

UŽITNÝ VZOR

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2009 - 20937**
(22) Přihlášeno: **04.03.2009**
(47) Zapsáno: **05.05.2009**

(11) Číslo dokumentu:

19598

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

C09C 1/36 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)

(73) Majitel:

České technologické centrum pro anorganické pigmenty, a. s., Přerov, CZ
Precheza a.s., Přerov, CZ

(72) Původce:

Špaňhel Lubomír, Waldbüttelbrunn 97297, DE
Surýnek Martin, Tlumačov, CZ
Mlčoch Antonín, Olomouc, CZ
Šimeček Karel, Přerov, CZ

(74) Zástupce:

HALAXOVÁ & HALAXOVÁ, TETRAPAT, RNDr. Zdeňka Halaxová, Dukelská
891/4, Olomouc, 77200

(54) Název užitého vzoru:

**Práškový pigment pro vodou ředitelné nátěrové hmoty na bázi titanové
běloby se zvýšenou dispergovatelností**

CZ 19598 U1

Práškový pigment pro vodou ředitelné nátěrové hmoty na bázi titanové běloby se zvýšenou dispergovatelností

Oblast techniky

5 Technické řešení se týká práškového pigmentu pro vodou ředitelné nátěrové hmoty na bázi titanové běloby TiO_2 (dále jen titanová běloba) se zvýšenou dispergovatelností vlivem zvýšené hydrofilizace povrchu práškových částic.

Oblast techniky

10 V průmyslu nátěrových hmot v posledních letech převažuje tendence k výrobě vodou ředitelných nátěrových hmot, zejména z ekologických důvodů. K tomu účelu je nutné vytvořit pigmenty, které mají vysoký stupeň dispergovatelnosti v pojivu. Titanová běloba v krystalických modifikacích anatasu a rutilu má průměrnou velikost nejmenších dosažitelných částic nad 20 nm a je běžně využívána v mnoha průmyslových aplikacích. Dispergovatelnost látky v pojivu úzce souvisí s její smáčivostí, hydrofilitou povrchové vrstvy částic. Superhydrofilní povrch, charakterizovaný téměř nulovým úhlem smáčení vůči vodě, je využíván například pro vytvoření tenkých nanostrukturovaných vrstev TiO_2 na sklech k dosažení samočisticí schopnosti povrchu. Superhydrofilita je indukovaná UV zářením a je principiálně generovaná vakancí povrchového kyslíku, který může být saturován OH skupinami prostřednictvím molekulární nebo disociativní adsorbce atmosférické vody. Bez UV záření však efektu není dosaženo.

20 Rovněž je známo využití vrstvy nanočástic TiO_2 na povrchu anorganického pigmentu, ovšem využití samočisticí schopnosti vlivem superhydrofility je opět závislé na UV nebo viditelné části světelného záření, jde tedy opět pouze o fotokatalyticky aktivní pigment.

Byla rovněž publikována možnost přípravy sol-gelových vrstev na bázi systému nanočástic SiO_2 - TiO_2 , které vykazují přirozenou superhydrofilitu bez nutnosti ozáření UV světlem, ovšem stabilita takové vrstvy byla bez regenerace UV zářením pouze několik týdnů.

25 Ke zlepšení dispergovatelnosti anorganických pigmentů se používá úprava pomletého pigmentu vhodnou organickou sloučeninou, ovšem použití organických látek nedosahuje dostatečný efekt a je nevýhodné z hlediska ekologického.

30 Aplikace přirozené superhydrofility u práškových pigmentů nebyla dosud realizována, přestože je velmi žádoucí z hlediska dosažení vysokého stupně dispergovatelnosti pigmentu v pojivu, eventuálně podpoření samočisticí schopnosti aplikované vrstvy nátěru.

Úkolem technického řešení je vytvořit vhodnou alternativu známým metodám zvyšování hydrofility, ovšem využitelnou pro vodou ředitelné nátěrové hmoty, při současném odstranění alespoň některých nevýhod známých řešení.

Podstata technického řešení

35 Uvedený úkol řeší pigment pro vodou ředitelné nátěrové hmoty na bázi titanové běloby se zvýšenou dispergovatelností vlivem zvýšené hydrofilizace povrchu práškových částic, jehož podstata podle technického řešení spočívá v tom, že částice jsou pokryty nanoheterostrukturnou vrstvou nanoheterosolu ze skupiny $\text{Zn}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{Ti}_z\text{O}_m\text{R}_n$, $\text{Zn}_y\text{Si}_z\text{O}_m\text{R}_n$ a $\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{O}_z\text{R}_m$.

40 Výhodou a vyšším účinkem pigmentu podle technického řešení je dosažení vysokého stupně smáčivosti částic za běžných podmínek, čímž se zlepší dispergovatelnost práškových pigmentů na bázi titanové běloby ve výrobě vodorozpustných nátěrových nebo fasádních hmot. Dalším účinkem je zlepšení samočisticích schopností nátěrů a fasád.

Příklady provedení technického řešení

Příklady provedení pigmentů budou v následujícím popsány včetně stručně uvedeného způsobu výroby, včetně způsobu výroby nanoheterosolu, přestože způsob výroby není předmětem ochrany. Je však nutný pro demonstraci proveditelnosti technického řešení.

- 5 V první fázi je nutné připravit nanoheterosol, kterým se následně modifikuje prášková titanová běloba.

a) Příprava nanoheterosolů $Zn_xTi_yO_z$ a $Si_xZn_yTi_zO_mR_n$

Ve skleněné baňce se nejdříve připraví alkoholický roztok (methanol, ethanol nebo propanol) obsahující prekurzor titanu $TiOCl_2$, $TiOSO_4$ nebo $Ti(OR)_4$ (molární koncentrace od 0,01 M do 10
3 M) ve kterém se posléze rozpouští sůl zinku (octan, chlorid, síran nebo dusičnan) v rozmezí teplot od 10 °C do 150 °C po dobu od 5 minut do 20 hodin. Atomový poměr $Ti/Zn = 0,5$ až 2. Přitom dochází ke kondenzaci heterosolů. Rovněž lze výše popsanou kondenzaci heterosolů provést za přítomnosti organosilanů typu $Si(OR)_4$ a $X(CH_2)_3Si(OR)_3$ (X: epoxid, amin, chlorid, anhydrid; OR: metoxid, etoxid, propoxid). Takto připravené heterosoly, které jsou po ochlazení
15 homogenní a opticky transparentní, jsou dodatečně zbaveny prachu a jiných nečistot mikrofiltrací.

b) Příprava nanoheterosolů $Zn_ySi_zO_mR_n$ a $Ti_xSi_yO_zR_m$

Ve skleněné baňce se nejdříve připraví alkoholický roztok (methanol, ethanol nebo propanol) obsahující 0,01-3M organosilanového prekurzoru typu $Si(OR)_4$ nebo $X(CH_2)_3Si(OR)_3$ (X: epoxid, amin, chlorid, anhydrid; OR: metoxid, etoxid, propoxid). Do tohoto roztoku se přidává kapalný roztok $TiOCl_2$, $TiOSO_4$ nebo $Ti(OR)_4$ (molární koncentrace od 0,01 M do 3 M) v rozmezí teplot od 0 °C do 150 °C po dobu od 5 minut do 20 hodin, přičemž dochází ke kondenzaci heterostruktur. Atomový poměr $Ti/Si = 0,1$ až 50. Rovněž lze přidávat do roztoku organosilanů sůl zinku (octan, chlorid, síran nebo dusičnan). Atomový poměr $Si/Zn = 0,5$ až 20. Takto připravené
25 heterosoly, které jsou po ochlazení homogenní a opticky transparentní, jsou dodatečně zbaveny prachu a jiných nečistot mikrofiltrací.

c) Modifikace práškové titanové běloby výše uvedenými heterosoly

Ve skleněné baňce se připraví výše zmíněný alkoholický heterosol, do kterého se přisypává práškový pigment TiO_2 . Takto připravená suspenze se homogenizuje mícháním (případně v ultrazvukové lázni) a následovně odpařuje při teplotě bodu varu rozpouštědla od 60 °C do 120 °C (případně za sníženého tlaku). Vzniklý modifikovaný prášek se homogenizuje mletím nebo třením.

d) Kontrolované spékání

Proces kontrolovaného spékání je posledním krokem, probíhá v konvekční peci ve vzdušné atmosféře po dobu od 2 do 20 hodin při různě nastavených rychlostech ohřevu. Po skončení spékání jsou získané práškové formulace uchovány v uzavřených nádobách.

Následně je uvedeno několik konkrétních příkladů provedení, včetně příkladu vytvoření nanoheterosolu.

Příklad 1

Vytvoření nanoheterosolu:

40 Ve 100ml bance bylo do 20ml ethanolu o koncentraci $\geq 99,8\%$ za stálého míchání postupně přidáno 10 ml titan tetrabutoxidu $Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4 \geq 97\%$ (dále TBT) a 3,86 g dihydrátu zink acetátu $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O \geq 99\%$ (dále ZAH). V magneticky míchaném topném hnězdě byla takto připravená zakalená suspenze refluxována. Po několika minutách došlo ke zreagování ZAH s TBT a systém se vyčeřil a vzápětí došlo k opětovnému zakalení. Po 6 hodinách refluxování se
45 stal sol transparentním a byl dále refluxován. Po 19 až 20 hodinách refluxování zůstal sol transparentním i po ochlazení na laboratorní teplotu. Takto připravený sol byl přefiltrován teflonovým

filtrem s póry 200 nm. Filtrace byla prováděna z důvodu odstranění prachu a větších struktur, které mohou působit jako agregační zárodky při skladování.

Příklad 2

Při modifikaci bylo do odměrné baňky nalito 50 ml EtOH, přidáno 6 ml heterosolu připraveného podle příkladu 1 a za stálého míchání bylo nasypáno 5 g práškového pigmentu titanové běloby TiO_2 . Takto připravený vzorek byl ponechán 5 minut v ultrazvukové lázni a stále míchán. Homogenizovaná suspenze TiO_2 byla odpařena do prášku na rotační odparce. Teplota lázně na rotační odparce byla nastavena na 80 °C, rychlost otáčení byla nastavena ~7 ot./min. Podtlak v rotační odparce byl udržován tak, aby byla zajištěna maximální rychlost odpařování. Jakmile bylo dosaženo 50 mPa, byl nastaven podtlak na 30 mPa a ponecháno odpařování na této hodnotě podtlaku 3h. Vzorek byl po třech hodinách přesypán do třecí misky, kde byl po dobu 5 minut homogenizován.

Příklad 3

500 ml absolutního etanolu se smísí se 125 g TiO_2 a disperguje v ultrazvukové lázni po dobu 20 minut. Do směsi se přidá 200 ml nanoheterosolu připraveného podle příkladu 1 a disperguje dalších 20 minut ultrazvukem. Směs se poté převede do baňky a odpaří do sucha ve vakuové odparce. Výsledný produkt se kalcinuje na teplotu 350 °C, a to tak, že náhřev bude s náběhovou rampou 2 hodiny na požadovanou teplotu a 2 hodiny setrvání na požadované teplotě. Získaný produkt se semele na mlýnku po dobu 10 minut/300 otáček.

Příklad 4

500 ml absolutního etanolu se smísí se 125 g TiO_2 a disperguje v ultrazvukové lázni po dobu 20 minut. Do směsi se přidá 200 ml nanoheterosolu připraveného podle příkladu 1 a disperguje dalších 20 minut ultrazvukem. Následuje úprava pH roztokem hydroxidu sodného v metanolu na hodnoty mezi 5 až 7, filtrace na Büchnerově nálevce a promytí etanolem. Výsledný produkt se kalcinuje na teplotu 350 °C, a to tak, že náhřev na potřebnou teplotu bude 2 hodiny a 2 hodiny ponechání na teplotě 350 °C. Získaný produkt se semele na mlýnku po dobu 10 minut/300 otáček.

Průmyslová využitelnost

Pigment podle technického řešení lze průmyslově vyrábět a využívat zejména jako základní složku pro nátěrové nebo fasádní hmoty.

N Á R O K Y N A O C H R A N U

1. Pigment pro vodou ředitelné nátěrové hmoty na bázi titanové běloby se zvýšenou dispergovatelností vlivem zvýšené hydrofilizace povrchu práškových částic, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že částice jsou pokryty nanoheterostrukturomanou vrstvou nanoheterosolu ze skupiny $\text{Zn}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{Ti}_z\text{O}_m\text{R}_n$, $\text{Zn}_y\text{Si}_z\text{O}_m\text{R}_n$ a $\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{O}_z\text{R}_m$.

Konec dokumentu
