyl)phosphat zu Mono(perfluoralkyl)phosphat werden durch Verwendung des Verfahrens von Hayashi und Kawakami in der US-Patentschrift 4145382 erhalten.

[0012] Die Salze der Fluoralkylphosphate werden gegenüber den entsprechenden Säuren wegen ihrer erhöhten Wasserlöslichkeit bevorzugt, wie in der US-Patentschrift 3083224 ausgeführt ist. Beispiele der Herstellungen der Fluorophosphate werden in der US-Patentschrift 3094547 gegeben.

[0013] Die Fluoracrylatpolymerkomponente der Zusammensetzung dieser Erfindung ist ein wasserlösliches wässriges Fluorpolymer, umfassend Polymere mit interpolymersierten Einheiten, abgeleitet von Monomeren in den Monomerengruppen 1 und 2 und gegebenenfalls Monomeren in den Monomerengruppen 3, 4 und 5, wie nachstehend beschrieben ist.

[0014] Die Monomerengruppe 1 umfaßt Acrylate oder Alkylacrylate, enthaltend eine anhängende Fluoralkylgruppe, oder Gemische davon. Beispiele von Monomeren der Gruppe 1 sind



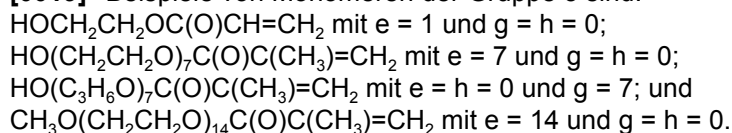
[0015] Alternativ können fluorierte oder perfluorierten Polyether, wie sie in der nachstehenden Formel 2 veranschaulicht sind, verwendet werden.

[0016] Die Monomerengruppe 2 umfaßt Acryl- und Alkylacrylsäuren oder Gemische davon.

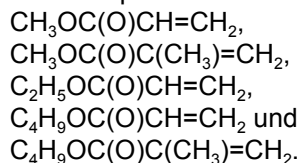
[0017] Die optionale Monomerengruppe 3 umfaßt Monomere aus der Gruppe, bestehend aus Acrylat-, Methacrylat-, Acrylamid-, Methacrylamid-, Thioacrylat-, oder Meththioacrylatverbindungen, die eine Oxyalkylen- oder Polyoxyalkylengruppe enthalten, oder Gemische davon.

[0018] Das Oxyalkylen- oder Polyoxyalkylenmonomer der Monomerengruppe 3, angegeben als R_{OA} in der nachstehenden Formel 2, ist eine Gruppe mit der Formel $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_e(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_g(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_hR_1$ wobei R_1 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen ist, e 0 bis etwa 20 ist und g und h jeweils individuell null oder eine positive ganze Zahl sind, mit der Maßgabe, daß der Wert von $(e + g + h)$ gleich oder größer als 1 ist und vorzugsweise gleich oder größer als 1 bis 20 ist, um sicherzustellen, daß das polymere Produkt wasserlöslich oder wasserdispersierbar ist. Vorzugsweise enthält R_{OA} eine Polyoxyethylenkette oder eine Polyoxyalkylenkette, bestehend aus interpolymersierten Oxyethylen- und Oxypropyleneinheiten.

[0019] Beispiele von Monomeren der Gruppe 3 sind:

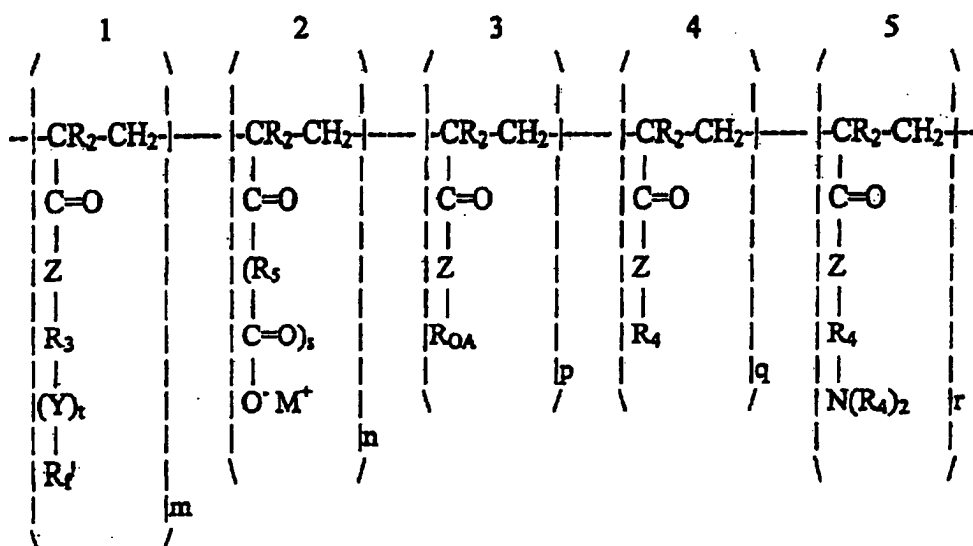


[0020] Die optionale Monomerengruppe 4 umfaßt Alkylacrylate und N-Alkylacrylamide oder ein Gemisch davon. Beispiele von Monomeren der Gruppe 4 sind:



[0021] Die optionale Monomerengruppe 5 umfaßt ein Dialkylaminoalkylacrylat, wie beispielsweise 2-Diethylaminoethylmethacrylat.

[0022] Das Fluoracrylat hat die Struktur der nachstehenden Formel 2, wobei die Zahlen 1 bis 5 im oberen Teil das vorstehend beschriebene Monomer bezeichnen. Formel 2 ist schematisch und das tatsächliche Fluoropolymer kann eine im wesentlichen statistische Verteilung der Monomeren haben oder kann eine Blockcopolymerstruktur haben



FORMEL 2

wobei:

jedes R_2 unabhängig Wasserstoff oder eine aliphatische Gruppe mit 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen ist und vorzugsweise H oder Methyl ist,

jedes R_3 unabhängig eine Alkylengruppe mit 1 bis etwa 8 Kohlenstoffatomen ist, und vorzugsweise Ethylen ist,

jedes R_4 unabhängig eine aliphatische Gruppe mit 1 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen ist und vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome ist,

jedes R_5 unabhängig eine kurzkettenige Alkylengruppe mit 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen ist, und vorzugsweise Methyl oder Ethylen ist,

R_f eine fluoralkylische Gruppe mit einer linearen oder verzweigten Perfluorkohlenstoffkette mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

ROA eine Gruppe mit der Formel $-(C_2H_4O)_e(C_3H_6O)_g(C_4H_8O)_hR_1$ ist, wobei R_1 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen ist, e 0 bis etwa 20 ist und g und h jeweils individuell null oder eine positive ganze Zahl sind, mit der Maßgabe, daß der Wert von $(e + g + h)$ gleich oder größer als 1 ist und vorzugsweise gleich oder größer als 1 bis 20 ist,

jedes Z unabhängig $-O-$, $-S-$ oder $-NH-$ ist,

$Y-N(R)SO_2-$ ist, wobei R wie vorstehend für Formel 1 beschrieben ist,

M wie vorstehend in Formel 1 definiert ist,

s und t jeweils unabhängig 0 oder 1 sind,

m , n , p , q und r jeweils ganze Zahlen sind, derart, daß m und n jeweils unabhängig mindestens 1 sind und p ,

q und r jeweils unabhängig null oder eine positive ganze Zahl sind. Vorzugsweise ist das Verhältnis von $m:n$ von 1:2 bis 1:6, ist das Verhältnis von $m:p$ 1:0,5 bis 1:0, ist das Verhältnis von $m:q$ 1:1 bis 1:0 und ist das Verhältnis von $m:r$ 1:0,1 bis 1:0.

