

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2010-867

(13) Druh dokumentu: **A3**

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **25.11.2010**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **29.02.2012**
(Věstník č. 9/2012)

(51) Int. Cl.:

<i>C08K 5/3475</i>	(2006.01)
<i>C09D 133/04</i>	(2006.01)
<i>C09D 133/02</i>	(2006.01)
<i>C08K 5/07</i>	(2006.01)
<i>C08K 5/32</i>	(2006.01)
<i>C09J 133/04</i>	(2006.01)
<i>C09J 133/02</i>	(2006.01)
<i>C09D 5/32</i>	(2006.01)
<i>C09J 7/00</i>	(2006.01)
<i>C09K 15/30</i>	(2006.01)

(71) Přihlašovatel:

Centrum organické chemie s.r.o., Rybitví, CZ

(72) Původce:

Kubáč Lubomír Ing., Rybitví, CZ
Kotlík Petr Doc. Ing. CSc., Slaný, CZ
Horálek Jiří Ing. CSc., Pardubice, CZ
Akrman Jiří Ing. CSc., Lázně Bohdaneč, CZ
Doubřavová Kateřina Ing. Ph.D., Praha 6, CZ
Bayer Karol Ing., Malacky, SK
Honců Petr Ing., Pardubice, CZ

(74) Zástupce:

PatentCentrum Sedlák & Partners s.r.o., Husova 5, České
Budějovice, 37001

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Fotoprotektivní filmotvorná kompozice,
zejména pro ochranu a restaurování
památek, a její použití**

(57) Anotace:

Filmotvorná polymerní kompozice zahrnující polymerní matici s chemicky zabudovaným UV filtrem (UV absorbérem) benzotriazolového typu, jejíž podstata spočívá v tom, že matrice sestává z alespoň jednoho polymeru na bázi esterů α - β - nenasycených kyselin a těchto kyselin samotných, přičemž kompozice dále obsahuje jako aditiva další UV absorbér tvořený hydroxyfunkční látkou benzošenonového typu a/nebo alespoň jeden antioxidant na bázi stericky bráněných aminů (HALS), kde tato aditiva vykazují synergický efekt zvyšující trvalý ochranný účinek kompozice. Tuto kompozici je možno aplikovat buď přímo ve formě ochranného filmu na chráněný předmět nebo jako adhesivní vrstvu na transparentní bezbarvé fólie, které se aplikují na transparentní desky (např. okenní sklo nebo vitríny) a jsou schopny odfiltrovat veškeré UV záření ze světelného zdroje, které osvětluje chráněný prostor s chráněným předmětem nebo předměty. Fotoprotektivní filmotvorná kompozice několikanásobně zvyšuje odolnost chráněných předmětů před účinky UV záření a zajišťuje tak požadované prostředí pro dlouhodobé uložení předmětů s vysokou kulturní a historickou hodnotou.

Fotoprotektivní filmotvorná kompozice, zejména pro ochranu a restaurování památek, a její použití.

Oblast techniky

Vynález se týká filmotvorné kompozice, kterou je možno aplikovat při ochraně či restaurování památek nebo předmětů citlivých na UV záření. Tuto kompozici je možno aplikovat buď přímo ve formě ochranného filmu nebo jako adhesivní vrstvu na transparentní bezbarvé fólie, které se aplikují na sklo a odfiltrují veškeré UV záření ze světelného zdroje, který osvětluje chráněný prostor.

Dosavadní stav techniky

Mezi nejzávažnější faktory způsobující degradaci přírodních i syntetických materiálů patří UV složka slunečního záření. To se ve značné míře týká také sbírkových předmětů muzeí, galerií, archivů a dalších objektů, které podléhají památkové ochraně. Tyto předměty jsou vyrobeny převážně z organických materiálů jako je dřevo, textil, useň, papír nebo pergamen. Výraznou skupinou sbírkových předmětů jsou také sochařská a malířská díla, u kterých je nositelem umělecké hodnoty vedle tvaru především barevná vrstva tvořená pigmenty spojenými přírodními organickými pojivy, jako jsou přírodní pryskyřice nebo rostlinné oleje. I tato pojiva jsou citlivá na UV záření, jehož vlivem dochází k praskání barevné vrstvy či k nežádoucímu zakalení daného pojiva.

V poslední době stále více roste množství sbírkových předmětů vyrobených z moderních materiálů. Mezi ně patří například modifikované přírodní či zcela syntetické polymery – deriváty celulózy, přírodní bílkoviny, přírodní nebo syntetické pryže, reaktivní syntetické pryskyřice, různé termoplasty apod.

Zajistit bezpečné prostředí pro uchování těchto předmětů je finančně značně náročné. Je nutno vytvořit mikroklima s optimálními hodnotami teploty a relativní vlhkosti vzduchu a hlavně s co možná nejnižší úrovní UV záření. UV záření pochází jak z přírodního zdroje (sluneční záření), tak ze zdrojů umělých (různé typy výbojek, zářivek apod.), a tudíž je nutno zajistit dostatečně účinnou ochranu pro objekty umístěné v exteriéru i v interiérových prostorech. Ochrana proti působení UV záření je zpravidla v konkrétních podmínkách řešena omezením osvětlení (depozitáře, studovny), výběrem světelného zdroje (interiérové

expozice), dále umístěním ve vitrině s omezeným průnikem UV záření nebo ochranným povrchovým nátěrem. Ochranného účinku nátěrů nebo UV filtrů je zpravidla dosahováno přidavkem vhodných UV absorbujících látek. Nevýhodou těchto systémů je, že ochranná látka není stabilní, a může tedy docházet k její migraci, odparu apod., a tím na některých místech ke snižování koncentrace pod kritickou hranici zajišťující účinnou ochranu.

Nedostatky vhodných ochranných materiálů vedou k tomu, že si restaurátoři či konzervátoři připravují potřebné ochranné laky svépomocí (s jimi požadovanými vlastnostmi, barevným odstínem apod.), zpravidla přidavkem vybrané UV absorbující látky k dostupnému polymernímu systému, který v ostatních bodech splňuje jejich požadavky (viskozita roztoku či disperze, barevný odstín, typ rozpouštědla, odstranitelnost, životnost samotného polymeru apod.). Nedostatek technologických znalostí, nedostupnost ověřovacích zkoušek víceméně náhodné dávkování ochranného aditiva atd. často vedou v takových případech k málo kvalitním, nejistým a nehomogenním výsledkům neumožňujícím průmyslovou využitelnost.

