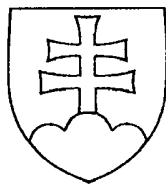


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU**

(21) Číslo dokumentu:

812-95

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 09 G 1/04

- (22) Dátum podania: 10.12.93
(31) Číslo prioritnej prihlášky: P 42 43 473.4
(32) Dátum priority: 22.12.92
(33) Krajina priority: DE
(43) Dátum zverejnenia: 08.11.1995
(86) Číslo PCT: PCT/EP93/03488, 10.12.93

(71) Prihlasovateľ: Henkel-Ecolab GmbH & CO.OHG, Düsseldorf, DE;

(72) Pôvodca vynálezu: Skodell Birgit, Düsseldorf, DE;
Osberghaus Rainer Dr., Düsseldorf, DE;
Rogmann Karl-Heinz, Ratingen, DE;
Faubel Heiko Dr., Wermelskirchen, DE;
Bossek Harald, Düsseldorf, DE;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Neutrálna vodná samoleštiaca emulzia na ošetrovanie dlažiek (IV)**

(57) Anotácia:
Ide o emulziu, ktorá v nezriedenom stave vykazuje hodnotu pH medzi 5 až 9, a ktorá okrem prírodného alebo syntetického vosku obsahuje monoalkyl-dietylén-glykoléter s 1 až 4 C-atómami v alkylovej časti. Používa sa predovšetkým v nezriedenom stave.

Neutrálna vodná samoleštiaca emulzia na ošetrovanie dlážok (IV)

Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka prostriedku na ošetrovanie dlážok, ktorý je vo forme disperzie a na dlážke vyschne so samoleštiacim účinkom. Takéto prostriedky sa tiež označujú ako samoleštiace emulzie.

Doterajší stav techniky

Nové, doteraz neošetrené dlážky a tie, ktoré boli podrobené dôkladnému čisteniu, sa v súčasnosti na ochranu pred znečistením a poškodením vo veľkej väčšine prípadov ošetrojú pomocou samoleštiacich emulzií. Tieto prostriedky, ktoré obsahujú vosk a/alebo filmotvorné polyméry v premenlivom zložení, tvoria na dlážkach po zaschnutí uzavreté lesklé filmy, ktoré odpudzujú nečistoty. Pritom filmy, ktoré obsahujú vysoký podiel vosku, možno ľahko dodatočne leštiť a ak treba, tak sa aj dajú z povrchu ľahko odstrániť, zatiaľ čo filmy, ktoré pozostávajú prevažne alebo úplne z filmotvorných polymérov, sú mimoriadne odolné voči mechanickému namáhaniu. Problém, ktorý u žiadnych samoleštiacich emulzií doteraz nebol úplne vyriešený, spočíva v tom, že emulzie, resp. disperzie musia na povrchu zaschnúť úplne rovnomerne, ak má vzniknúť úplne uzavretý ochranný film. Veľmi často sa pozoruje, že pôvodne uzavretý film vodnej disperzie sa pri zasychaní roztrhne a za určitých okolností sa dokonca stiahne do jednotlivých kvapiek, takže vzniknutý ochranný film získa flakaty vzhľad. Zvlášť silný je tento efekt u v súčasnosti výhodných disperzií s neutrálnou pH hodnotou. Dosiahnuť zlepšenie v tomto smere bolo jednou z úloh predloženého vynálezu. Súčasne sa mala zlepšiť stálosť disperzií, najmä pri skladovaní v chlade.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je vodná samoleštiaca emulzia na ošetrovanie dlážok, ktorá vykazuje v nezriedenom stave hodnotu pH medzi 5 až 9, a obsahuje prírodný alebo syntetický vosk a monoalkyldietylén glykoléter s 1 až 4 C-atómami v alkylovej časti alebo zmes takýchto éterov. Zvlášť výhodné sú samoleštiace emulzie, ktorých pH hodnota v nezriedenom stave je medzi 6 až 8.

Tieto nové samoleštiace emulzie sa vyznačujú vysokou skladovacou stálosťou, najmä aj pri nízkych teplotách. Zvlášť pozoruhodné je mimoriadne rovnomerné správanie pri zasychaní, kedy sa roztrhnutie filmu prakticky nedá pozorovať, takže výsledkom sú rovnomerné, opticky bezchybné ochranné filmy. Ďalej je prekvapujúce, že prostriedky podľa tohto vynálezu sú odolné proti mikrobiálnemu napadnutiu, a preto nie je potrebné pridávať bežné konzervačné látky.