[0023] Das Molekulargewicht des Polymers liegt zwischen 1000 und 20000. Die Polymere wurden nach Standardpolymerisationstechniken hergestellt. Die Monomere werden typischerweise in einem organischen Lösungsmittel oder in einem Gemisch von organischen Lösungsmitteln, das wenig oder kein Wasser enthält, gelöst. Die Polymerisation wird unter Verwendung von 0,5 bis 2 Gew.-% eines Standardradikalinitiators, wie beispielsweise *t*-Butylperoctoat, *t*-Amylperoxy-2-ethylhexanoat oder 2,2-Azobisisobutyronitril, initiiert. Gegebenenfalls können 0,1 bis 1 Gew.-% eines Standardkettenübertragungsmittels, wie beispielsweise Dodecylmercaptan, ebenfalls verwendet werden. Die Verwendung eines Kettenübertragungsmittels in einem Lösungsmittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Cumol, welches selbst Kettenübertragungseigenschaften bereitstellt, kann ebenfalls verwendet werden.

[0024] Das Molekulargewicht des Fluoracrylatpolymers reicht von etwa 1000 bis etwa 10000, mit einem bevorzugten Bereich von M_n zwischen etwa 1500 und 5000 und einem bevorzugten M_w zwischen etwa 2000 und etwa 7000. Die Polydispersitäten sind gewöhnlich in dem Bereich zwischen 1,1 und 2,0. Nachdem die Poly-

merisation vollständig ist, wird die saure Polymerlösung unter Verwendung einer basischen Wasserlösung neutralisiert, wobei eine Emulsion erzeugt wird. Typischerweise wird Ammoniumhydroxid verwendet. Die notwendige Menge der Base wird berechnet, indem vollständige Salzbildung aller Säurefunktionalitäten angenommen wird. Gegebenenfalls werden 0–5 Mol-% Überschuss der Base hinzugegeben, um die Umwandlung der gesamten Säure in Salz sicherzustellen. Der endgültige pH der Emulsion liegt zwischen etwa 6 und etwa 9 und liegt vorzugsweise zwischen 6 und 8. Die für die Neutralisation geeigneten Basen sind Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Ammoniumhydroxid oder Ethanolamine. Ammoniumhydroxidlösung wird bevorzugt.

[0025] Eine wässrige Lösung der Zusammensetzung dieser Erfindung wird für die Beschichtung von Substratoberflächen verwendet. Die Konzentration der wässrigen Lösung, die für die Beschichtung der Substratoberflächen verwendet wird, wird bequemerweise in Form des Gesamtfluorgehalts der wässrigen Lösung und der Fluorbeiträge zu dem Gesamtfluorgehalt, bereitgestellt durch die Fluorphosphat- und Fluoracrylatpolymerkomponenten, gemessen. Der Fluorgehalt jeder Komponente wird durch Analyse oder Berechnung, wie es zweckmäßig ist, bestimmt. Der Gesamtfluorgehalt der wässrigen Behandlungslösung beträgt typischerweise 0,2 bis etwa 1,5% und vorzugsweise 0,7–1,0% für das bevorzugte feucht-auf-feucht-Beschichtungsverfahren (nachstehend beschrieben). Wenn auch die geringeren Konzentrationen Wirtschaftlichkeit bereitstellen, wird das Niveau der Schmutzbeständigkeit, das bereitgestellt wird, verringert. Höhere Konzentrationen vergrößern die Kosten und stellen wenig oder keinen zusätzlichen Schutz bereit. Der Anteil des Fluorphosphats sollte von etwa 20 bis etwa 95% und vorzugsweise 25–85% des Fluorgehalts bereitstellen, und der restliche Fluorgehalt wird durch das Fluorpolymer bereitgestellt. Beschichtungen außerhalb dieser Bereiche stellen verminderten Schutz bereit.

[0026] Die wässrigen Fluorpolymerlösungen allein stellen einigen Schutz für das Stein- und Mauerwerksubstrat bereit, obwohl der Schutz im Vergleich zu den vorstehend beschriebenen Gemischen verringert ist. Obwohl die Fluorpolymerbeschichtung an den Stein- und Mauerwerksubstraten, die in den folgenden Beispielen verwendet werden, haftet, bleibt sie nicht an Metallen hängen, die in den Wärmeaustauschschlangen, beschrieben von Terry und McIntosh in der US-Patentschrift 4597948, verwendet werden.

[0027] Die vorliegende Erfindung umfaßt weiterhin ein Verfahren zur Verbesserung der Schmutzbeständigkeit von Substratoberflächen, das Aufbringung der vorstehend beschriebenen Zusammensetzung umfaßt. Die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung mit der vorstehend beschriebenen Konzentration und Zusammensetzung der Aufbringung, wird durch herkömmliche Mittel auf die Substratoberfläche aufgebracht, einschließlich, ohne aber darauf begrenzt zu sein, Streich-, Sprüh-, Walzen-, Raket-, Wisch- und Tauchtechniken, wobei vorzugsweise eine Zweischicht-feucht-auf-feucht-Technik verwendet wird. Die feucht-auf-feucht-Verfahrensweise umfaßt Aufbringen einer ersten Schicht, die man in das Substrat einziehen, aber nicht trocknen lässt (z.B. für etwa 10–30 Minuten), und dann Aufbringen einer zweiten Schicht. Das Substrat wird dann unter Umgebungsbedingungen in dem Bereich trocknen gelassen, oder das Trocknen kann, wenn gewünscht, durch warme Luft beschleunigt werden. Die Verfahrensweise der feucht-auf-feucht-Aufbringung stellt ein Mittel bereit, um mehr von der Schutzbeschichtung auf der Substratoberfläche zu verteilen oder aufzubauen. Techniken zur Aufbringung einer einzigen Schicht können, wenn auch nicht bevorzugt, ebenfalls verwendet werden. Bei derartigen Aufbringungen einer einzigen Schicht kann die Gesamtfluorkonzentration in der wässrigen Beschichtung bis auf das doppelte erhöht werden, wenn auch die relativen Fluorbeiträge der Fluorphosphat- und Fluorpolymerkomponenten aufrecht erhalten werden.

[0028] Die Aufbringungskonzentration wird direkt aus dem Fluorphosphat und dem Fluorpolymer oder durch Verdünnen eines Vorgemischkonzentrats hergestellt. Vorgemischkonzentrate umfassen eine konzentriertere wässrige Lösung oder Suspension des Fluorphosphats und des Fluorpolymers in dem gleichen Verhältnis, wie es vorstehend beschrieben ist. Wenn vor der Aufbringung verdünnt wird, sind der Gesamtfluorgehalt und die Beiträge des Fluorphosphats und des Fluorpolymers zu dem Gesamtfluorgehalt wie vorstehend für die Beschichtungszusammensetzung beschrieben. Derartige konzentrierte Vorgemische sind bequemer und wirtschaftlicher zu transportieren und zu lagern und werden vor der Verwendung mit Wasser zu der Aufbringungszusammensetzung verdünnt.

[0029] Die vorliegende Erfindung umfaßt weiterhin Substrate, die nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung behandelt sind. Diese Substrate umfassen poröse Materialien mit harter Oberfläche, die in Innen- und Außenbauanwendungen verwendet werden. Zu Beispielen derartiger Materialien gehören Beton, Ziegelstein, Fliese, Stein, Vergußmasse, Mörtel, Terrazzo, Gipskarton, Statuen, Holz und Leder. Die behandelten Substrate haben verbesserte Beständigkeit gegen eine Vielzahl von Verschmutzungen, einschließlich Verschmutzungen durch Lebensmittel, Öle und sauren Farbstoff.

[0030] Die Zusammensetzungen, das Verfahren und die behandelten Substrate der vorliegenden Erfindung sind bei der Bereitstellung von Beständigkeit gegenüber Verschmutzung für eine Vielfalt von harten Oberflächen, verwendet für Innen- und Außenbau sowie dekorative Zwecke, verwendbar. Substrate mit Oberflächenporosität sind besonders dem Verschmutzen unterworfen und oftmals schwierig zu schützen, ohne das Aussehen der Oberfläche zu verändern. Die vorliegende Erfindung stellt Schutz bereit, wobei die Beibehaltung des normalen Aussehens der Oberfläche gestattet wird.