Jsou známy fotoprotektivní sloučeniny vytvořené na bázi polymerní matrice s UV stabilizátorem benzotriazolového typu, který je v polymerní matrici reaktivně vázán. Např. podle EP 22 28 397 je známá kombinace povrchově aktivní látky a stabilizující části v jedné molekule polymeru. Stabilizující část je tvořena mj. benzotriazolem, ovšem benzotriazoly vázané v molekule mají nižší a krátkodobější účinek než by bylo potřeba pro dlouhodobou ochranu a restaurování památek.

Obdobná řešení jsou popsána v US 5629365, US 4716234, US 5458924 a v EP 1067223, kde UV absorbér benzotriazolového nebo benzofenonového typu může být doplněn stericky bráněným aminem HALS, opět v jedné molekule, tzn. přidaným v průběhu polymerační reakce. Ani u těchto sloučenin není dosaženo požadovaného dlouhodobého účinku, některé jsou vhodné např. pro ochranu textilií nebo potahování textilních vláken.

Dokument US 2008/281023 popisuje plastové fólie, využitelné jako dekorační materiály pro povrchovou úpravu, které mají polymerní matrici obsahující UV absorbér a UV stabilizátor. UV absorbér může být polymerizovatelný, tzn. že je zabudován v polymerní matrici, přičemž může být přidán i UV absorbér triazinového typu. Popsané řešení je vhodné pro jednovrstvé nebo vícevrstvé plastové fólie, nikoli pro laky a pro adhesivní vrstvy samolepících fólií.

Z dokumentu WO 94/00524 je známá aplikace filmotvorného latexu obsahujícího UV absorbér benzotriazolového nebo benzofenonového typu, avšak ve formě částic polymeru o

velikosti např. 5 mikrometrů. UV absorbér zde není součástí polymerní matrice, nevýhoda tohoto řešení spočívá i ve velikosti částic UV absorbéru, které mohou mít za jistých okolností rušivý vliv na vizuální vlastnosti výsledného filmu.

Úkolem vynálezu je odstranit výše uvedené nedostatky a vytvořit fotoprotektivní filmotvornou kompozici, ve které by byla UV absorbující složka stejnoměrně a stabilně rozptýlena, a tak by bylo dosaženo dlouhodobého a rovnoměrného ochranného účinku, vhodného mj. pro ochranu a restaurování památek.

Podstata vynálezu

Předložený vynález ^{řeší} výše uvedené nedostatky na základě známého principu ^z zabudování UV absorbéru benzotriazolového typu do polymerní matrice ochranné vrstvy. Molekula UV absorbéru je chemicky tvořena dvěma částmi oddělenými dostatečně dlouhým alkylovým řetězcem. Jedna část molekuly je schopna absorbovat UV záření jak v UVA, tak v UVB oblasti, druhá část molekuly je tvořena polymerizovatelnou skupinou. Platí, že alkylový řetězec o délce 2 až 5 uhlíků je dostatečně dlouhý k tomu, aby obě funkční části od sebe oddělil a zamezil vzájemné interakci. Zároveň zůstává zachován základní předpoklad, a to, že UV absorpční jednotka je vázána k polymerní matici pevnou chemickou vazbou a tím je zamezena možnost její migrace. UV absorbér je tak trvale homogenně rozprostřen v celé polymerní matici fotoprotektivní filmotvorné kompozice. Obsah chemicky vázaného UV absorbéru je s výhodou 1 až 7,5 % hmotnostních, vztaženo na sušinu polymerní matrice.

Podstata fotoprotektivní filmotvorné kompozice pro ochranu a restaurování památek podle vynálezu spočívá v tom, že polymerní matrice sestává z alespoň jednoho polymeru na bázi esterů α , β – nenasycených kyselin ^z včetně těchto kyselin samotných, a kompozice dále obsahuje jako aditiva další UV absorbér tvořený hydroxyfunkční látkou benzofenonového typu ⁸ ~~ar~~ ^{nebo} alespoň jeden antioxidant na bázi stéricky bráněných aminů (HALS). Kombinací specifického typu matrice se zabudovaným UV absorbérem s uvedenými aditivami je dosaženo neočekávaného synergického účinku, který se projevuje vysokým ochranným účinkem kompozice, a v jejích dlouhodobě stabilních ochranných vlastnostech.

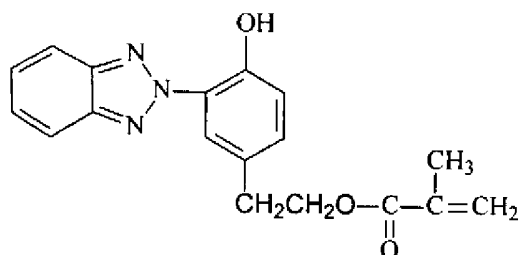
Výše uvedené polymery či kopolymery mohou být formulovány jako kompozice vhodná pro přípravu fotoprotektivních laků aplikovatelných ve formě roztoků v organických rozpouštědlech nebo jako vodné disperze polymerů přímo na chráněný povrch, nebo jako

trvale lepivá adheziva, která je možno použít např. pro přípravu samolepicích, tlakem aktivovatelných fólií s ochrannou funkcí proti UV záření.