Ako vosky sú pre samoleštiace prostriedky podľa tohto vynálezu vhodné tak prírodné, ako aj syntetické vosky, tie s prírodným pôvodom však možno pripraviť aj čiste synteticky. Príkladmi sú polyetylénové vosky, oxidované polyetylénové vosky, montánne esterové vosky, parafínové vosky, candellilský vosk a karnaubský vosk. Z týchto sa v prostriedkoch podľa tohto vynálezu používa výhodne montánny esterový vosk, parafínový vosk, karnaubský vosk a polyetylénový vosk. Zvlášť výhodné sú voskové zmesi z montánneho esterového vosku a polyetylénového vosku, ako aj montánneho esterového vosku a karnaubského vosku. Obsah vosku v prostriedkoch podľa tohto vynálezu je 2 až 50 % hmotn., s výhodou 2 až 15 % hmotn..

Pokiaľ sa nepoužijú prevažne samoemulgujúce vosky, emulzie podľa tohto vynálezu obsahujú bežné emulgátory voskov v množstvách medzi 0,1 až 10 % hmotn., s výhodou medzi 0,5 až 3 % hmotn.. Príkladmi takých emulgátorov sú 20 mólmi etylénoxidu (EO) etoxylovaný oleylcetylalkohol a sorbitmonooleát.

U druhej význačnej zložky samoleštiacej emulzie podľa

tohto vynálezu ide o monoalkyldietylenglykoléter s 1 až 4 C-atómami v alkylovej časti, pričom samozrejme možno použiť aj zmesi týchto éterov. Výhodné sú metyldiglykol, etyldiglykol a n-butyldiglykol. Zdá sa, že za vyššie opísané neočakávané vlastnosti nových prostriedkov sú v súčinnosti s voskami vo vodnej neutrálnej emulzii zodpovedné tieto étery. Vo všeobecnosti postačujú malé množstvá týchto éterov. Ich podiel v prostriedkoch podľa tohto vynálezu je 0,05 až 11 % hmotn., s výhodou 3 až 8 % hmotn..

Okrem vyššie uvedených voskov, ktoré tvoria prevažnú časť tuhých látok v prostriedku podľa tohto vynálezu, môžu tieto prostriedky obsahovať filmotvorné polyméry v dispergovanej forme. Podiel polymérov slúži na to, aby ochranné filmy boli odolnejšie proti mechanickému poškodeniu. U týchto polymérnych zlúčenín ide o také, ktoré sú vo vode pri neutrálnej hodnote pH aspoň čiastočne nerozpustné a ktoré vykazujú minimálnu teplotu tvorby filmu v oblasti medzi asi 0 až asi 70 °C. S výhodou pritom ide o polyméry, ktoré sa pripravujú z etylenicky nenasýtených monomérov. Príkladmi takýchto monomérov sú styrol, estery kyseliny akrylovej alebo estery kyseliny metakrylovej, alifatické alkoholy s 1 až 8 C-atómami, akrylnitril, vinylacetát, kyselina akrylová a kyselina metakrylová. Zvlášť výhodné sú poly(met)akryláty z dvoch alebo viacerých týchto monomérov, ktoré prípadne v menšom množstve môžu obsahovať aj ďalšie monoméry. Zvlášť výhodné polyméry obsahujú 1 až 30 hmotnostných dielov monomérov, obsahujúcich skupiny karboxylových kyselín, 30 až 70 hmotnostných dielov monomérov, ktoré tvoria homopolyméry s teplotami prechodu pod 20 °C, s výhodou esterov kyseliny akrylovej s C₁-C₈-alkoholmi a/alebo kyseliny metakrylovej s C₄-C₈-alkoholmi a 30 až 70 hmotnostných dielov monomérov, ktoré tvoria homopolyméry s teplotami prechodu nad teplotou miestnosti, s výhodou esterov kyseliny metakrylovej s C₁-C₃-alkoholmi alebo styrolu. Ak sa použijú viaceré rozdielne polymérne zlúčeniny vyššie uvedeného druhu v zmesi, teplota tvorby filmu, ktorá sa zistí pre zmes, má ležať v oblasti medzi 0 až 70 °C. Uvedené teploty tvorby filmu sa

vzťahujú na systém bez zmäkčovadiel, t.j. na polyméry bez ďalších prísad.

Prostriedky podľa tohto vynálezu môžu obsahovať uvedené polyméry v množstvách až do 30 % hmotn., najmä medzi 2 až 10 % hmotn.. Tieto číselné údaje sa vzťahujú na čisté polyméry. Ak sa pri príprave suspenzií podľa tohto vynálezu vychádza z dispergovaných polymérov, tak ako sa tieto často komerčne ponúkajú, treba pri príprave prostriedkov podľa tohto vynálezu použiť príslušne väčšie množstvá týchto disperzií.