TESTVERFAHREN

TESTVERFAHREN 1

BESTIMMUNG DER SCHMUTZBESTÄNDIGKEIT AUF MAUERWERK

[0031] Dieses Testverfahren beschreibt die Verfahrensweise für die Testung der Schmutzbeständigkeit von Steinbehandlungen. Quadratische Fliesen (12 Zoll, oder 30,5 cm, im Quadrat) von drei Probesubstraten, Fliesen aus Sandstein, Kalkstein und Saltillo oder „mexikanischem Ton“ wurden in Proben von 4 Zoll, oder 10,2 cm, im Quadrat geschnitten. Nach dem Schneiden wurden die Steinproben gespült, um jeden Staub oder Schmutz zu entfernen, und sorgfältig trocknen gelassen, typischerweise 3 Tage oder mehr.

[0032] Behandlungslösungen wurden hergestellt, indem die Produktkandidaten in Wasser zu der gewünschten Behandlungskonzentration verdünnt wurden. Die Oberseiten der Fliesen wurde behandelt, indem sie für 10 Sekunden in die Behandlungslösung eingetaucht wurden. Die behandelten Fliesen wurden dann über Nacht trocknen gelassen. Eintauchen wurde als Verfahren der Aufbringung gewählt, um eine gleichmäßigere Behandlung auf der Absorbensoberfläche zu erreichen, als sie typischerweise durch Streichen oder Wischen erreicht wird. Die Testergebnisse können empfindlich gegen nicht gleichmäßige Aufbringung sein.

[0033] Die folgenden Lebensmittelverschmutzungen wurden mit Abständen auf der behandelten und getrockneten Fliesenoberfläche plaziert und für 24 Stunden auf der Fliese belassen: 1) Maiskeimöl, 2) Ketchup, 3) italienisches Salatdressing, 4) Mostrich, 5) Rotwein, 6) heißer Kaffee (schwarz), und 7) Traubengelee.

[0034] Nach dem 24-Stunden-Zeitraum wurden die Lebensmittelverschmutzungen abgetupft oder leicht von der Fliesenoberfläche abgeschabt. Eine Lösung eines milden grenzflächenaktiven Mittels, wie beispielsweise eine Lösung mit 1% DAWN Geschirrspülmittelflüssigkeit (Proctor & Gamble, Cincinnati, OH) in Wasser, wird dann auf die Fliesenoberfläche aufgebracht, und eine Kratzborstenbürste wird verwendet, um die Oberfläche in 10 Zyklen vor- und rückwärts zu schrubben. Die Fliesen wurden dann mit Wasser gespült und vor der Bewertung trocknen lassen.

[0035] Die nach der Reinigung auf den Fliesenoberflächen verbliebenen Verschmutzungen wurden visuell wie folgt bewertet:

BEWERTUNGSZAHL

0
1
2
3
4

INTENSITÄT DER VERSCHMUTZUNG

Keine Verschmutzung
Sehr leichte Verschmutzung
Leichte Verschmutzung
Mäßige Verschmutzung
Schwere Verschmutzung

[0036] Die Bewertungen für jede Steinprobe (Kalkstein, Sandstein, Saltillo) wurden für jede der sieben Verschmutzungen summiert, um eine zusammengesetzte Bewertung für diesen Stein zu ergeben. So war die maximale oder schlechteste Punktzahl 7 Verschmutzungen mal der maximalen Punktzahl von 4 = 28.

[0037] Geringere Punktzahlen zeigten besseren Verschmutzungsschutz an, wobei null den besten Schutz mit keiner vorhandenen Verschmutzung anzeigte.

TESTVERFAHREN 2

TESTS ZUR HAFTUNG DER BESCHICHTUNG AUF METALLEN

[0038] Verschiedene Gemische von Fluorpolymeremulsionen und Fluorphosphatlösungen wurden unter Verwendung eines 3-mil-(0,08 mm)-Rakelmessers auf die angegebenen Metalle aufgetragen, trocknen gelassen,

kreuzgerippt und vor und nach dem Kochen in Wasser für 10 Minuten entsprechend der American Society for Testing Materials, ASTM D3359, auf Haftung getestet. Die Haftung wurde wie folgt bewertet:

BEWERTUNGSZAHL

1
2
3
4
5

HAFTUNGSINTENSITÄT

keine Beschichtung entfernt
etwa 25% der Beschichtung entfernt
etwa 50% der Beschichtung entfernt
etwa 75% der Beschichtung entfernt
die gesamte Beschichtung entfernt

BEISPIELE

[0039] Alle Polymerisationsreaktionen wurden unter einem Inertgas durchgeführt, wenn es nicht anderweitig vermerkt ist.

BEISPIEL 1

(a) HERSTELLUNG VON POLYMER P1

[0040] Ein 250-ml-Rundkolben, ausgestattet mit einem Rührer, Kühler und Thermoelement, wurde getrocknet und mit Inertgas gespült. In den Kolben wurden 31,63 g ZONYL TA-N, gemischte Perfluoralkylethylacrylate der Formel $F(CF_2CF_2)_{3-8}CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$, erhältlich von E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE; 1,22 g Butylacrylat und 4,52 g Acrylsäure, jeweils erhältlich von Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI; in 80,1 g Tetrahydrofuran, ebenfalls erhältlich von Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI, gegeben. Dieses Gemisch wurde auf 50°C erhitzt und dann wurden 0,79 g t-Butylperoctoat-Initiator, erhältlich von Elf Atochem North America, Philadelphia, PA, hinzugegeben, und die Reaktionstemperatur wurde auf 65°C erhöht, und es wurde 20 Stunden lang gerührt.

[0041] Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt des Reaktionskolbens in einen 500-ml-Kolben überführt, der mit einem Destillationskopf ausgestattet war und der 3,9 g 28 %iges Ammoniumhydroxid, erhältlich von J.

[0042] T. Baker, Phillipsburg, NJ, in 150 g destilliertem Wasser enthielt. Dieses Gemisch wurde gerührt und erhitzt, dann wurde Tetrahydrofuran abdestilliert, wobei eine trübe Emulsion zurückblieb. Zusätzliche 130 g destilliertes Wasser wurden hinzugegeben, wobei eine Emulsion erzeugt wurde, die 9,1 % Feststoffe mit 5,6 Gew. % Fluor enthielt.

(b) HERSTELLUNG DER WÄSSERIGEN BESCHICHTUNGSLÖSUNG UND AUFBRINGUNG AUF SUBSTRATE

[0043] Eine Beschichtungslösung wurde hergestellt, indem 7,0 g der wässrigen Dispersion des Fluorpolymers von Beispiel 1(a) mit 2,4 g ZONYL 9027, gemischten Salzen der Formel $[F(CF_2CF_2)_{3-8}CH_2CH_2O]_xPO[O^-NH_2(CH_2CH_2OH)_2^+]_y$, wobei $x + y = 3$ ist und $x = 1$ oder 2 ist, erhältlich von E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE, und 90,6 g deionisiertem Wasser gemischt wurden. Der Prozentgehalt Fluor von der Phosphatkomponente betrug 50%. Die Beschichtungslösung enthielt 1,5 Gew.% Feststoffe und 0,84 Gew. % Fluor. Die verdünnte Lösung wurde auf die Sandstein-, Kalkstein- und Siltlossubstrate aufgebracht, wie im Testverfahren 1 beschrieben ist, wobei herkömmliche Techniken verwendet wurden, wie beispielsweise durch Sprühen, Streichen, Eintauchen und Tränkbeschichten. Die Substratproben wurden (a) entsprechend dem Testverfahren 1 verschmutzt und getestet. Die Testergebnisse sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 angegeben.