Materiály z první skupiny umožňují vytvoření povrchových ochranných filmů na libovolném povrchu, jež snižují či zcela eliminují (v závislosti na tloušťce filmu) vliv UV záření z přírodního či umělého zdroje na lakem chráněný materiál. Odolnost vlastního polymerního materiálu a stabilita UV absorbujících složek jsou zárukou dlouhodobé účinnosti bez nebezpečí změny barvy či transparency ochranného filmu či bez nebezpečí migrace UV absorbující složky. Jsou vhodné především pro ochranu polychromovaných povrchů uměleckých a umělecko-řemeslných děl, technického textilu, povrchů z jiných polymerů – přírodních i syntetických apod. Dosud běžně používané materiály pro povrchové ochranné laky – na bázi přírodních pryskyřic (např. damara) nebo syntetických polymerů (kopolymery esterů kyseliny akrylové nebo metakrylové apod.) – mají ve srovnání s nově vyvinutými materiály výrazně menší ochrannou schopnost proti UV záření i životnost ochranného účinku. Pro tyto aplikace lze s výhodou použít polymery na bázi esterů α , β – nenasycených kyselin s počtem uhlíkových atomů v esterové části 1 až 2, mající hodnotu teploty skelného přechodu $T_g > 0$, a polymerizovatelný UV absorbér benzotriazolového typu, 2-[3-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxyfenyl]ethyl methakrylát („BHFM“, Vzorec I) v kombinaci s antioxidantem s výhodou typu HALS (na bázi stericky bráněných aminů) jako složky se synergickým UV stabilizujícím efektem.

Materiály z druhé skupiny – trvalá adheziva s UV absorbujícími skupinami vázanými v polymerní molekule jsou vhodné pro přípravu tzv. UV filtrů, které jsou schopny výrazně omezit až zcela potlačit pronikání záření v UV oblasti spektra z vnějšku do prostoru např. výstavních vitrín, jejichž skla jsou zmíněnými UV filtry pokryta. Ochranná funkce je účinná v případě umělých zdrojů světla i zdroje přírodního, slunečního záření. To umožňuje překrytím okenních skel uvedeným typem fólie vytvořit prostředí s minimálním množstvím UV složek slunečního světla v celé místnosti expozice, depozitáře apod. V porovnání se současnými UV filtry je účinnost nově vyvinutých materiálů podstatně vyšší. Současně je pak zaručeno, že nedochází k nežádoucím estetickým změnám způsobeným použitím této fólie. Jejich aplikace nemá vliv na změnu indexu lomu, čímž není deformován vizuální vjem, stejně tak žádná ze složek neabsorbuje ve viditelné oblasti spektra, takže nedochází k nežádoucímu zabarvení těchto fólií, či světla procházejícím těmito fóliemi. Pro tyto aplikace lze s výhodou užít polymery na bázi esterů α , β – nenasycených kyselin s počtem atomů v esterové části 1 – 18, mající hodnotu teploty skelného přechodu $T_g < 0$, a UV absorbér benzotriazolového typu, který lze dále s výhodou kombinovat s dalším UV absorbérem, tvořeným hydroxyfunkční aditivní

látkou benzofenonového typu, přičemž vzájemný poměr zastoupení UV absorbérů leží v rozmezí od 1:3 do 3:1. Součástí polymerní matrice jsou ve výhodném provedení vynálezu polymerizovatelný UV absorbér benzotriazolového typu, 2-[3-(2*H*-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxyfenyl]ethyl methakrylát („BHFM“, Vzorec I) v kombinaci s UV absorbérem 2,4-dihydroxybenzofenonem nebo 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzofenonem nebo jejich směsí a dále s antioxidantem typu HALS jako složky se synergickým UV stabilizujícím efektem.



Vzorec I: BHFM – CAS No [96478-09-0], relativní molekulová hmotnost 323,35, bod tání 96,98°C).

Výše uvedené polymerní ochranné vrstvy se připravují postupem radikálové polymerace v roztoku. Pro tento způsob polymerace lze obecně použít řadu komerčně dostupných tzv. disociačních iniciátorů s různou účinností, např. dialkyperoxidů, diacylperoxidů, hydroperoxidů, ketonperoxidů, peroxyesterů, azoiniciátorů, apod. Nejvyšší účinností (prakticky 100 %) se vyznačují posledně jmenované azoiniciátory typu 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-azobis(2-methylpropionitril), tzv. AIBN, 2,2'-azobis(2-methyl-butyronitril) a 1,1'-azobis(cyklohexankarbonitril), komerčně dostupné od firmy DuPont pod obchodním označením VAZO[®] catalyst 52, VAZO[®] catalyst 64, VAZO[®] catalyst 67, VAZO[®] catalyst 88. Tyto iniciátory lze s výhodou použít i při polymeraci dusíkatých monomerů. Použití uvedených typů iniciátorů se osvědčuje zejména v oblasti tzv. lakařských pryskyřic, kde je dbáno na dosažení požadované molekulárně hmotnostní distribuce. V oblasti adheziv se v některých případech naopak preferuje použití diacylperoxidů, např. dilauroylperoxidu apod., kde malá část polymerních řetězců s dosaženou nižší molekulovou hmotností slouží jako stejnojmenný plastifikátor a rozlivové činidlo zároveň.

Výhody fotoprotektivní filmotvorné kompozice podle vynálezu spočívají zejména v tom, že nedochází k migraci účinné ochranné složky, a že dosažený účinek je vysoký, dlouhodobě stabilní a průmyslově přesně reprodukovatelný.

Příklady provedení vynálezu

Rozumí se, že dále popsané a zobrazené konkrétní příklady uskutečnění vynálezu jsou představovány pro ilustraci, nikoli jako omezení příkladů provedení vynálezu na uvedené případy. Odborníci znalí stavu techniky najdou nebo budou schopni zjistit za použití rutinního experimentování větší či menší počet ekvivalentů ke specifickým uskutečněním vynálezu, která jsou zde speciálně popsána. I tyto ekvivalenty budou zahrnuty v rozsahu následujících patentových nároků.