Okrem vyššie uvedených zložiek môžu samoleštiace emulzie podľa tohto vynálezu obsahovať ďalšie účinné a pomocné látky v menších množstvách, pokiaľ tieto neovplyvňujú pozitívne vlastnosti prostriedkov. Ako príklady uveďme zmäkčovadlá, pomocné zmáčacie a stekucovacie prostriedky, zmáčavé živice a parfémové oleje.

Zmäkčovadlá slúžia na modifikovanie konzistencie filmu, pričom sa rozlišujú dočasné zmäkčovadlá a trvalé zmäkčovadlá. U dočasných zmäkčovadiel ide o prchavé hydrofilné rozpúšťadlá, ktoré podporujú zbíhanie sa polymérnych čiastočiek pri tvorbe filmu. Príkladmi sú etylénglykol, dietylénglykol, ako aj glykoléter. Ich podiel v prostriedkoch podľa tohto vynálezu nie je vo všeobecnosti nad 15 % hmotn., s výhodou medzi 0,5 až 10 % hmotn.. Trvalé zmäkčovadlá sú kvapaliny, ktoré za normálnych podmienok nie sú prchavé, takže pomocou nich možno trvale ovplyvňovať stav ochranného filmu. Príkladmi takých zmäkčovadiel sú dibutylftalát, tributylfosfát, tributoxyetylfosfát a N-metylkaprolaktám. Aj tento typ zmäkčovadiel sa v suspenziách podľa tohto vynálezu nenachádza vo všeobecnosti vo väčších množstvách než 15 % hmotn.. Výhodný je obsah 0,5 až 10 % hmotn..

Zmáčacie a stekucovacie pomocné prostriedky slúžia na to, aby zlepšili zmáčanie ošetrovaného povrchu pri nanášaní samoleštiacej emulzie; okrem toho sa tým uľahčí riedenie prostriedkov vodou, napríklad pri nanášaní na vlhké dlážky. Použiť sa dajú bežné tenzidy, najmä neiónové a aniónové tenzidy, napríklad etoxyláty alkoholov alebo alkylbenzolsulfonátov a sulfátov mastných alkoholov s dlhými reťazcami. Veľ-

mi často sa tu používajú aj fluorované tenzidy, ktoré spôsobia mimoriadne silné zníženie povrchového napätia. Obsah zmáčacích a stekucovacích pomocných prostriedkov nie je vo všeobecnosti nad 5 % hmotn., vzťahnuté na celkovú hmotnosť samoleštiacej emulzie. S výhodou je tento obsah medzi 0,1 až 2 % hmotn.. Zmáčanie povrchu pri nanášaní možno zlepšiť aj pomocou zmáčavých živíc. U týchto živíc ide napríklad o styrol-maleinátové živice alebo o číre polyakryláty. Ich obsah v uvedených prostriedkoch nie je vo všeobecnosti nad 5 % hmotn., s výhodou sa používa medzi 0,1 až 2 % hmotn..

Prípravu uvedených prostriedkov možno uskutočniť podľa bežných postupov suspendovania. Tak napríklad možno pracovať metódou voda-vo-vošku alebo metódou vosk-vo-vode. pH hodnota sa prípadne nastaví alkáliami na požadovanú hodnotu v neutrálnnej oblasti (pH 5 až pH 9).

Samoleštiace emulzie podľa tohto vynálezu sa používajú spravidla nezriedené: Emulzie sa nanesú na povrch a tam sa pomocou mäkkého predmetu, napríklad špongie alebo handry, rovnomerne rozotrujú v požadovanom množstve. Po odparení vody zostane pri tomto spôsobe ošetrovania mimoriadne rovnomerný lesklý ochranný film.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Najskôr sa z voskov a emulgátorov, uvedených v tabuľke, pripravila emulzia vosk-vo-vode a táto sa potom zmiešala so zvyšnými zložkami na hotové prostriedky. V tabuľke uvedené čísla, pokiaľ nie je uvedené ináč, sú v hmotnostných percentách a vzťahujú sa na čisté účinné látky. Takto pripravené samoleštiace emulzie sa potom testovali na stálosť pri skladovaní v chlade a na ich rozlivové vlastnosti.