BEISPIEL 2

[0044] Eine Beschichtungslösung wurde hergestellt, indem das Polymer von Beispiel 1(a) mit ZONYL 9027 und deionisiertem Wasser gemischt wurde, um eine Beschichtungslösung wie in Beispiel 1 herzustellen. ZONYL 9027 ist ein Fluorphosphat mit gemischten Salzen der Formel $[F(CF_2CF_2)_{3-8}CH_2CH_2O]_xPO[O^-NH_2(CH_2CH_2OH)_2^+]_y$, wobei $x + y = 3$ ist und $x = 1$ oder 2 ist, erhältlich von E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE. Der Prozentgehalt Fluor von der Phosphatkomponente betrug 75%. Die Beschichtungslösung wurde zu einer konstanten Fluorkonzentration von 0,84 Gew.-% Fluor verdünnt. Die verdünnte Lösung wurde auf Sandstein-, Kalkstein- und Siltlossubstrate aufgebracht, wie im Testverfahren 1 beschrieben ist. Die Substrate wurden entsprechend dem Testverfahren 1 verschmutzt und getestet und die Er-

gebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben.

BEISPIEL 3

(a) HERSTELLUNG VON BISPHOSPHAT Q2(b)

[0045] Ein 500-ml-Rundkolben, ausgestattet mit einem Rührer, Thermoelement, Kühler und Zugabetrichter, wurde getrocknet und mit Argon gespült. Der Kolben wurde mit 123,6 g (0,279 mol) Alkohol ZONYL BA-L, gelöst in 50 ml Toluol, gefüllt und auf 60°C erhitzt. ZONYL BA-L ist ein Gemisch von Alkoholen der Formel $F(CF_2CF_2)_{2-8}CH_2CH_2OH$, erhältlich von E. I du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE. Phosphoroxchlorid (24,3 g, 0,159 mol) wurde langsam über einen Zeitraum von 10 Minuten hinzugegeben. Die Temperatur wurde über einen Zeitraum von 1 Stunde langsam auf 115°C erhöht, während HCl freigesetzt und aus dem System herausgespült wurde. Die Temperatur wurde bei 115°C gehalten und dem Reaktionsgemisch wurden periodisch Proben entnommen und gaschromatographisch auf unumgesetzten Alkohol ZONYL BA-L analysiert. Nach 5,5 Stunden wurde das Reaktionsgemisch auf 90°C abgekühlt und 3,54 g destilliertes Wasser wurden bei gleichzeitiger HCl-Entwicklung hinzugegeben. Das Gemisch wurde für eine weitere Stunde bei 90°C gerührt, auf 75°C abgekühlt und das Toluol wurde dann unter vermindertem Druck aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert, wobei ein brauner Rückstand zurückblieb. Die Temperatur wurde auf 56°C verringert und 83,97 g 2-Propanol wurden hinzugegeben, nachfolgend eine Lösung, die 19,59 g konzentriertes Ammoniumhydroxid (28%) in 117,0 g destilliertem Wasser enthielt. Die resultierende braune Lösung wurde für zusätzliche 2 Stunden auf 65°C erhitzt und abgekühlt, wobei sich 345,2 g Produkt mit 34,63% Feststoffen ergaben. 31P-NMR-Analyse zeigte, daß die Lösung ein Gemisch von

15,7% $(F(CF_2)_nCH_2CH_2O)P(O)(O-NH_4^+)_2$,
 49,8% $(F(CF_2)_nCH_2CH_2O)_2P(O)(O-NH_4^+)$,
 12,8% $(F(CF_2)_nCH_2CH_2O)_3P=O$ enthielt. Dieses Phosphatgemisch wurde als Q2(b) bezeichnet.

(b) HERSTELLUNG EINER WÄSSERIGEN BESCHICHTUNGSLÖSUNG UND AUFBRINGUNG AUF SUBSTRATE

[0046] Das Polymer von Beispiel 1(a) wurde mit dem Bisphosphat von Abschnitt (a) dieses Beispiels und mit deionisiertem Wasser vereinigt, um eine Beschichtungslösung wie in Beispiel 2 mit dem Prozentgehalt Fluor von der Bisphosphatkomponente von 75% herzustellen. Die Beschichtungslösung wurde zu einer konstanten Fluorkonzentration von 0,84 Gew.-% Fluor verdünnt. Die verdünnte Beschichtungslösung wurde auf Sandstein-, Kalkstein- und Saltillosubstrate, beschrieben im Testverfahren 1, aufgebracht. Die Substrate wurden entsprechend dem Testverfahren 1 verschmutzt und getestet und die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben.

BEISPIELE 4–10

[0047] Die Fluoracrylatpolymeremulsionen, die in Tabelle 1 aufgeführt und als P2 und P3 bezeichnet sind, wurden entsprechend der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise hergestellt. Die Gewichtsprozent Feststoffe der endgültigen Emulsionen reichten von 9% bis 20%. Die Fluoracrylatpolymere und Fluorphosphate waren wie in Tabelle 1 definiert. Das Polymer wurde mit den Fluorphosphaten, wie sie in Tabelle 2 aufgeführt sind, vereinigt und verdünnt, um die Beschichtungslösungen herzustellen. Die in Tabelle 2 aufgeführten Beschichtungslösungen wurden wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, und in jedem Fall wurde die endgültige Beschichtungslösung, die ein Polymer und Fluorphosphat enthielt, mit deionisiertem Wasser zu einer Konzentration der endgültigen Beschichtungslösung von 0,84 Gew.-% Fluor verdünnt. Die Beschichtungslösungen wurden auf die Substrate aufgebracht und getestet, wie im Testverfahren 1 beschrieben ist. Die Ergebnisse der Testung der Schmutzbeständigkeit sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 angegeben.

BEISPIEL 11

(a) HERSTELLUNG VON BISPHOSPHAT Q2(a)

[0048] Ein 500-ml-Rundkolben, ausgestattet mit einem Rührer, Thermoelement, Kühler und Zugabetrichter, wurde getrocknet und mit Argon gespült. Der Kolben wurde mit 123,6 g (0,279 mol) ZONYL BA-L gefüllt. ZONYL BA-L ist ein Gemisch von Alkoholen der Formel $F(CF_2CF_2)_{2-8}CH_2CH_2OH$, erhältlich von E. I du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE. Der Kolben wurde auf 115°C erhitzt, und 23,0 g (0,15 mol) Phosphoroxchlorid wurden über einen Zeitraum von 10 Minuten langsam hinzugegeben. Die Temperatur wurde bei 115°C gehalten und von dem Reaktionsgemisch wurden periodisch Proben genommen und gaschromatogra-

phisch auf unumgesetzten Alkohol ZONYL BA-L analysiert. Nach 6 Stunden bei 115°C wurde das Reaktionsgemisch mit 2-Propanol (84,0 g) verdünnt und mit Ammoniumhydroxid (19,7 g, 30%) neutralisiert. Destilliertes Wasser (3,54 g) wurde hinzugegeben und die Reaktionsmasse wurde für 1 Stunde auf 45°C erhitzt. Das Produkt wurde als braune Flüssigkeit mit 35,3% Feststoffen isoliert. ³¹P-NMR-Analyse zeigte, daß die Lösung ein Gemisch von

7,4% $(\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{O}^-\text{NH}_4^+)_2$,

63,4% $(\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})(\text{O}^-\text{NH}_4^+)$,

3,1 % $(\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$

enthielt. Dieses Phosphatgemisch wurde als Q2(a) bezeichnet.

(b) HERSTELLUNG EINER WÄSSERIGEN BESCHICHTUNGSLÖSUNG UND AUFBRINGUNG AUF SUBSTRATE

[0049] Das Polymer von Beispiel 3 wurde mit dem Bisphosphat von Abschnitt (a) dieses Beispiels und mit deionisiertem Wasser vereinigt, um eine Beschichtungslösung wie in Beispiel 2 mit den Prozent Fluor von der Bisphosphatkomponente von 85% herzustellen. Die Beschichtungslösung wurde auf eine konstante Fluorkonzentration von 0,84 Gew. % Fluor verdünnt. Die verdünnte Beschichtungslösung wurde auf die Sandstein-, Kalkstein- und Sattilosubstrate, die im Testverfahren 1 beschrieben sind, aufgebracht. Die Substrate wurden entsprechend dem Testverfahren 1 verschmutzt und getestet und die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben.