A. Příprava filmotvorných kompozic ve formě fotoprotektivních (meth)akrylátových kopolymerů

Příklad A-1 Příprava kopolymeru EA~MMA~KA~BHFM (hm. poměr 47 : 49,5 : 0,5 : 3) v methylethylketonu (MEK)

Do čtyřhrdlé baňky objemu 1500 ml, opatřené míchadlem, zpětným chladičem, vstupem pro přívod inertního plynu (dusík, argon) a vstupem pro dávkování monomerní směsi se předloží 275 g MEK a předloha se vyhřeje na 80 °C (teplota lázně 90 °C). Poté se postupně rovnoměrně po dobu 180 minut dává roztok monomerní směsi, sestávající z 141 g ethylakrylátu (EA), 148,5 g methylmethakrylátu (MMA), 1,5 g kyseliny akrylové (KA) a 9 g BHFM. Monomerní směs je iniciována 4,5 g (1,5 % hmotnostních, vztaženo na monomery) disociačního iniciátoru VAZO 67. Po provedení proplachu 25 g MEK se reakční směs temperuje dalších 60 minut. Následně se teplota lázně sníží na 80 °C a k doreagování zbytkových monomerů se dvakrát po 60 minutách dává 1,5 g VAZO 64 ve 20 g MEK. Po ukončení polymerace se roztok polymeru ochladí a při 30 °C se dává 0,3 g (0,1 % hmotnostních, vztaženo na monomery) Tinuvinu 292, rozpuštěného v 5 g MEK. Po řádném promíchání se hotový polymer vypustí. Stanovená hodnota sušiny takto připraveného polymeru (105 °C/1 hod.) činí 47,5 % hmotnostních, teplota skelného přechodu $T_g(\text{DSC}) = 45\text{ °C}$, molekulárně hmotnostní distribuce $M_n = 13\,586$, $M_w = 32\,917$, $\text{PDI} = 2,42$.

Příklad A-2 Příprava kopolymeru EA~MMA~KA~BHFM (hm. poměr 39,5 : 56 : 0,5 : 4) v ethylacetátu (EtAc)

Do čtyřhrdlé baňky objemu 1500 ml, opatřené míchadlem, zpětným chladičem, vstupem pro přívod inertního plynu (dusík, argon) a vstupem pro dávkování monomerní směsi se předloží 275 g EtAc a předloha se vyhřeje na 80 °C (teplota lázně 90 °C). Poté se postupně rovnoměrně po dobu 180 minut dává roztok monomerní směsi, sestávající z 118,5 g ethylakrylátu (EA), 168 g methylmethakrylátu (MMA), 1,5 g kyseliny akrylové (KA) a 12 g BHFM. Monomerní směs je iniciována 4,5 g (1,5% hmotnostních, vztaženo na monomery) disociačního iniciátoru VAZO 67. Po provedení proplachu 25 g EtAc se reakční směs temperuje dalších 60 minut. Následně se teplota lázně sníží na 80 °C a k doreagování zbytkových monomerů se dvakrát po 60 minutách dává 1,5 g VAZO 64 ve 20 g EtAc. Po ukončení polymerace se roztok polymeru ochladí a při 30 °C se dává 0,75 g (0,25 % hmotnostních, vztaženo na monomery) Tinuvinu 292, rozpuštěného v 5 g EtAc. Po řádném promíchání se hotový polymer vypustí. Stanovená hodnota sušiny takto připraveného polymeru (105 °C/1 hod.) činí 47,8 % hmotnostních, teplota skelného přechodu $T_g(\text{DSC}) = 52,5$ °C, molekulárně hmotnostní distribuce $M_n = 16123$, $M_w = 37566$, $\text{PDI} = 2,33$.

Příklad A-3 Příprava kopolymeru EMA~MA~KA~BHFM (hm. poměr 67 : 27,5 : 0,5 : 5) ve směsném solventu MEK:EtAc=1:1

Do čtyřhrdlé baňky objemu 1 500 ml, opatřené míchadlem, zpětným chladičem, vstupem pro přívod inertního plynu (dusík, argon) a vstupem pro dávkování monomerní směsi se předloží 280 g směsného solventu a předloha se vyhřeje na 80 °C (teplota lázně 90 °C). Poté se postupně rovnoměrně po dobu 180 minut dává roztok monomerní směsi, sestávající z 201 g ethylmethakrylátu (EMA), 82,5 g methylakrylátu (MA), 1,5 g kyseliny akrylové (KA) a 15 g BHFM. Monomerní směs je iniciována 4,5 g (1,5 % hmotnostních, vztaženo na monomery) disociačního iniciátoru VAZO 67. Po provedení proplachu 25 g solventu se reakční směs temperuje dalších 60 minut. Následně se teplota lázně sníží na 80 °C a k doreagování zbytkových monomerů se dvakrát po 60 minutách dává 1,5 g VAZO 64 ve 20 g solventu. Po ukončení polymerace se roztok polymeru ochladí a při 30 °C se dává 1,2 g (0,4% hmotnostních, vztaženo na monomery) Tinuvinu 292, rozpuštěného v 5 g solventu. Po řádném promíchání se hotový polymer vypustí. Stanovená hodnota sušiny takto připraveného polymeru (105 °C/1 hod.) činí 47,3 % hmotnostních, teplota skelného přechodu

$T_g(\text{DSC}) = 49,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, molekulárně hmotnostní distribuce $M_n = 14\ 314$, $M_w = 36\ 787$, $\text{PDI} = 2,57$.

Příklad A-4 Příprava kopolymeru EA~EMA~MMA~KMA~BHFM (hm. poměr 41 : 18 : 38 : 0,5 : 2,5) ve směsném solventu MEK : EtAc = 2 : 1

Do čtyřhrdlé baňky objemu 1 500 ml, opatřené míchadlem, zpětným chladičem, vstupem pro přívod inertního plynu (dusík, argon) a vstupem pro dávkování monomerní směsi se předloží 290 g směsného solventu a předloha se vyhřeje na $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (teplota lázně $90\text{ }^{\circ}\text{C}$). Poté se postupně rovnoměrně po dobu 180 minut dávákuje roztok monomerní směsi, sestávající z 123 g ethylakrylátu (EA), 54 g ethylmethakrylátu (EMA), 114 g methylmethakrylátu (MMA), 1,5 g kyseliny methakrylové (KMA) a 9 g BHFM. Monomerní směs je iniciována 4,5 g (1,5 % hmotnostních, vztaženo na monomery) disociačního iniciátoru VAZO 67. Po provedení proplachu 25 g solventu se reakční směs temperuje dalších 60 minut. Následně se teplota lázně sníží na $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a k doreagování zbytkových monomerů se dvakrát po 60 minutách dávákuje 1,5 g VAZO 64 ve 20 g solventu. Po ukončení polymerace se roztok polymeru ochladí a při $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ se dávákuje 1,5 g (0,5 % hmotnostních, vztaženo na monomery) Tinuvinu 292, rozpuštěného v 5 g solventu. Po řádném promíchání se hotový polymer vypustí. Stanovená hodnota sušiny takto připraveného polymeru ($105^{\circ}\text{C}/1\text{ hod.}$) činí 46,4 % hmotnostních, teplota skelného přechodu $T_g(\text{DSC}) = 47,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, molekulárně hmotnostní distribuce $M_n = 11\ 129$, $M_w = 29\ 047$, $\text{PDI} = 2,61$.

Příklad A-5 Příprava kopolymeru EA~EMA~MMA~KMA~BHFM (hm. poměr 24,5 : 69 : 2 : 0,5 : 2) ve směsném solventu MEK : EtAc = 1 : 4

Do čtyřhrdlé baňky objemu 1 500 ml, opatřené míchadlem, zpětným chladičem, vstupem pro přívod inertního plynu (dusík, argon) a vstupem pro dávkování monomerní směsi se předloží 250 g směsného solventu a předloha se vyhřeje na $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (teplota lázně $90\text{ }^{\circ}\text{C}$). Poté se postupně rovnoměrně po dobu 180 minut dávákuje roztok monomerní směsi, sestávající ze 73,5 g ethylakrylátu (EA), 27 g ethylmethakrylátu (EMA), 6 g methylmethakrylátu (MMA), 1,5 g kyseliny methakrylové (KMA) a 6 g BHFM. Monomerní směs je iniciována 3 g (1 % hmotnostní, vztaženo na monomery) disociačního iniciátoru VAZO 64. Po provedení proplachu 25 g solventu se reakční směs temperuje dalších 60 minut. Následně se teplota lázně sníží na $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a k doreagování zbytkových monomerů se dvakrát po 60 minutách dávákuje 1,5 g VAZO 64 ve 20 g solventu. Po ukončení polymerace se roztok

[illegible]

Do čtyřhrdlé baňky objemu 1 000 ml, opatřené míchadlem, zpětným chladičem, vstupem pro přívod inertního plynu (dusík, argon) a vstupem pro dávkování monomerní směsi se předloží 340 g MEK a předloha se vyhřeje na 80 °C (teplota lázně 90 °C). Poté se postupně rovnoměrně po dobu 180 minut dávákuje roztok monomerní směsi, sestávající z 276 g butylakrylátu (BA), 80 g methylmethakrylátu (MMA), 16 g hydroxyethylmethakrylátu (HEMA), 12 g kyseliny akrylové (KA) a 12 g BHFM. Monomerní směs je iniciována 5 g (1,25 % hmotnostních, vztaženo na monomery) disociačního iniciátoru VAZO 67. Po provedení proplachu 40 g MEK se reakční směs temperuje dalších 60 minut. Následně se teplota lázně zvýší na 95 °C a k doreagování zbytkových monomerů se dvakrát po 60 minutách dávákuje 2 g VAZO 67 ve 25 g MEK. Po ukončení polymerace se roztok polymeru ochladí a při 30 °C a za intenzivního míchání se prostřednictvím násypky dávákuje 12 g (3% hmotnostní, vztaženo na monomerní směs) tetrahydroxybenzofenonu (THBF) a násypka se promyje 15 g MEK. Po řádném promíchání a úplném rozpuštění aditiva se hotový polymer vypustí. Stanovená hodnota sušiny takto připraveného polymeru (105 °C/1 hod.) činí 47,7 % hmotnostních.

Příklad B-2 Příprava kopolymeru EHA~MMA~HEMA~KA~ BHFM (hm. poměr 60 : 28 : 5 : 3 : 3) v methylethylketonu (MEK)

Do čtyřhrdlé baňky objemu 1 500 ml, opatřené míchadlem, zpětným chladičem, vstupem pro přívod inertního plynu (dusík, argon) a vstupem pro dávkování monomerní směsi se předloží 340 g MEK a předloha se vyhřeje na 80 °C (teplota lázně 90 °C). Poté se postupně rovnoměrně po dobu 180 minut dávávkou roztok monomerní směsi, sestávající z 240 g 2-ethylhexylakrylátu (EHA), 112 g methylmethakrylátu (MMA), 15 g hydroxyethylmethakrylátu (HEMA), 12 g kyseliny akrylové (KA) a 12 g BHFM. Monomerní směs je iniciována 5 g (1,25 % hmotnostních, vztaženo na monomery) disociačního iniciátoru VAZO 67. Po provedení proplachu 40 g MEK se reakční směs temperuje dalších 60 minut. Následně se teplota lázně zvýší na 95 °C a k doreagování zbytkových monomerů se dvakrát po 60 minutách dávávkou 2 g VAZO 67 ve 25 g MEK. Po ukončení polymerace se roztok polymeru ochladí a při 30 °C a za intenzivního míchání se prostřednictvím násypky dávávkou 12 g (3 % hmotnostní, vztaženo na monomerní směs) tetrahydroxybenzofenonu (THBF) a násypka se promyje 15 g MEK. Po řádném promíchání a úplném rozpuštění aditiva se hotový polymer vypustí. Stanovená hodnota sušiny takto připraveného polymeru (105 °C/1 hod.) činí 48,1 % hmotnostních.

Příklad B-3 Příprava kopolymeru BA~MMA~HEMA~AAMEA~ BHFM (hmotnostní poměr 75 : 5 : 5 : 3 : 3) v ethylacetátu (EtAc)

Do čtyřhrdlé baňky objemu 2 500 ml, opatřené míchadlem, zpětným chladičem, vstupem pro přívod inertního plynu (dusík, argon) a vstupem pro dávkování monomerní směsi se předloží 690 g EtAc a předloha se vyhřeje na 80 °C (teplota lázně 90 °C). Poté se postupně rovnoměrně po dobu 180 minut dávávkou roztok monomerní směsi, sestávající z 600 g butylakrylátu (BA), 40 g methylmethakrylátu (MMA), 40 g hydroxyethylmethakrylátu (HEMA), 96 g 2-(methakryloyloxy)ethyl acetylacetátu (AAMEA) a 24 g BHFM. Monomerní směs je iniciována 12 g (1,5 % hmotnostních, vztaženo na monomery) disociačního iniciátoru VAZO 67. Po provedení proplachu 70 g EtAc se reakční směs temperuje dalších 60 minut. Následně se teplota lázně zvýší na 90 °C a k doreagování zbytkových monomerů se dvakrát po 60 minutách dávávkou 5 g VAZO 67 v 50 g EtAc. Po ukončení polymerace se roztok polymeru ochladí a při 30 °C a za intenzivního míchání se prostřednictvím násypky dávávkou 24 g (3 % hmotnostní, vztaženo na monomerní směs) tetrahydroxybenzofenonu (THBF) a násypka se promyje 30g MEK. Po řádném promíchání a úplném rozpuštění aditiva se hotový

polymer vypustí. Stanovená hodnota sušiny takto připraveného polymeru (105 °C/1 hod.) činí 47,8 % hmotnostních.

Příklad B-4 Příprava kopolymeru BA~EHA~MMA~HEMA~MPEG550MA~ BHFM (hm. poměr 60: 15 : 15 : 5 : 2 : 3) ve směsném solventu MEK:EtAc=1:1

Do čtyřhrdlé baňky objemu 1 500 ml, opatřené míchadlem, zpětným chladičem, vstupem pro přívod inertního plynu (dusík, argon) a vstupem pro dávkování monomerní směsi se předloží 170 g směsného solventu a předloha se vyhřeje na 80 °C (teplota lázně 90 °C). Poté se postupně rovnoměrně po dobu 180 minut dává roztok monomerní směsi, sestávající ze 120 g butylakrylátu (BA), 30 g 2-ethylhexylakrylátu (EHA), 30 g methylmethakrylátu (MMA), 10 g hydroxyethylmethakrylátu (HEMA), 4 g polyethylen-glykol(10EO)monomethylether methakrylátu (MPEG550MA) a 6 g BHFM. Monomerní směs je iniciována 3 g (1,5 % hmotnostních, vztaženo na monomery) disociačního iniciátoru dilauroylperoxidu (DLP). Po provedení proplachu 20 g solventu se reakční směs temperuje dalších 60 minut. Následně se za stejné teploty dvakrát po 60 minutách dává 1 g DLP ve 12,5 g solventu. Po ukončení polymerace se roztok polymeru ochladí a při 30 °C a za intenzivního míchání se prostřednictvím násypky dává 6 g (3 % hmotnostní, vztaženo na monomerní směs) tetrahydroxybenzofenonu (THBF) a násypka se promyje 10 g solventu. Po řádném promíchání a úplném rozpuštění aditiva se hotový polymer vypustí. Stanovená hodnota sušiny takto připraveného polymeru (105 °C/1 hod.) činí 47,9 % hmotnostních.

Příklad B-5 Příprava kopolymeru BA~EA~MMA~HEMA~EtOEA~ BHFM (hm. poměr 50: 35 : 5 : 5 : 2 : 3) ve směsném solventu MEK:EtAc=1:4

Do čtyřhrdlé baňky objemu 1 500 ml, opatřené míchadlem, zpětným chladičem, vstupem pro přívod inertního plynu (dusík, argon) a vstupem pro dávkování monomerní směsi se předloží 170 g směsného solventu a předloha se vyhřeje na 80 °C (teplota lázně 90 °C). Poté se postupně rovnoměrně po dobu 180 minut dává roztok monomerní směsi, sestávající ze 10 g butylakrylátu (BA), 70 g ethylakrylátu (EA), 10 g methylmethakrylátu (MMA), 10 g hydroxyethylmethakrylátu (HEMA), 4 g ethoxyethylakrylátu (EtOEA) a 6 g BHFM. Monomerní směs je iniciována 3 g (1,5 % hmotnostních, vztaženo na monomery) disociačního iniciátoru dilauroylperoxidu (DLP). Po provedení proplachu 20 g solventu se reakční směs temperuje dalších 60 minut. Následně se za stejné teploty dvakrát po 60 minutách dává 1 g DLP ve 12,5 g solventu. Po ukončení polymerace se roztok polymeru

ochladí a při 30 °C a za intenzivního míchání se prostřednictvím násypky dávkuje 6g (3% hmotnostní, vztaženo na monomerní směs) tetrahydroxybenzofenonu (THBF) a násypka se promyje 10 g solventu. Po řádném promíchání a úplném rozpuštění aditiva se hotový polymer vypustí. Stanovená hodnota sušiny takto připraveného polymeru (105 °C/1 hod.) činí 47,6 % hmotnostních.

Příklad B-6 Příprava kopolymeru FHA-BA-MMA-HEMA-KA-BHFM (hm. poměr 30 : 35 : 25 : 4 : 2 : 4) v methylethylketonu (MEK)

Do čtyřlístkové baňky objemu 1 000 ml, opatřené níchadlem, zpětným chladičem, vstupem pro přívod inertního plynu (dusík, argon) a vstupem pro dávkování monomerní směsi se předloží 340 g MEK a předloha se vyhřeje na 80 °C (teplota lázně 90 °C). Poté se postupně rovnoměrně po dobu 180 minut dávkuje roztok monomerní směsi, sestávající z 276 g butylakrylátu (BA), 80 g methylmethakrylátu (MMA), 16 g hydroxyethylmethakrylátu (HEMA), 12 g kyseliny akrylové (KA) a 12 g BHFM. Monomerní směs je iniciována 5 g (1,25 % hmotnostních, vztaženo na monomery) disociačního iniciátoru VAZO 67. Po provedení proplachu 40 g MEK se reakční směs temperuje dalších 60 minut. Následně se teplota lázně zvýší na 95 °C a k doreagování zbytkových monomerů se dvakrát po 60 minutách dávkuje 2 g VAZO 67 ve 20 g MEK. Po ukončení polymerace se roztok polymeru ochladí a při 30 °C a za intenzivního míchání se prostřednictvím násypky dávkuje 12 g (3% hmotnostní, vztaženo na monomerní směs) tetrahydroxybenzofenonu (THBF) a násypka se promyje 15 g MEK. Poté se prostřednictvím injekční stříkačky dávkuje 2g antioxidantu Finuvin 292 (0,5%/Mo) a k proplachu stříkačky se použije 5g MEK. Po řádném promíchání a úplném rozpuštění aditiv se hotový polymer vypustí. Stanovená hodnota sušiny takto připraveného polymeru (105 °C/1 hod.) činí 47,7 % hmotnostních.]

vypustit

C. Příprava fotoprotektivních fólií

Příklad C-1: Příprava samolepících fotoprotektivních PET fólií s krycí fólií

Na koronizovanou stranu PET folie optimální tloušťky 30 až 40 µm se pomocí nanášecího zařízení (krabicového pravítka nebo spirálové rakle) rovnoměrně nanese adhezivum, připravené dle výše zmíněného postupu B-1 až B-5 a ponechá se za normální, nebo mírně zvýšené teploty k úplnému odpaření solventu a tím k nastavení lepidlových vlastností tlakově citlivé adhezivní vrstvy. S výhodou lze využít místnosti s nucenou cirkulací vzduchu. Následně se adhezivní vrstva překryje nekoronizovanou krycí fólií o stejné nebo menší tloušťce.

D. Fotoprotektivní účinky ochranných laků

Příklad D-1 Fotoprotektivní účinky UV ochranného nátěru pro epoxidovou pryskyřici

Na skleněnou destičku byla nanесena epoxidová pryskyřice běžného dianového typu, citlivá na UV záření a na ni byl nanесen ochranný film připravený podle příkladu A-2. Vzorek byl umístěn do simulátoru slunečního záření Q-Sun test vybaveného filtrem pro interiérové aplikace a byl ozařován intenzitou 1 W/m^2 měřeno při 420 nm. Vzorek byl ozařován po dobu 1 400 hodin. Vzorek svoji barvu pouhým okem pozorovatelně nezměnil, dle objektivního spektrálního měření v systému CIELAB došlo k posunu $\Delta b^* = 2,5$. Vedle toho byl do simulátoru umístěn vzorek stejné epoxidové pryskyřice a při stejné radiační dávce došlo k jeho výraznému zežloutnutí, dle objektivního spektrálního měření v systému CIELAB došlo k posunu $\Delta b^* = 37,0$.

Příklad D-2 Fotoprotektivní účinky UV ochranného nátěru pro kasein

Na skleněnou destičku byla nanесena vrstva kaseinu a na ni byl nanесen ochranný film připravený podle příkladu A-1. Vzorek byl umístěn do simulátoru slunečního záření Q-Sun test vybaveného filtrem pro interiérové aplikace a byl ozařován intenzitou 1 W/m^2 měřeno při 420 nm. Vzorek byl ozařován po dobu 1 052 hodin. Vzorek svoji barvu pouhým okem pozorovatelně nezměnil, dle objektivního spektrálního měření v systému CIELAB došlo k posunu $\Delta b^* = 1,07 - 1,6$. Vedle toho byl do simulátoru umístěn vzorek bez ochranného laku a při stejné radiační dávce došlo ke změně barevnosti, dle objektivního spektrálního měření v systému CIELAB došlo k posunu $\Delta b^* = 6,95 - 8,07$.

E. Fotoprotektivní účinky ochranných fólií

Příklad E-1 Fotoprotektivní účinky ochranných fólií pro epoxidovou pryskyřici

Na skleněnou destičku byla nanесena epoxidová pryskyřice běžného dianového typu, citlivá na UV záření a na ni byla nanесena ochranná fólie připravená podle příkladu C-1. Vzorek byl umístěn do simulátoru slunečního záření Q-Sun test vybaveného filtrem pro interiérové aplikace a byl ozařován intenzitou 1 W/m^2 měřeno při 420 nm. Vzorek byl ozařován po dobu 1 400 hodin. Vzorek svoji barvu pouhým okem změnil pouze nepatrně, dle objektivního spektrálního měření v systému CIELAB došlo k posunu $\Delta b^* = 10,0$. Vedle toho byl do simulátoru umístěn vzorek stejné epoxidové pryskyřice a při stejné radiační dávce

došlo k jeho výraznému zežloutnutí, dle objektivního spektrálního měření v systému CIELAB došlo k posunu $\Delta b^* = 37,0$.

Příklad E-2 Fotoprotektivní účinky ochranných fólií pro damarový lak ve zkrácených testech

Na skleněnou desku byl natíráním nanesen damarový lak (24 %ní roztok Damary v terpentýnu). Po úplném odpaření rozpouštědla, které trvalo za laboratorní teploty 14 dní, byl získán nelepivý, bezbarvý a dokonale transparentní film Damary na skle o tloušťce 35 μm . Sklo s damarovým lakem bylo částečně překryto sklem s ochrannou fólií podle příkladu C-1 a na jiném místě bylo na porovnání překryto sklem bez ochranné fólie. Vzorky byly umístěny do simulátoru slunečního záření Q-Sun testu opatřeného Q-Window filtrem. Filtre Q-Window slouží k simulaci osvětlení v interiéru. Expozice v Q-Sun testeru probíhala po dobu 1 200 hodin při intenzitě záření 1,20 kW/m^2 (měřeno při vlnové délce 420 nm). V průběhu ozařování došlo u nezakrytého laku k postupnému vzniku a nárůstu žlutého zabarvení a vzniku trhlin v laku. Damarový lak překrytý sklem s ochrannou fólií se zabarvil jen nepatrně a k tvorbě trhlin nedošlo. Tvorba žlutého zabarvení byla při testu průběžně vyhodnocována v intervalech po 100 hodinách. Skla s damarovým lakem byla vyjmuta z komory a byla proměřena absorbance při vlnové délce 405 nm. Absorbance vyjadřuje stupeň žlutosti. Na konci testu, po 1 200 hodinách expozice, měl nechráněný damarový lak absorbanci 0,038, lak překrytý sklem bez fólie měl absorbanci 0,036 a lak překrytý sklem s ochrannou fólií měl absorbanci 0,014. Z výsledků je jasné patrné, že sklo bez ochranné fólie neposkytuje prakticky žádnou ochranu.

Příklad E-3 Fotoprotektivní účinky ochranných fólií pro damarový lak na přímém slunci

Na skleněné destičky byla nanesena vrstva damary a jeden vzorek byl umístěn do skleněné vitríny opatřené ochrannou fólií a jeden vzorek do skleněné vitríny bez ochranné fólie. Vitríny byly v průběhu letních měsíců (červen až září) vystaveny působení slunečního záření po dobu 77 dní. Vzorek chráněný fólií svoji barvu pouhým okem pozorovatelně nezměnil, dle objektivního spektrálního měření v systému CIELAB došlo k posunu $\Delta b^* = 0,6$. Vzorek bez ochranné fólie změnil při stejné radiační dávce barevnost, dle objektivního spektrálního měření v systému CIELAB došlo k posunu $\Delta b^* = 2,2$.

Příklad E-4 Fotoprotektivní účinky ochranných fólií pro přírodní hedvábí

Účinky ochranné fólie byly testovány jednak pro působení přímého slunečního záření v průběhu letních měsíců (červen až září) po dobu 111 dní, jednak pro působení UV záření z umělých zdrojů v simulátoru slunečního záření Q-Sun test vybaveného filtrem pro interiérové aplikace, s intenzitou ozařování 1 W/m^2 měřeno při 420 nm po dobu 1 432 hodin. Z výsledků jasně vyplývá, že ochranná fólie potlačuje změnu barevnosti přírodního hedvábí. Vzorky chráněné fólií vystavené slunečnímu záření svoji barvu pouhým okem pozorovatelně nezměnily, dle objektivního spektrálního měření v systému CIELAB došlo k posunu $\Delta b^* = 2,13$. Vzorek bez ochranné fólie změnil při stejné radiační dávce svou barevnost, dle objektivního spektrálního měření v systému CIELAB došlo k posunu $\Delta b^* = 7,2$. Vzorky chráněné fólií vystavené působení umělého UV záření (Q-Sun) svoji barvu pouhým okem pozorovatelně nezměnily, dle objektivního spektrálního měření v systému CIELAB došlo k posunu $\Delta b^* = 2,6$. Vzorek bez ochranné fólie změnil při stejné radiační dávce svou barevnost, dle objektivního spektrálního měření v systému CIELAB došlo k posunu $\Delta b^* = 11,8$.

Příklad E-5 Fotoprotektivní účinky ochranných fólií pro osikový papír

Bílá chemo-termo-mechanická (CTMP) bělená vláknina z osikového dřeva (osikový papír) jako zástupce archivních materiálů citlivých na působení UV záření byla vystavena působení UV záření v simulátoru slunečního záření Q-Sun test vybaveného filtrem pro interiérové aplikace a byla ozařována intenzitou 1 W/m^2 měřeno při 420 nm. Vzorek byl ozařován po dobu 492 hodin. Vzorky chráněné fólií svoji barvu pouhým okem pozorovatelně nezměnily, dle objektivního spektrálního měření v systému CIELAB došlo k posunu $\Delta b^* = -0,2$. Vzorek bez ochranné fólie změnil při stejné radiační dávce viditelně svou barevnost, dle objektivního spektrálního měření v systému CIELAB došlo k posunu $\Delta b^* = 18,7$.

Průmyslová využitelnost

Fotoprotektivní filmotvornou kompozici podle vynálezu lze využít jednak pro přípravu fotoprotektivních nátěrů, a jednak k výrobě fotoprotektivních samolepících fóliových materiálů.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Fotoprotektivní filmotvorná kompozice pro ochranu a restaurování památek, zahrnující polymerní matrici s chemicky vázaným radikálově polymerizovatelným UV absorbérem benzotriazolového typu, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že polymerní matrice sestává z alespoň jednoho polymeru na bázi esterů α , β - nenasycených kyselin ^N včetně těchto kyselin samotných, a kompozice dále obsahuje jako aditiva další UV absorbér tvořený hydroxyfunkční látkou benzofenonového typu ^{*} ~~a/nebo~~ alespoň jeden antioxidant na bázi stericky bráněných aminů (HALS).
2. Fotoprotektivní filmotvorná kompozice podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že hydroxyfunkční látkou benzofenonového typu je s výhodou 2,4-dihydroxybenzofenon a/nebo 2,2', 4,4'- tetrahydroxybenzofenon, přičemž vzájemný hmotnostní poměr této látky vůči UV absorbéru benzotriazolového typu leží v rozmezí od 1:3 do 3:1.
3. Fotoprotektivní filmotvorná kompozice podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsah chemicky vázaného radikálově polymerizovatelného UV absorbéru benzotriazolového typu je v rozmezí od 1,0 do 7,5 % hmotnostních a obsah antioxidantu na bázi stericky bráněných aminů (HALS) je v rozmezí od 0,1 do 7,0 % hmotnostních, vztaženo na sušinu polymerní matrice.
4. Fotoprotektivní filmotvorná kompozice podle nároku 1 nebo 2 nebo 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že polymerní matrice obsahuje alespoň jeden polymer na bázi esterů α , β -nenasycených kyselin s počtem uhlíkových atomů v esterové části 1 až 2, s výhodou methylakrylát, methylmethakrylát, ethylakrylát, ethylmethakrylát, nebo jejich směs, mající hodnotu teploty skelného přechodu $T_g > 0$.
5. Fotoprotektivní filmotvorná kompozice podle nároku 1 nebo 2 nebo 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že polymerní matrice obsahuje alespoň jeden polymer na bázi esterů α , β -nenasycených kyselin s počtem uhlíkových atomů v esterové části 1 až 18, mající hodnotu teploty skelného přechodu $T_g < 0$.

6. Fotoprotektivní filmotvorná kompozice podle nároků 1 až 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že celkový obsah hydroxyfunkční aditivní látky benzofenonového typu je v rozmezí od 1 do 5 % hmotnostních, vztaženo na sušinu polymerní matrice.
7. Použití fotoprotektivní filmotvorné kompozice podle některého z nároků 1 až 4 jako alespoň jednoho prostředku ze skupiny napouštědlo, penetrační prostředek, lak, tmel, určeného pro ochranu a restaurování památek.
8. Použití fotoprotektivní filmotvorné kompozice podle ~~z~~ některého z nároků 1, 2, 3 a 5 jako lepidla k výrobě fotoprotektivních samolepících foliových materiálů, určených k nalepení na transparentní desky, zejména pro ochranu depozitářů a všech ostatních prostor s vysokou citlivostí na UV radiaci.