Na posúdenie stálosti v chlade sa vzorky uskladnili pri 0 až 3 °C na 12 týždňov. Počas tejto doby sa vzorky každý týždeň vybrali z mrazničky a po dosiahnutí teploty miestnosti sa vizuálne ohodnotili. Viditeľnými znakmi nestálosti bolo vyvločkovanie, usadeniny, povlaky a zmena viskozity. Hodnotenie sa uskutočňovalo podľa nasledujúcej stupnice:

- 0 jednoliata, homogénna vzorka
- 1 ľahký povlak alebo usadenina po 12 týždňoch
- 2 ľahký povlak alebo usadenina po 3 týždňoch
- 3 stredný povlak alebo usadenina po 3 týždňoch
- 4 silný povlak alebo usadenina po 3 týždňoch
- 5 veľmi silný povlak alebo usadenina po 3 týždňoch

Rozlivové vlastnosti sa zisťovali praktickým použitím na čiernych neošetrovaných PVC pásoch. Na to sa pre každý test rovnomerne nanieslo na PVC dosku s rozmermi 30 x 60 cm 10 ml suspenzie, ktorá sa mala testovať, pomocou ručného nanášacieho zariadenia. Nanášacie zariadenie pozostávalo z čalúnickej velúrovej látky, napätej v ráme, ktorej účinná plocha bola 20 x 55 cm. Po zaschnutí sa vizuálne hodnotil vzhľad povrchu podľa nasledujúcej stupnice:

- 0 bez pruhov
- 1 slabo viditeľné rovnomerné pruhy
- 2 zreteľne viditeľné pruhy
- 3 zreteľné nerovnomerné pruhy
- 4 silné nepravidelné zvyšky

	1	2
izotiazolín	0,02	-
montánný vosk, bod odkvapnutia 82 °C	3,5	3,5
esterový vosk, bod tuhnutia 85 °C	3,5	3,5
oleylcetylalkohol + 23 EO	0,5	0,5
izotridecylalkohol + 8 EO	1,0	1,0
styrolakrylát MFT 45 °C*	4,5	4,5
Zonyl FSJ (fluórtenzid)	0,02	0,02
dietylénetanolamín	0,3	0,3
parfum	0,2	0,2
dietylénglykolmono-n- -butyléter	-	10,0
voda	do 100	do 100
pH hodnota	8,4	8,4
skladovacia stálosť pri 0 až 3 °C	3	0
rozliv	4	1

* MFT = minimálna teplota tvorby filmu

Z výsledkov testov sú zrejme výhodné vlastnosti samo-leštiacej emulzie 2 oproti porovnávaciemu príkladu 1.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Vodná samoleštiaca emulzia na ošetrovanie dlážok, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že v nezriedenom stave vykazuje hodnotu pH medzi 5 až 9 a obsahuje prírodný alebo syntetický vosk a monoalkyldietylén glykoléter s 1 až 4 C-atómami v alkylovej časti alebo zmes takýchto éterov.

2. Samoleštiaca emulzia podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že jej hodnota pH v nezriedenom stave je medzi 6 až 8.

3. Samoleštiaca emulzia podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 alebo 2, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje monoalkyldietylén glykoléter zo skupiny, obsahujúcej dietylénglykolmonometyléter, dietylénglykolmonoetyléter, dietylénglykolmono-n-butyléter a ich zmesi.

4. Samoleštiaca emulzia podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 3, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsah vosku v nej je medzi 2 až 50 % hmotn., s výhodou medzi 2 až 15 % hmotn..

5. Samoleštiaca emulzia podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 4, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že ďalej obsahuje až do 30 % hmotn., s výhodou 2 až 10 % hmotn., aspoň čiastočne vo vode nerozpustnej polymérnej zlúčeniny s minimálnou teplotou tvorby filmu medzi 0 až 70 °C alebo zmes viacerých polymérnych zlúčenín, ktorá vykazuje túto vlastnosť.

6. Samoleštiaca emulzia podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 5, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje 0,05 až 11 % hmotn., s výhodou 3 až 8 % hmotn. monoalkyldietylén glykolétera s 1 až 4 C-atómami v alkylovej časti alebo zmesi takýchto éterov.

7. Samoleštiaca emulzia podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 6, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje vosk zo skupiny, obsahujúcej montánny esterový vosk, parafínový vosk, karnaubský vosk, polyetylénový vosk a ich zmesi.

8. Samoleštiaca emulzia podľa nároku 7, v y z n a č u - j ú c a s a t ý m, že obsahuje zmes montánneho esterového vosku s polyetylénovým voskom alebo karnaubským voskom.

9. Použitie samoleštiacej emulzie podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 8 v nezriedenom stave na ošetrovanie dlážok.