BEISPIELE 12–17

[0050] Die Fluoracrylatpolymeremulsionen, die in Tabelle 1 aufgeführt und mit P3 bis P7 bezeichnet sind, wurden entsprechend der Verfahrensweise von Beispiel 2 hergestellt. Die Gewichtsprozent Feststoffe reichten von 9% bis 20%. Die Fluoracrylatpolymere und Fluoracrylatpolymere und Fluorophosphate waren wie in Tabelle 1 definiert. Das Polymer wurde mit den Fluorophosphaten, wie sie in Tabelle 2 aufgeführt sind, vereinigt und verdünnt, um die Beschichtungslösungen herzustellen. Die in Tabelle 2 aufgeführten Beschichtungslösungen wurden wie in Beispiel 1 hergestellt, und in jeder wurde die endgültige Beschichtungslösung, die ein Polymer und Fluorophosphat enthielt, mit deionisiertem Wasser zu einer Konzentration der endgültigen Beschichtungslösung von 0,84 Gew.-% Fluor verdünnt. Die Beschichtungslösungen wurden wie im Testverfahren 1 beschrieben auf das Substrat aufgebracht und getestet. Die Ergebnisse der Testung der Schmutzbeständigkeit sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 angegeben.

VERGLEICHBSBEISPIELE A–G

[0051] Die Vergleichsbeispiele A–G enthielten keine Fluorophosphate in der Beschichtungslösung. Die in Tabelle 1 aufgeführten Polymere wurden mit deionisiertem Wasser zu einer Konzentration der endgültigen Beschichtungslösung von 0,84 Gew.-% Fluor verdünnt, wobei das gesamte Fluor von dem Polymer kommt. Die Beschichtungslösungen wurden wie im Testverfahren 1 beschrieben auf die Substrate aufgebracht und getestet. Die Ergebnisse der Testung der Schmutzbeständigkeit sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 angegeben.

VERGLEICHBSBEISPIELE H–M

[0052] Die Vergleichsbeispiele H–M enthielten kein Fluoracrylatpolymer in der Beschichtungslösung. Die in Tabelle 1 beschriebenen und mit Q1–Q5 bezeichneten Fluoralkylphosphate wurden mit deionisiertem Wasser zu einer Konzentration der endgültigen Beschichtungslösung von 0,84 Gew.-% Fluor verdünnt, wobei das gesamte Fluor von dem Fluorophosphat kommt. Die Beschichtungslösungen wurden wie im Testverfahren 1 beschrieben auf die Substrate aufgebracht und getestet. Die Ergebnisse der Testung der Schmutzbeständigkeit sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 angegeben.

TABELLE 1

IDENTIFIZIERUNG DER FLUORPOLYMERE UND FLUORPHOSPHATE

Fluor-polymer	Monomierzusammensetzung	Molverhältnis der Monomeren
P1	ZONYL TA-N*/Ammoniumacrylat/Butylacrylat	35/40/6
P2	ZONYL TA-N*/Ammoniumacrylat/Butylacrylat	35/60/5
P3	ZONYL TA-N*/Ammoniumacrylat/ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H}$	37/17/46
P4	ZONYL TA-N*/Ammoniumacrylat	23/77
P5	ZONYL TM**/Ammoniumacrylat	28/72
P6	ZONYL TM**/Ammoniumacrylat/ 2-Diethylaminoethylmethacrylat	27/72/1
P7	ZONYL TM**/Ammoniumacrylat/ 2-Diethylaminoethylmethacrylat	22/74/4
Fluor-phosphat	Beschreibung	
Q1	ZONYL 9027, ein Salzgemisch der Formel $(\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_{3-8}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{PO}[\text{O}^-\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]^+_y$ mit $x+y=3$ und $x=1$ oder 2, erhalten von E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE	
Q2(a)	Bisphosphat von Beispiel 11	
Q2(b)	Bisphosphat von Beispiel 3	
Q3	Scotchban FC-807A, ein Fluoralkylphosphat, enthaltend ungefähr 85% $(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{O}^-\text{NH}_4^+$ und 15% $(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})\text{O}^-\text{NH}_4^+)_2$, mit einer Konzentration des aktiven Bestandteils von 20% , erhalten von 3M Company, St. Paul, MN.	
Q4	Lodyne P-208E, ein Fluoralkylphosphat, enthaltend $(\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{O}^-\text{NH}_4^+$ mit einer Konzentration des aktiven Bestandteils von 24%, wurde von Ciba Specialty Chemicals, Basel, Schweiz, erhalten.	
Q5	Fluowet PL-80-B enthält ein Gemisch von perfluorierten Phosphin- und Phosphonsäuren und wurde von Clariant Muttenz, Schweiz, erhalten.	

*ZONYL TA-N ist ein Gemisch von Perfluoralkylethylacrylaten der Formel $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_{3-8}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$, erhältlich von E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE

**ZONYL TM ist ein Gemisch von Perfluoralkylethylacrylaten der Formel $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_{3-8}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, erhältlich von E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE

TABELLE 2

BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNGEN* UND VERSCHMUTZUNGSBEWERTUNGEN

Bsp. #	Fluoracrylat-polymer	Fluor-phosphat	% F von Phosphat	Substrat		
				Sandstein	Kalkstein	Saltillo
Kontrolle	Keines	Keines	Keines	25	21	24
1	P1	Q1	50%	11	6	14
2	P1	Q1	75%	8	5	14
3	P1	Q2(b)	75%	26	6	8
4	P1	Q3	75%	17	10	14
5	P2	Q1	75%	3	3	18
6	P2	Q2(b)	75%	18	6	6
7	P2	Q2(b)	85%	17	5	15
8	P2	Q4	25%	28	12	13
9	P2	Q5	25%	22	15	8
10	P3	Q1	75%	9	8	3
11	P3	Q2(a)	75%	12	8	1
12	P3	Q2(a)	50%	14	14	11
13	P3	Q2(a)	25%	13	13	17
14	P4	Q1	75%	6	7	6
15	P5	Q1	25%	6	5	5
16	P6	Q1-	25%	8	7	4
17	P7	Q1	75%	10	6	17
Vergleichsbeispiele:						
A	P1	Keines	0%	22	19	24
B	P2	Keines	0%	20	18	26
C	P3	Keines	0%	16	16	21
D	P4	Keines	0%	11	8	23
E	P5	Keines	0%	14	13	18
F	P6	Keines	0%	19	11	11
G	P7	Keines	0%	18	12	17
H	Keines	Q1	100%	19	10	6
I	Keines	Q2(a)	100%	24	7	17
J	Keines	Q2(b)	100%	16	5	19
K	Keines	Q3	100%	26	12	14
L	Keines	Q4	100%	26	23	13
M	Keines	Q5	100%	28	22	19

* Die Fluoracrylatzusammensetzungen P1–P7 und die Fluorphosphatzusammensetzungen Q1–Q5 sind in Tabelle 1 angegeben.

[0053] Tabelle 2 führt die zusammengesetzten Verschmutzungsbewertungen für jede Behandlungslösung auf jedem Probesubstrat (Sandstein, Kalkstein und Saltillo) auf. Alle verwendeten Behandlungslösungen enthielten die gleiche Gesamtkonzentration von Fluor in der Lösung, so können die Verschmutzungsergebnisse für die Fluoracrylat/Fluorphosphat-Gemische mit den Ergebnissen für die Fluoracrylate allein (Vergleichsbeispiel A–G) und für die Fluorphosphate allein (Vergleichsbeispiele H–M) verglichen werden. Geringere Punktzahlen stellen bessere Schmutzbeständigkeit dar. Jede Punktzahl stellt die Summe von Punktzahlen für die sieben Verschmutzungen dar, die im Testverfahren 1 beschrieben sind.

[0054] Tabelle 3 führt die Ergebnisse des Vergleichs von jedem Fluoracrylat/Fluorphosphat-Gemisch in 5 den Beispielen 1–17 mit der Komponente Fluoracrylat von den Vergleichsbeispielen A–G und Fluorphosphat von den Vergleichsbeispielen H–M auf. Tabelle 3 zeigt für jedes Substrat die Quantität:

(Die Bewertung für die Fliese, behandelt mit dem Vergleichsbeispiel, MINUS die Bewertung für die Fliese, behandelt mit der Beispielfliesenbewertung.)

[0055] Ähnlich wird jedes Fluoracrylat/Fluorphosphat-Gemisch in den Beispielen 1–17 mit der Kontrolle 10 (unbehandeltes Substrat) verglichen, und die letzten drei Spalten der Tabelle 3 zeigen die Quantität:

(Die Bewertung für die unbehandelte oder Kontrollfliese MINUS die Bewertung für die Fliese, behandelt mit der Beispielfliesenbewertung.)

[0056] Die Berechnung verwendet die Summe der Punktzahlen für die sieben Verschmutzungen, wie sie in Tabelle 2 angegeben sind und wie sie im Testverfahren 1 beschrieben sind. So zeigt der erste Eintrag (in Zeile 1, 15 Spalte 3) Beispiel 1 versus Vergleichsbeispiel A. Unter Verwendung der Werte aus Tabelle 2 ist die Berechnung:

$[22 \text{ (Bewertung für A auf Sandstein)} - 11 \text{ (Bewertung für Beispiel 1 auf Sandstein)}] = 11$

TABELLE 3

VERGLEICHE VON VERSCHMUTZUNGSBEWERTUNGEN

Bsp. #	Beispiel vs. Vergleichsbeispiele A–G				Beispiel vs. Vergleichsbeispiele A–G				Beispiel vs. un- behandelter Stein oder Fliese (Kontrolle)		
	vs. Vergl.- Bsp. #	Substrat			vs. Vergl.- Bsp. #	Substrat			Substrat		
		Sand- stein	Kalk- stein	Sal- tillo		Sand- stein	Kalk- stein	Sal- tillo	Sand- stein	Kalk- stein	Sal- tillo
1	A	11	13	10	H	8	4	*	14	15	10
2	A	14	14	10	H	11	5	*	17	16	10
3	A	*	13	16	J	*	*	11	*	15	16
4	A	5	9	10	K	9	2	*	8	11	10
5	B	17	15	8	H	16	7	*	22	18	6
6	B	2	12	20	J	*	*	13	7	15	18
7	B	3	13	11	J	*	*	4	8	16	9
8	B	*	6	13	L	*	11	*	*	9	11
9	B	*	3	18	M	6	7	11	3	6	16
10	C	7	8	18	H	10	2	3	16	13	21
11	C	4	8	20	I	12	*	16	13	13	23
12	C	2	2	10	I	10	*	6	11	7	13
13	C	3	3	4	H	11	*	*	12	8	7
14	D	5	1	17	H	13	3	*	19	14	18
15	E	8	8	13	H	13	5	1	19	16	19
16	F	11	4	7	H	11	3	2	17	14	20
17	G	8	6	*	H	9	4	*	15	15	7

* keine sichtbare Verbesserung

[0057] TABELLE 3 zeigt, daß die Fluoracrylat/Fluorphosphat-Gemische in den Beispielen 1–17 gewöhnlich bessere Schmutzbeständigkeit (d.h. niedrigere Verschmutzungsbewertungen) zeigten als die Fluorpolymere, die allein verwendet wurden (Vergleichsbeispiele A–G, Spalten 2–5), die Fluorphosphate, die allein verwendet wurden (Vergleichsbeispiele H–M, Spalten 6–9), oder Kontrolltests auf unbehandelten Substraten (Spalten 10–12). Zum Beispiel hatte das Gemisch von Fluoracrylat P1 und Fluorphosphat Q1 in Beispiel 1 bessere Schmutzbeständigkeit (niedrigere Verschmutzungsbewertungen) auf allen drei Substraten als P1, das allein verwendet wurde (Vergleichsbeispiel A), und bessere Schmutzbeständigkeit auf zwei der drei Substrate als

Q1, das allein verwendet wurde (Vergleichsbeispiel H). Die Werte zeigten auch, daß die Schmutzbeständigkeit, die auf einem beliebigen gegebenen Substrat erreicht wurde, stark durch die Wahl von Fluoracrylat und Fluorosphosphat sowie das Mischungsverhältnis dieser beiden Komponenten beeinflusst wurde.

BEISPIEL 18

[0058] Die in Tabelle 1 aufgeführten und mit P1, P3, P5 und P6 bezeichneten Fluoracrylatpolymeremulsionen wurden entsprechend dem Testverfahren 2 getestet. Das Fluorpolymer P5 wurde mit einer Konzentration von 15% Feststoffen in Wasser verwendet, die Fluorpolymere P1 und P3 wurden mit 18% bzw. 9% Feststoffen verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

TABELLE 4

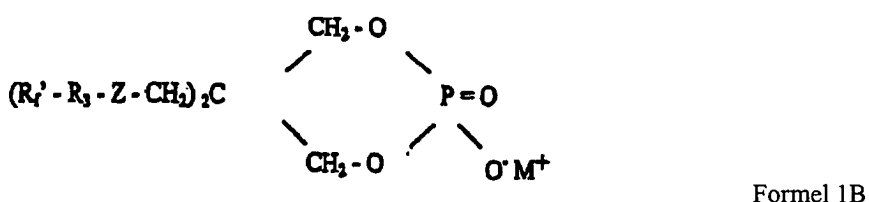
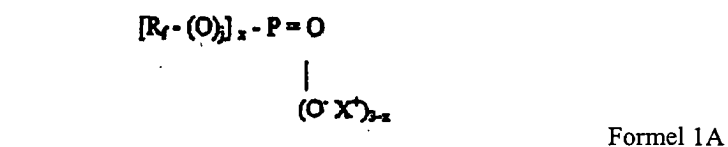
ERGEBNISSE DER HAFTFESTIGKEITSTESTUNG

Beschichtung/Behandlung	Metallsubstrat		
	Aluminium	Kupfer	Edelstahl
P1 vor dem Kochen	4	1-2	1-2
P1 nach dem Kochen	4	4	4
P3 vor dem Kochen	4	1-2	1-2
P5 vor dem Kochen	2-3	1-2	1-2
P5 nach dem Kochen	5	2-3	5
P6 vor dem Kochen	2-3	1-2	1-2
P6 nach dem Kochen	5	2-3	5
Gemisch von 85% P1 + 15% Phosphat Q2(b) nach dem Kochen	4	4	4
Gemisch von 85% P1 + 15% Phosphat Q2(b) vor dem Kochen	1-2	1-2	1-2

[0059] Die Ergebnisse in Tabelle 4 zeigten in allen Fällen, daß zumindest einiges von dem Polymer vor dem Kochen entfernt wurde. Nach dem Kochen unter den Bedingungen von ASTM D3359 wurden mindestens 75% der Beschichtung mit Kleband entfernt, was anzeigt, daß das Polymer und Gemische von dem Polymer und Phosphat nicht auf den getesteten Metallen hafteten.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, umfassend ein Gemisch eines Fluoralkylphosphats und eines Fluoracrylatpolymers, wobei das Fluoralkylphosphat die Formel 1A oder 1B hat



wobei:

R_f ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus

$F(CF_2CF_2)_d(CH_2)_a-$,

$F(CF_2CF_2)_aCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_b-$,

$F(CF_2CF_2)_d-$,

$F(CF_2CF_2)_dCH=CH(CH_2)_c-$ und

$C_8F_{17}SO_2N(R)CH_2CH_2-$,

R_f eine fluoraliphatische Gruppe mit einer linearen oder verzweigten Perfluorkohlenstoffkette mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

x von 1 bis 2 ist,

j 1 oder 0 oder ein Gemisch davon ist,

d 1 bis 8 oder ein Gemisch davon ist,

X Wasserstoff oder M ist,

M ein Ammoniumion, ein Alkalimetallion oder ein Alkanolammoniumion ist,

R_3 eine Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist,

Z -O-, -S- oder -NH- ist,

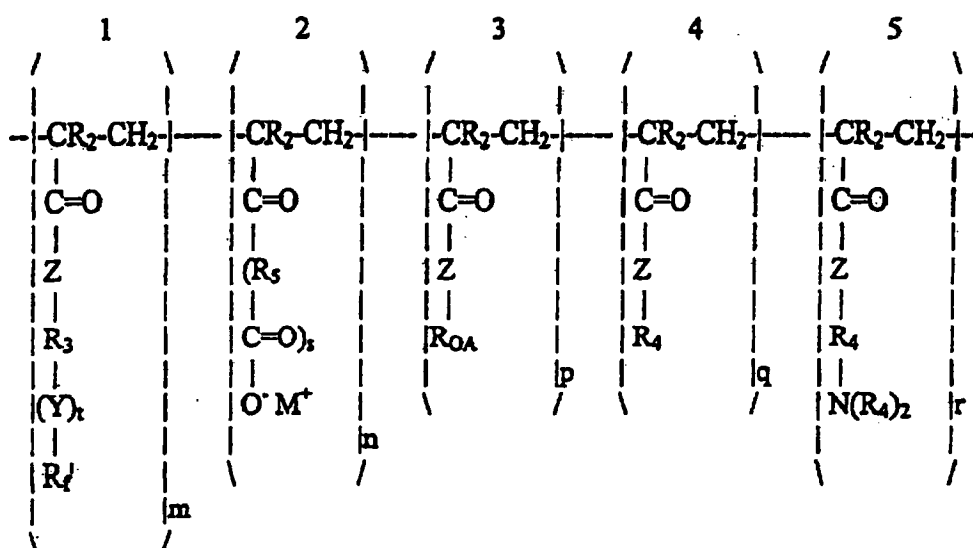
a von 2 bis 10 ist,

b von 3 bis 20 ist,

c von 2 bis 20 ist und

R H oder eine aliphatische Gruppe, enthaltend 1 bis 4 Kohlenstoffatome, ist;

und das Fluoracrylatpolymer die fünf Wiederholungseinheiten 1 bis 5, wie gezeigt in Formel 2, hat, wobei die Wiederholungseinheiten in statistischer Verteilung vorkommen,



Formel 2

wobei:

jedes R_2 unabhängig Wasserstoff oder eine aliphatische Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist,

jedes R_3 unabhängig eine Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist,

jedes R_4 unabhängig eine aliphatische Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

jedes R_5 unabhängig eine kurzketige Alkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, R_f eine fluoraliphatische Gruppe mit einer linearen oder verzweigten Perfluorkohlenstoffkette mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

ROA eine Gruppe mit der Formel $-(C_2H_4O)_e(C_3H_6O)_g(C_4H_8O)_hR_1$ ist, wobei R_1 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, e 0 bis 20 ist und g und h jeweils individuell null oder eine positive ganze Zahl sind, mit der Maßgabe, daß der Wert von (e + g + h) gleich oder größer als 1 ist,

jedes Z unabhängig -O-, -S- oder -NH- ist,

Y -N(R)SO₂- ist, wobei R H oder eine aliphatische Gruppe, enthaltend 1 bis 4 Kohlenstoffatome, ist,

M ein Ammoniumion, ein Alkalimetallion oder ein Alkanolammoniumion ist,

s und t jeweils unabhängig 0 oder 1 sind und

m, n, p, q und r jeweils ganze Zahlen sind, derart, daß m und n jeweils unabhängig mindestens 1 sind und p, q und r jeweils unabhängig null oder eine positive ganze Zahl sind.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Fluoralkylphosphat der Formel 1A ein Gemisch von 15 bis 80 Mol-% Mono(perfluoralkylethyl)phosphat und 20 bis 85 Mol-% Bis(perfluoralkylethyl)phosphat ist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Fluoralkylphosphat eine R_f -Gruppe mit der Formel $F(CF_2CF_2)_d(CH_2)_a$ enthält.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Verhältnis von m:n von 1:2 bis 1:6 ist, das Verhältnis von m:p von 1:0,5 bis 1:0 ist, das Verhältnis von m:q von 1:1 bis 1:0 ist und das Verhältnis von m:r 1:0,1 bis 1:0

ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei für das Fluoracrylatpolymer p, q, r, s und t jeweils 0 sind und Z O ist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei für das Fluoracrylatpolymer p, q, s und t jeweils 0 sind und Z O ist.

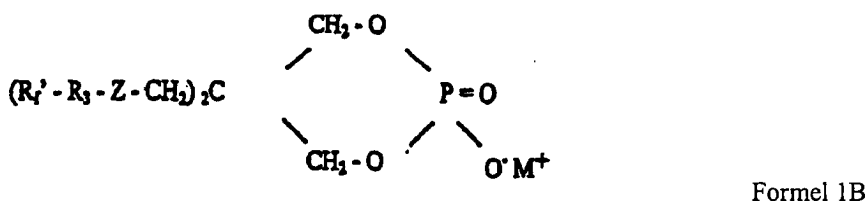
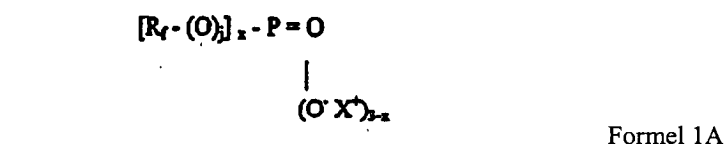
7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei für das Fluoracrylatpolymer q, r, s und t jeweils 0 sind und Z O ist.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei für das Fluoracrylatpolymer p, r, s und t jeweils 0 sind und Z O ist.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei in wässriger Lösung der Gesamtfluorgehalt 0,2 bis 1,5 Gew. % der Lösung beträgt.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, wobei das Fluoralkylphosphat von 20 Gew. % bis 95 Gew.% des Gesamtfluorgehalts bereitstellt.

11. Verfahren zur Verbesserung der Schmutzbeständigkeit von Substratoberflächen, umfassend die Aufbringung einer Zusammensetzung, umfassend ein Gemisch eines Fluoralkylphosphats und eines Fluoracrylatpolymers, wobei das Fluoralkylphosphat die Formel 1A oder 1B hat



wobei:

R_f ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus

$F(CF_2CF_2)_d(CH_2)_a-$,

$F(CF_2CF_2)_dCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_b-$,

$F(CF_2CF_2)_d-$,

$F(CF_2CF_2)_dCH=CH(CH_2)_c-$ und

$C_8F_{17}SO_2N(R)CH_2CH_2-$,

R_f' eine fluoraliphatische Gruppe mit einer linearen oder verzweigten Perfluorkohlenstoffkette mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

x von 1 bis 2 ist,

j 1 oder 0 oder ein Gemisch davon ist,

d 1 bis 8 oder ein Gemisch davon ist,

X Wasserstoff oder M ist,

M ein Ammoniumion, ein Alkalimetallion oder ein Alkanolammoniumion ist,

R_3 eine Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist,

Z -O-, -S- oder -NH- ist,

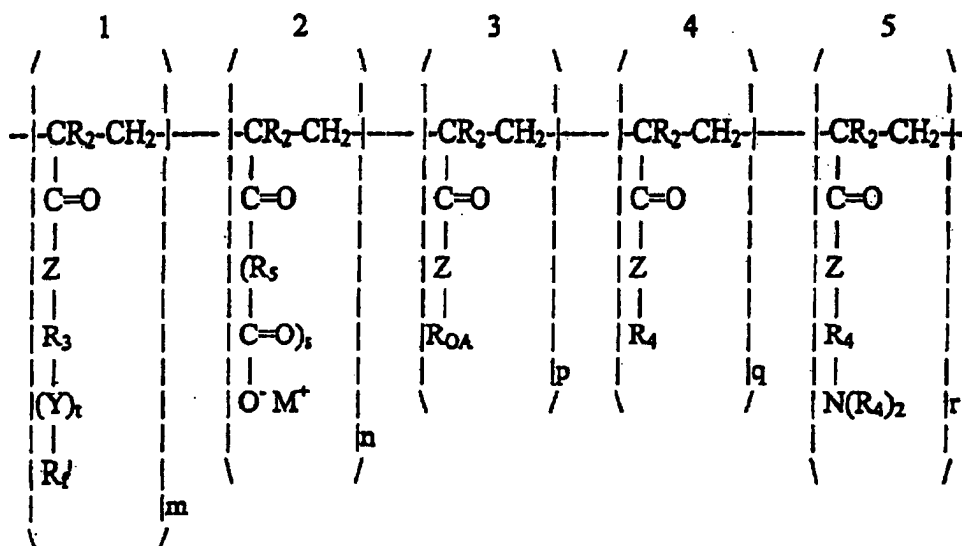
a von 2 bis 10 ist,

b von 3 bis 20 ist,

c von 2 bis 20 ist und

R H oder eine aliphatische Gruppe, enthaltend 1 bis 4 Kohlenstoffatome, ist;

und das Fluoracrylatpolymer die fünf Wiederholungseinheiten 1 bis 5, wie in Formel 2 gezeigt, hat, wobei die Wiederholungseinheiten in statistischer Verteilung vorkommen,



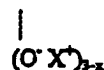
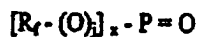
Formel 2

wobei:

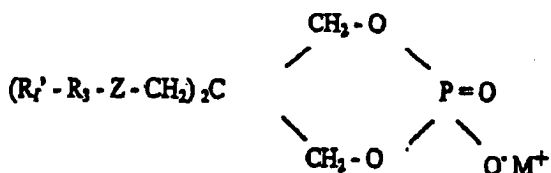
jedes R_2 unabhängig Wasserstoff oder eine aliphatische Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist,
jedes R_3 unabhängig eine Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist,
jedes R_4 unabhängig eine aliphatische Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,
jedes R_5 unabhängig eine kurzkettige Alkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, R_f eine fluoralkylphosphatische Gruppe mit einer linearen oder verzweigten Perfluorkohlenstoffkette mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,
 R_{OA} eine Gruppe mit der Formel $-(C_2H_4O)_e(C_3H_6O)_g(C_4H_8O)_hR_1$ ist, wobei R_1 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, e 0 bis 20 ist und g und h jeweils individuell null oder eine positive ganze Zahl sind, mit der Maßgabe, daß der Wert von $(e + g + h)$ gleich oder größer als 1 ist,
jedes Z unabhängig $-O-$, $-S-$ oder $-NH-$ ist,
 $Y-N(R)SO_2-$ ist, wobei R H oder eine aliphatische Gruppe, enthaltend 1 bis 4 Kohlenstoffatome, ist,
 M ein Ammoniumion, ein Alkalimetallion oder ein Alkanolammoniumion ist,
 s und t jeweils unabhängig 0 oder 1 sind und
 m , n , p , q und r jeweils ganze Zahlen sind, derart, daß m und n jeweils unabhängig mindestens 1 sind und p , q und r jeweils unabhängig null oder eine positive ganze Zahl sind.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Substratoberflächen aus der Gruppe, bestehend aus porösem Beton, Ziegelstein, Fliese, Stein, Vergußmasse, Mörtel, Terrazzo, Gipskarton, Statuen, Denkmälern, Holz und Leder, ausgewählt sind.

13. Substrat mit einer Oberfläche, auf welche eine Zusammensetzung, umfassend ein Gemisch eines Fluoralkylphosphats und eines Fluoracrylatpolymers, aufgebracht worden ist, wobei das Fluoralkylphosphat die Formel 1A oder 1B hat



Formel 1A



Formel 1B

wobei:

R_f ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus
 $F(CF_2CF_2)_d(CH_2)_a-$,
 $F(CF_2CF_2)_dCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_b-$,
 $F(CF_2CF_2)_d-$,

$$\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_d\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_c\text{- und}$$
$$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2-$$

R₁ eine fluoraliphatische Gruppe mit einer linearen oder verzweigten Perfluorkohlenstoffkette mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

x von 1 bis 2 ist,

j 1 oder 0 oder ein Gemisch davon ist.

d 1 bis 8 oder ein Gemisch davon ist.

X Wasserstoff oder M ist,

M ein Ammoniumion, ein Alkalimetallion oder ein Alkanolammoniumion ist.

R₃ eine Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist,

Z -O-, -S- oder -NH- ist,

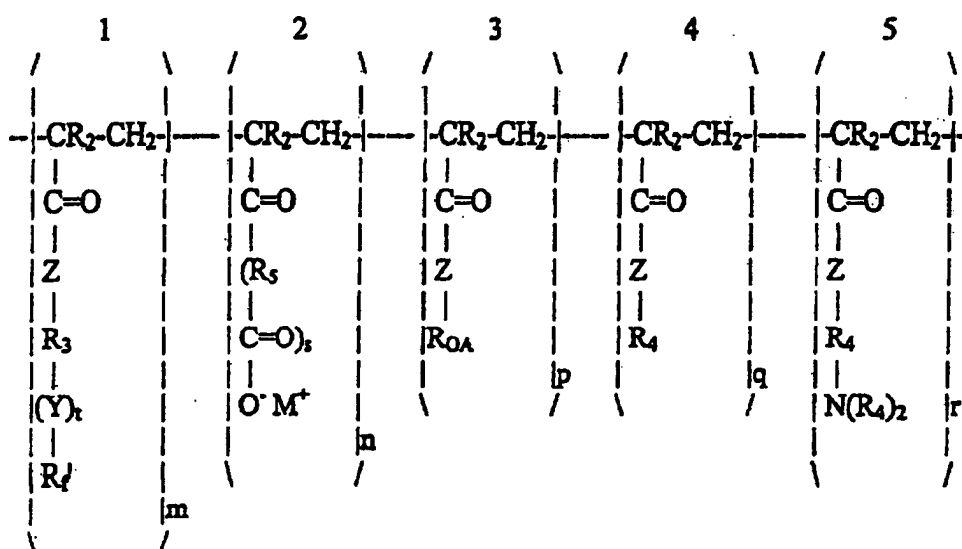
a von 2 bis 10 ist,

b von 3 bis 20 ist,

c von 2 bis 20 ist und

R H oder eine aliphatische Gruppe, enthaltend 1 bis 4 Kohlenstoffatome, ist;

und das ungesättigte aliphatische Gruppe, bestehend aus der Fluoracrylatgruppe, ist, und das Fluoracrylatpolymer die fünf Wiederholungseinheiten 1 bis 5, wie gezeigt in Formel 2, hat, wobei die Wiederholungseinheiten in statistischer Verteilung vorkommen.



Formel 2

wobei:

jedes R₂ unabhängig Wasserstoff oder eine aliphatische Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist,

jedes R_2 unabhängig eine Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist,

jedes R_4 unabhängig eine aliphatische Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

jedes R_5 unabhängig eine kurzketige Alkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, R_1' eine fluoralkylische Gruppe mit einer linearen oder verzweigten Perfluorkohlenstoffkette mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen ist.

R_{OA} eine Gruppe mit der Formel $-(C_2H_4O)_e(C_3H_6O)_g(C_4H_8O)_hR_1$ ist, wobei R_1 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, e 0 bis 20 ist und g und h jeweils individuell null oder eine positive ganze Zahl sind, mit der Maßgabe, daß der Wert von $(e + g + h)$ gleich oder größer als 1 ist,

jedes Z unabhängig -O-, -S- oder -NH- ist,

Y -N(R)SO₂- ist, wobei R H oder eine aliphatische Gruppe, enthaltend 1 bis 4 Kohlenstoffatome, ist,

M ein Ammoniumion, ein Alkalimetallion oder ein Alkanolammoniumion ist,

s und t jeweils unabhängig 0 oder 1 sind und

m, n, p, q und r jeweils ganze Zahlen sind, derart, daß m und n jeweils unabhängig mindestens 1 sind und p, q und r jeweils unabhängig null oder eine positive ganze Zahl sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen