

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

304 812

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2012-762**
(22) Přihlášeno: **08.11.2012**
(40) Zveřejněno: **12.11.2014**
(Věstník č. 46/2014)
(47) Uděleno: **01.10.2014**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **12.11.2014**
(Věstník č. 46/2014)

C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/50 (2006.01)
C08G 18/81 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(56) Relevantní dokumenty:

WO 2010/069997 A; EP 2 050 798 A.

(73) Majitel patentu:
SYNPO, akciová společnost, Pardubice, CZ
Centrum organické chemie s.r.o., Rybitví, CZ
INOTEX spol. s r.o., Dvůr Králové nad Labem, CZ

(72) Původce:
Ing. Jiří Horálek, CSc., Pardubice, CZ
Ing. Kateřina Zetková, Pardubice, CZ
Ing. Jiří Akrman, CSc., Lázně Bohdaneč, CZ
Ing. Lubomír Kubáč, Pardubice - Rybitví, CZ
Ing. Lenka Martinková, Vítězná, CZ
Ing. Jan Marek, CSc., Dvůr Králové nad Labem, CZ

(74) Zástupce:
PatentCentrum Sedlák a Partners s.r.o., Ing. Jiří
Sedlák, Husova 5, 370 01 České Budějovice

(54) Název vynálezu:

**Samočisticí nátěrový systém nebo
samočisticí impregnační a/nebo zátěrový
systém na přírodní nebo syntetické
materiály a způsob jeho přípravy**

(57) Anotace:

Předmětem řešení je samočisticí nátěrový, impregnační případně zátěrový systém vhodný pro aplikaci na přírodní nebo syntetické materiály, zejména na textil nebo do nátěrových hmot, laků či emailů. Samočisticí efekt zajišťuje vhodná mikrodisperze nebo nanodisperze oxidu Ti nebo Zn, která je pro eliminaci negativních účinků těchto fotoaktivních oxidů na stabilitu ošetřovaného povrchu smísená s vodnou disperzí hybridního termoreaktivního silikonakrylurethanového polymeru s alespoň jednou částečně enkapsulovanou polydimethylsiloxandioloovou složkou (PMDS – diol). Výhoda řešení spočívá ve zvýšené a stabilní ochraně ošetřovaného povrchu před degradací fotoaktivními oxidy.

CZ 304812 B6

Samočisticí nátěrový systém nebo samočisticí impregnační a/nebo zátěrový systém na přírodní nebo syntetické materiály a způsob jeho přípravy

5 Oblast techniky

Vynález se týká samočisticích nátěrových, impregnačních a zátěrových systémů použitelných pro samočisticí povlaky materiálů, zajišťujících ochranu proti fotokatalytickým účinkům oxidů Ti a Zn. Tyto systémy resp. povlaky jsou vhodné k aplikaci na textilní materiály pro přípravu textilních povrchů se samočisticím efektem, které jsou zároveň chráněny před fotokatalytickým poškozením, stejně jako pro aplikace v oblasti nátěrových hmot s obdobným ochranným účinkem.

Dosavadní stav techniky

Oblast aplikace samočisticích povlaků přírodních nebo syntetických materiálů, obsahujících fotoaktivní komponenty na bázi oxidů kovů, zejména pak oxidu titaničitého a oxidu zinečnatého, zažívá v posledních letech výrazný vzestup zájmu jak ze strany pracovníků v oblasti výzkumu, tak i v oblasti průmyslové aplikace. Tento zájem souvisí s technickými možnostmi přípravy a výroby oxidu titaničitého i zinečnatého ve formě pigmentu, jehož primární částice dosahují průměru od 10 do 60 nm. Částice takového průměru vykazují velký specifický povrch a následně o několik řádů vyšší fotoaktivitu než u standardního pigmentu. Fotoaktivita oxidu kovů jako je titan, zinek či železo souvisí s jejich schopností absorbovat UV záření v rozsahu od 350 do 400 nm a generovat volné radikály, které působí degradativně na organické materiály a mikroorganismy.

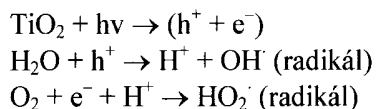
Výše uvedená vlastnost je v současné době využívána na površích, jejichž nosiče jsou na bázi anorganických materiálů. Na tento povrch se nanesou prekurzory oxidů kovů, které po vypálení na 450 až 800 °C vytváří tenkou vrstvu nanočástic příslušných oxidů kovů. Tyto pak působí antimikrobiálně a vykazují tzv. samočisticí efekt, kdy nečistoty ulpívající na těchto površích jsou degradovány působením volných radikálů. Tyto povrchy pak navíc vykazují tzv. superhydrofilní vlastnosti umožňující snadné omytí veškerých nečistot.

Druhým způsobem je aplikace oxidů kovů ve formě disperzí. Při výrobě se obdrží pevné materiály ve formě aglomerátů primárních částic o průměru 10 až 60 nm. Tyto aglomeráty pak mají průměr až desítky μm a pro aplikační účely je nutno je desintegrovat. Používají se různé mlecí techniky, přičemž jako nejúčinnější se jeví metoda mokrého mletí s přidavkem dispergačních činidel, které zabraňují další aglomeraci obdržených částic. Takto lze připravit stabilní mikrodisperzi obsahující částice o průměru 100 až 200 nm. Tuto mikrodisperzi je pak možno použít pro funkční povrchovou úpravu ať již ve formě směsí s filmotvornými aditivy, nebo s vybraným nátěrovým systémem.

Z aplikačního hlediska pak vykazuje velké potíže působení fotoaktivních oxidů kovů, pokud jsou nosičem organické materiály. V této souvislosti jsou zejména zkoumány textilní materiály a nátěrové systémy. V obou případech se jedná o polymerní materiály, které se v důsledku zvýšeného působení volných radikálů rozkládají na menší polymerní řetězce, případně se zcela rozkládají. To má pak za následek tzv. křídování u nátěrových systémů, které se projevuje drolením povrchového filmu a jeho smýváním, čímž se nejen ztrácí fotoaktivní účinek tohoto filmu, ale má to za následek také ztrátu požadovaného ochranného a estetického efektu. U textilních materiálů dochází pak jednak k vymývání fotoaktivních částic, ale současně také ke ztrátě pevnosti nosného materiálu a tím i ke ztrátě jeho funkčních vlastností.

Princip působení fotoaktivního oxidu titaničitého spočívá v jeho schopnosti absorbovat UVA záření s maximem okolo 350 nm. Dopadající foton způsobí excitaci elektronu ze základního do excitovaného stavu (tzv. vodivostní pás). V základním valenčním pásu pak zůstane tzv. kladná

elektronová díra (h^+), která se vyznačuje vysokou reaktivitou a způsobuje vznik volných radikálů, které následně atakují veškeré organické materiály a způsobují následné radikálové degradační reakce. Celý systém je pak urychlen přítomností vody (dostačující je i vzdušná vlhkost) a kyslíku. Celý proces je znázorněn v následujícím schématu popisujícím děj, který probíhá na povrchu částice po dopadu UV záření o dané vlnové délce:



Jedněmi z látek organického původu, které tomuto fotokatalytickému ději odolávají, jsou organické sloučeniny Si, zejména pak polymerního charakteru. Filmotvornými vlastnostmi se pak vyznačují polysiloxany, jejichž hlavními zástupci jsou polydimethylsiloxan (dále jen „PMDS“) a polyfenylmethylsiloxan.

V oblasti filmotvorných syntetických polymerů lze v posledních několika letech pozorovat výrazný odklon od systémů rozpouštědlových a naopak posun k systémům na vodní bázi. Preferovány jsou zejména disperzní polymerní systémy. V textilních aplikacích lze navíc jen velmi obtížně volit takové rozpouštědlo, které by bylo zcela inertní vůči vláknu přírodního či syntetického charakteru.

Emulze polymerních Si sloučenin typu PMDS jsou již dnes známé a běžně komerčně dostupné. Jejich použití k aditivaci jiných vodných disperzí však činí značné potíže. Pokud se nastavením vhodného systému povrchově aktivních látek podaří vůbec zajistit stabilitu směsné disperze např. typu PMDS–Akrylát, nebo PMDS–Polyuretan, dochází vzhledem k rozdílné polaritě při koalescenci částic a tvorbě filmu k separaci fází, což má za následek nevratné defekty v lakovém filmu původního nosného polymeru. Z uvedeného hlediska se před vlastní dispergací kombinují s dalšími filmotvornými látkami za vzniku hybridních polymerů. Za perspektivní typ nosiče Si sloučenin je považován polyuretanový („PUR“) polymerní řetězec, u něhož lze oproti polymerátům typu (meth)akrylátů snadněji měnit poměr hydrofilní–hydrofobní části molekuly vhodnou volbou příslušnou polyolu nebo směsi polyolů. Popsány jsou polyesterdioly, polyetherdioly, polykarbonátdioly, polykaprolaktondioly či polyurethandioly, nebo jejich směsi [Bock M: Polyurethanes for Coatings. Curt R. Vincenz Verlag, Hannover, Germany 2001; US 6 365 697 (2002)].

Mnohé PUR disperze jsou syntetizovány za použití pomocných látek typu rozpouštědel a katalyzátorů. Mezi běžně používaná rozpouštědla patří zejména ketony, nebo deriváty 2–pyrrolidonu, méně pak estery, esteralkoholy a aromáty [EP 0 669 352 B1, EP 0 353 797 A1]. Některá z nich se z disperzního systému ke konci syntézy z větší míry vydestilují, jiná zůstávají jeho nedílnou součástí. K urychlení reakce mezi isokyanátovými a hydroxylovými skupinami se rovněž používají specifické katalyzátory např. typu sloučenin Sn^{4+} nebo jiné organokovové sloučeniny na bázi Pb^{2+} , Sb^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} apod. [Szycher M.: Handbook of Polyurethanes. 1 edition CRC Press 1999, ISBN 10: 0849306027; Szycher M.: Szycher's Handbook of Polyurethanes. 2 edition CRC Press 2012, ISBN–13: 978–1439839584; US 5 787 218 (1998); US 6 410 609 (2002); US 6 794 445 (2004); US 2005/0287348 A1]. V literárních a patentových pramenech jsou dále popsány různé způsoby, jak zavést do PUR řetězce Si skupiny. Jednou z možností je např. silylace za vzniku Si–O–Si můstků pomocí příslušných aminosilanů např. aminopropyltrimethoxysilanu, aminopropyltriethoxysilanu, bis(trimethoxysilylpropyl)aminu apod. [US 5 681 622 (1997), US 5 760 123 (1998), PCT/EP97/04821 (1997), WO 98/10 028 (1998)]. Nevýhodou je snadná hydrolyzovatelnost alkokoxysilanových skupin ve vodném prostředí. Obdobou je použití reaktivních Si–monomerů typu methakryloyloxypropyltrimethoxysilanu nebo vinyltriethoxysilanu v akrylátové chemii [Park H. S. a kol., J. of Coat. Techn 1, 2003]. US 2010/0310882 popisuje dvousložkový PUR systém, kde je siloxan do polymerní složky před vytvrzením vmíchán ex-post. Stabilita zde není popsána. Přípravu silikonového PUR systému v N–methylpyrrolidonu za katalýzy Sn^{4+} s použitím Si–diolu popisuje US 6 794 445 (2004). Předpolymer je následně síťován pomocí trimethylolpropanu. Takto vznikají dlouhé polymerní řetězce s nízkou hustotou po-

lymerní síť trojrozměrné struktury. Přípravu Si–PUR polymeru s použitím Si–diolu popisuje dále US 2008/0241550 A1. Syntéza je vedena v N–methylpyrrolidonu za katalýzy Sn^{4+} a polymer je následně terminován aminopropyltrimethoxysilanem, resp. N–methyaminopropyltrimethoxysilanem. Dispergace je zde podpořena opět hydrolyzou Si–O–Met skupin za současného odštěpení methylalkoholu.

Z aplikačního, tj. ekologického a zejména hygienického hlediska, je však přítomnost všech výše uvedených extrahovatelných nízkomolekulárních komponent nepřijatelná, proto nejsou ani takto připravené známé disperze filmotvorných polymerních látek na bázi Si sloučenin vhodné k použití v systémech obsahujících fotoaktivní materiály na bázi oxidů kovů, zejména oxidu titaničitého a oxidu zinečnatého.

Podstata vynálezu

Předložený vynález představuje aplikačně efektivní způsob použití fotoaktivní mikrodisperze oxidu titaničitého pro nátěrové systémy a textilní materiály tak, aby po jeho aplikaci bylo docíleno vysoké míry samočisticích účinků při zachování dlouhodobé stability těchto povrchových úprav při současné eliminaci negativních vedlejších účinků na stabilitu ošetřovaného povrchu. S výhodou je pro tyto aplikace používán nanonizovaný oxid titaničitý ve formě vodné mikrodisperze. Průměr částic oxidu titaničitého či zinečnatého v této mikrodisperzi bývá 100 až 200 nm. Tyto částice jsou tvořeny aglomeráty primárních částic o průměru 10 až 60 nm. Tato mikrodisperze je zabudována do mikrodisperze polymerního nosiče, který je ošetřen kompatibilním dispergačním systémem.

Předložený vynález řeší výše uvedené nedostatky na základě přípravy hybridních termoaktivních silikonakrylurethanových polymerů, kdy je syntéza základního PUR polymeru vedena za přítomnosti (meth)akrylátových monomerů. PUR polymer je částečně terminován vícefunkčním hydroxylovým typem (meth)akrylátového monomeru a po dispergaci je celý systém zesíťován redox iniciačním systémem. Popisovaného ochranného účinku podle předloženého vynálezu se dosáhne zavedením primárního Si–diolu, konkrétně PMDS–diolu definované molekulové hmotnosti jako reaktivní komponenty, do struktury uvedených akrylurethanových disperzních systémů s vyšší hustotou polymerní sítě trojrozměrné struktury jako součásti kompozice ve směsi s mikro– či nanodisperzí fotoaktivních TiO_2 a ZnO .

Slučitelnosti PMDS–diolu je zde dosaženo předpokládaným chemickým zabudováním do struktury PUR řetězce. Ukazuje se však, že vznik silylurethanové vazby $\text{R}_1\text{–NH–COO–Si–R}_2$ reakcí mezi $\text{R}_1\text{–NCO}$ a $\text{R}_2\text{–Si–OH}$ je výrazně závislá na reakčních podmínkách. Literární prameny popisují odlišný reakční mechanismus. Hydroxylové skupiny, vázané na polydimethylsiloxanovém řetězci, nereagují vždy se skupinami isokyanátovými za vzniku odpovídajících urethanových vazeb, nýbrž že isokyanátové skupiny odštěpují ze silanolů vodu za tvorby nových siloxanových skupin (O–Si–O–) při současném růstu polydimethylsiloxanového řetězce (sekundárně vzniklý PMDS polymerní řetězec). Odštěpená voda pak reaguje se skupinami isokyanátovými za vzniku nestálých vnitřních esterů kyseliny karbamové. Ty uvolňují plynný CO_2 za tvorby aminů, které v konečné fázi reagují s NCO za vzniku substituovaných močovin. Sumárně je tento proces schematicky znázorněn. Poměr chemicky a fyzikálně vázaných PMDS polymerních řetězců stejně jako rozdíl v molekulových hmotnostech primárních a sekundárně vzniklých PMDS polymerních řetězců však není znám.

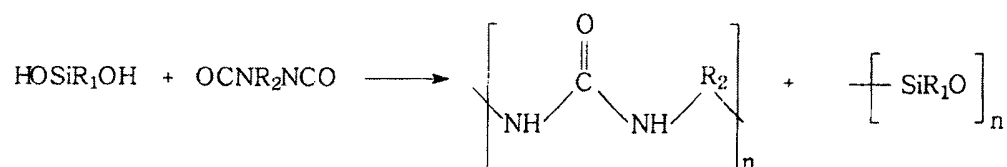


Schéma reakce isokyanátů se silanoly [V. D. Sheludyakov, V. P. Kozyukov, V. F. Mironov, Russian Chemical Reviews, 45 (3), 1976]

5 Této jinak nežádoucí reakce je zde naopak využito ve prospěch vzniku výšemolekulárního PMDS „in-situ“ a jeho následné enkapsulaci do síťovaného akrylurethanového disperzního polymerního systému.

10 Zesítním dojde k enkapsulaci PDMS do akrylurethanových disperzních částic, čímž je zabráněno separaci fází a rozsazení polymerních řetězců odlišné polarit. K podpoře enkapsulace a eliminaci fázové separace je třeba zajištění vyšší hustoty polymerní sítě trojrozměrné struktury částečně vzájemně se prolínajících polymerních řetězců a následně sítě („interpenetrating network“), čehož se s výhodou dosahuje použitím vícefunkčních reaktivních radikálově polymerizovatelných monomerů k terminaci PUR řetězce. Dle předloženého vynálezu byly jako terminační složky PUR řetězce navrženy 3-akryloyloxy-2-hydroxypropylmethakrylát, pentaerythritol triakrylát, 15 glycerin dimethakrylát, pentaerythritol diakrylát monostearát, nebo bis[2-(methakryloyloxy)-ethyl] fosfát. Obsah C=C vazeb vícefunkčních monomerů (počítáno jako $\text{CH}_2=\text{C}-$, rel. molekulová hmotnost 26) by neměl překročit 2 % hmotnostní, vztaženo na obsah polymerních diolových složek, neboť vysoký stupeň zesítnění vede k eliminaci filmotvorných vlastností systému.

20 Ke stabilizaci PUR disperzí se v převážné míře používá vysoce polární kyselina dimethylolpropionová [kyselina 2,2-bis(hydroxymethyl)propionová; CAS(4767-03-7); Mh=134,13; Bt.=190 °C]. Tato látka je velmi špatně rozpustná v nepolárním či slabě polárním prostředí různých již zmíněných typů polyolů. Syntéza tak vyžaduje vyšších teplot a delších časů, popřípadě i speciálních typů katalyzátorů o vysokém stupni zdravotní nebezpečnosti.

25 Z důvodu značně vysokých hydrofobních vlastností PMDS, zejména pak výšemolekulárních typů, jsou dle předloženého vynálezu ke stabilizaci výhodně použity diolové kyseliny, jejichž příprava spočívá v jednoduché adiční reakci vhodného aminoalkoholu na příslušný anhydrid kyseliny. K přípravě těchto diolových kyselin lze s výhodou využít diethanolamin nebo diisopropanolamin, 2-amino-1, 3-propandiol („serinol“), 2-amino-2-methyl-1,3-propandiol nebo 3-methylamino-1, 2-propandiol. Jako anhydridickou složku lze pak s výhodou použít zejména 30 alifatické a cykloalifatické monoanhydridy, např. anhydrid kyseliny jantarové, glutarové, adipové, malonové, maleinové, itakonové, citrakonové, akonitové, tetrahydroftalové, methyltetrahydroftalové, hexahydroftalové, methylhexahydroftalové, nadikové, methylnadikové, trimellitové, tak i různé adiční produkty, např. anhydrid kyseliny 2-dodecenylijantarové jako adiční produkt 35 maleinanhydridu s 1-dodecenem. Aromatické systémy jsou nevhodné, neboť snižují odolnost proti UV záření a způsobují žloutnutí. Obsah stabilizujících hydroxykyselin se většinou pohybuje v rozmezí 0,1 až 0,6 mol, vztaženo na 1 mol sumy polymerních diolových složek. Za optimální je obecně považována střední hodnota, tj. kolem 0,35 mol. Vyšší koncentrace zajišťuje sice vyšší 40 stabilitu systému a nižší velikost disperzních částic. Na druhou stranu s tím však souvisí nežádoucí enormní nárůst viskozity systému. Koncentrační hladinu je tedy třeba volit pro tu kterou aplikaci individuálně.

45 Z disperzních částic hybridního silikonakrylurethanového polymeru směřují navíc do kontinuální fáze funkční skupiny schopné za zvýšené teploty vzájemné chemické reakce, takže síťová hustota může být v konečné aplikační fázi ještě zvýšena tepelným dotvrzením. Tyto funkční skupiny pocházejí z reaktivních monomerů typu hydroxyalkylamidů či alkoxyamidů α,β -nenasycených kyselin, s výhodou kyseliny akrylové či methakrylové, nebo jejich směsi.

50 Takto koncipovaný hybridní silikonakrylurethanový polymer je odolný vůči fotokatalytickým účinkům fotoaktivních TiO_2 , resp. ZnO , které jsou součástí kompozice ve formě mikro- nebo nanočástic, čímž je zajištěn samočisticí účinek celé formulace. Přítomnost chemicky vázaných vícefunkčních hydroxylových monomerů v polymerním řetězci, způsobuje zvýšení hustoty polymerní sítě. PMDS-diol zajišťuje stabilitu polymerního systému a odolnost proti degradaci fotoaktivními oxidy. Např. nátěrový systém na bázi PMDS-diolu tedy likviduje veškerou nežádoucí 55

organickou hmotu (bakterie, plísňe, kvasinky, řasy, sinice, mechy, lišejníky, atd., avšak sám je této degradaci oproti jiným běžným filmotvorným látkám přírodního či syntetického charakteru odolný.

- 5 Výhody 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.

10 Příklady provedení vynálezu

Rozumí se, že dále popsané a zobrazené konkrétní příklady uskutečnění vynálezu jsou představovány pro ilustraci, nikoli jako omezení příkladů uskutečnění vynálezu na uvedené příklady. 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.

20 A. Příklady syntézy diolových kyselin

Oběcný způsob přípravy diolových kyselin

Do reakční baňky, opatřené míchadlem, sestupným chladičem, vstupem pro přívod inertního plynu (s výhodou argon) a vstupem pro dávkování surovin, se předloží příslušný aminoalkohol a ekvivalentní hmotnostní množství bezvodého rozpouštědla s nízkou tenzí páry (ethylacetát, 2-butanon apod.). Přidá se terciární amin, s výhodou triethanolamin, v množství 1 % hmotnostní, vztaženo na použitý anhydrid. Obsah baňky se vytemperuje na 70 až 75 °C, pustí se míchání a přívod inertního plynu. Do homogenní směsi se pozvolna dává ekvimolární množství odpovídajícího anhydridu, vztaženo na aminoalkohol. Teplota reakční směsi mírně stoupá, adiční reakce je exotermní. Po ukončení přidávku anhydridu se reakční směs temperuje ještě 60 minut. Následně se pomocné rozpouštědlo vakuově vydestiluje.

35 Příklad A-1 Příprava N,N-bis(2-hydroxypropyl)amidu kyseliny hexahydroftalové

Diolová kyselina se připraví dle obecného postupu adiční reakcí diisopropylaminu na hexahydroftalanhydrid.

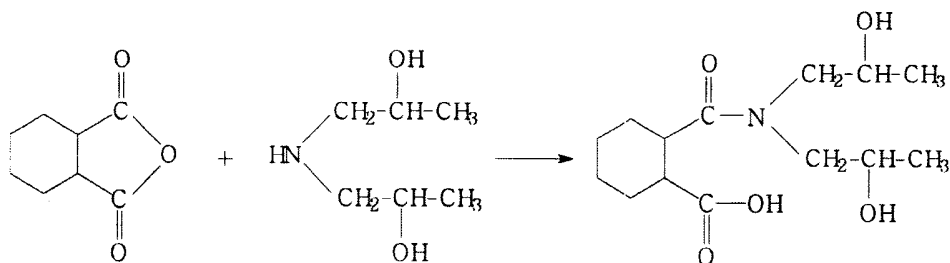


Schéma vzniku diolové kyseliny [N,N-bis(2-hydroxypropyl)amidu kyseliny hexahydroftalové]

45 Příklad A-2 Příprava N,N-bis(2-hydroxypropyl)amidu kyseliny glutarové

Diolová kyselina se připraví dle obecného postupu adiční reakcí diisopropylaminu na glutarové anhydrid.

Příklad A-3 Příprava N,N-bis(2-hydroxyethyl)amidu kyseliny methylnadikové

Diolová kyselina se připraví dle obecného postupu adiční reakcí diethanolaminu na anhydrid kyseliny methylnadikové.

5

Příklad A-4 Příprava N-(1-hydroxymethyl-2-hydroxyethyl)amidu kyseliny methyltetrahydro-ftalové

Diolová kyselina se připraví dle obecného postupu adiční reakcí 2-amino-1,3-propandiolu na anhydrid kyseliny methyltetrahydroftalové.

10

Příklad A-5 Příprava N(1,2-dihydroxy-3-propyl)amidu kyseliny tetrahydroftalové

Diolová kyselina se připraví dle obecného postupu adiční reakcí 3-amino-1,1-propandiolu na anhydrid kyseliny tetrahydroftalové.

15

20 Příklad A-6 Příprava N-methyl, N-1-(1,3-dihydroxypropyl)amid kyseliny methylhexahydro-ftalové

Diolová kyselina se připraví dle obecného postupu adiční reakcí 3-amino-1,3-propandiolu na anhydrid kyseliny methylhexahydroftalové.

25

Příklad A-7 Příprava N-(1-hydroxymethyl-2-hydroxyethyl)amidu kyseliny adipové

Diolová kyselina se připraví dle obecného postupu adiční reakcí 2-amino-1,3-propandiolu na anhydrid kyseliny adipové.

30

Příklad A-8 Příprava N,N-bis(2-hydroxyethyl)amidu kyseliny nadikové

Diolová kyselina se připraví dle obecného postupu adiční reakcí diethanolaminu na anhydrid kyseliny nadikové.

35

Příklad A-9 Příprava N,N-bis(2-hydroxyethyl)amidu kyseliny dodecenylnantarové

Diolová kyselina se připraví dle obecného postupu adiční reakcí diethanolaminu na anhydrid kyseliny dodecenylnantarové.

40

45 Příklad A-10 Příprava N-(1-hydroxymethyl-2-hydroxyethyl)amidu kyseliny dodecenylnantarové

Diolová kyselina se připraví dle obecného postupu adiční reakcí 2-amino-1,3-propandiolu na anhydrid kyseliny dodecenylnantarové.

50

Příklad A-11 Příprava N,N-bis(2-hydroxypropyl)amidu kyseliny adipové

Diolová kyselina se připraví dle obecného postupu adiční reakcí diisopropanolaminu na anhydrid kyseliny adipové.

55

Příklad A-12 Příprava N-(1-hydroxymethyl-2-hydroxyethyl)amidu kyseliny hexahydroftalové

Diolová kyselina se připraví dle obecného postupu adiční reakcí 2-amino-1,3-propandiolu na anhydrid kyseliny hexahydroftalové.

5

B. Příklady syntézy termoreaktivních silikonakrylurethanových disperzí

Příklad B-1 Příprava termoreaktivní silikonakrylurethanové disperze [15% Si-diol]

10

Do čtyřhrdlé sulfonační baňky, opatřené kotoučovým lopatkovým míchadlem, zpětným chladičem, vstupem pro dávkování surovin a vstupem pro přívod inertního plynu (argon), topným hnízdem a regulátorem teploty, se předloží Násada-1, sestávající z 11,25 g polydimethylsiloxandiolu [č. OH = 132 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 850], 63,75 g polyesterdiolu na bázi 1,6-hexandiolu, neopentylglykolu a kyseliny adipové [č. OH = 192,18 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 584], 13 g triethylaminu, 0,25 g 2,6-di-*terc*-butyl-4-methylfenolu, 0,25 g trifenylofosfitu, otevře se přívod argonu a za míchání při 200 až 250 ot/min. se obsah baňky vytemperuje k homogenizaci na 60 °C. Následně se během 30 minut dává Násada-2, sestávající ze směsi 125,3 g dicyklohexylmethan diisokyanátu [31,95 % NCO; relativní molekulová hmotnost 263] a 60 g butylmethakrylátu. Po ukončení příkapu se reakční směs během 45 minut postupně vytemperuje na 90 °C a při této teplotě se míchá 3 hodiny. Poté se dává Násada-3, sestávající z 61 g diolové kyseliny DK-1 [č. OH = 390,5 mg KOH/g; relativní molekulová hmotnost 287,35], 20 g butylmethakrylátu a 10 g hydroxyethylmethakrylátu a 3,3 g 3-akryloyloxy-2-hydroxypropylmethakrylátu a v temperaci se pokračuje další 2 hodiny. Následně se obsah baňky ochladí na 80 °C, otáčky míchadla se nastaví na 450 až 500 ot/min a prostřednictvím dělicí baňky se během 5 minut dává Násada-4, sestávající ze směsi 5,3 g ethylendiaminu, 7 g N,N-dimethylaminoethanolu a 50 g destilované vody. Po 5 minutách míchání se provede během 45 minut dispergace pozvolným přidávkem 589 g destilované vody (Násada-5). Poté se obsah baňky ochladí na 40 °C přidá se Násada-6, sestávající z 19 g butoxymethylakrylamidu a 100 g destilované vody a reakční směs se během dalších 30 minut domíchá.

Sítování disperzního systému se provede následovně: Ke 1000 g disperze se za míchání a chlazení naráz dává Násada-7, sestávající z 0,73 g *terc*-butyl hydroperoxidu (70% vodný roztok) v 9 g destilované vody. Ihned poté se dává Násada-8, sestávající z 0,17 g síranu železatoamonného a 1 g disiřičitanu sodného ve 43 g vody. Finální produkt se ponechá ještě 30 minut domíchat a poté se zfiltruje přes 40 μm polyamidovou plachetku. Sušina 33,4 % hmotnostních.

35

Příklad B-2 Příprava termoreaktivní silikonakrylurethanové disperze [50% Si-diol]

40

Do čtyřhrdlé sulfonační baňky, opatřené kotoučovým lopatkovým míchadlem, zpětným chladičem, vstupem pro dávkování surovin a vstupem pro přívod inertního plynu (argon), topným hnízdem a regulátorem teploty, se předloží Násada-1, sestávající z 30 g polydimethylsiloxandiolu [č. OH = 100 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 1125], 5 g polydimethylsiloxandiolu [č. OH = 132 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 850], 45 g polyesterdiolu na bázi 1,4-hexandiolu, a kyseliny adipové [č. OH = 238,7 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 470], 13 g triethylaminu, 0,25 g 2,6-di-*terc*-butyl-4-methylfenolu, 0,25 g trifenylofosfitu, otevře se přívod argonu a za míchání při 200 až 250 ot/min. se obsah baňky vytemperuje k homogenizaci na 60 °C. Následně se během 30 minut dává Násada-2, sestávající ze směsi 127,2 g dicyklohexylmethan diisokyanátu [31,95 % NCO; relativní molekulová hmotnost 263] a 60 g isobutylmethakrylátu. Po ukončení příkapu se reakční směs během 45 minut postupně vytemperuje na 90 °C a při této teplotě se míchá 3 hodiny. Poté se dává Násada-3, sestávající z 52,54 g diolové kyseliny DK-2 [č. OH = 453,8 mg KOH/g; relativní molekulová hmotnost 247,29], 20 g 2-ethylhexylmethakrylátu, 14,4 g 3-chlor-2-hydroxypropylmethakrylátu a 2,5 g 3-akryloyloxy-2-hydroxypropylmethakrylátu a v temperaci se pokračuje další 2 hodiny. Následně se obsah baňky

55

ochladí na 80 °C, otáčky míchadla se nastaví na 450 až 500 ot/min a prostřednictvím dělicí baňky se během 5 minut dávkuje Násada-4, sestávající ze směsi 9,67 g cyklohexandiaminu, 7 g N,N-dimethylaminoethanolu a 50 g destilované vody. Po 5 minutách míchání se provede během 45 minut dispergace pozvolným přidavkem 582 g destilované vody (Násada-5). Poté se obsah
 5 baňky ochladí na 40 °C přidá se Násada-6, sestávající ze 14 g butoxymethylakrylamidu, 5 g a 100 g destilované vody a reakční směs se během dalších 30 minut domíchá.

Sítování disperzního systému se provede následovně: Ke 1000 g disperze se za míchání a chlazení naráz dávkuje Násada-7, sestávající z 0,73g *tert*-butyl hydroperoxidu (70% vodný roztok)
 10 v 9 g destilované vody. Ihned poté se dávkuje Násada-8, sestávající z 0,17 g síranu železnatoamonného a 1 g disiřičitanu sodného ve 43 g vody. Finální produkt se ponechá ještě 30 minut domíchat a poté se zfiltruje přes 40µm polyamidovou plachetku. Sušina 33,4 % hmotnostních.

15 Příklad B-3 Příprava termoreaktivní silikonakrylurethanové disperze [75% Si-diol]

Do čtyřhrdlé sulfonační baňky, opatřené kotoučovým lopatkovým míchadlem, zpětným chladičem, vstupem pro dávkování surovin a vstupem pro přívod inertního plynu (argon), topným
 20 hnízdem a regulátorem teploty, se předloží Násada-1, sestávající ze 60 g polydimethylsiloxandiolu [č. OH = 100 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 1122], 12 g polyesterdiolu na bázi neopentylglykolu a kyseliny adipové [č. OH = 220,7 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 508,4], 8 g polyesterdiolu na bázi neopentylglykolu, 1,6-hexandiolu a kyseliny methylhexahydroftalové [č. OH = 53,07 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 2114,4], 13 g triethylaminu, 0,25 g 2,6-di-
 25 *tert*-butyl-4-methylfenolu, 0,25 g trifenyfosfitu, otevře se přívod argonu a za míchání při 200 až 250 ot/min. se obsah baňky vytemperuje k homogenizaci na 60 °C. Následně se během 30 minut dávkuje Násada-2, sestávající ze směsi 111,6 g dicyklohexylmethandiisokyanátu [31,95 % NCO; relativní molekulová hmotnost 263] a 60 g butylakrylátu. Po ukončení příkapu se reakční směs během 45 minut postupně vytemperuje na 90 °C a při této teplotě se míchá 3 hodiny. Poté se dávkuje Násada-3, sestávající z 51,7 g diolové kyseliny DK-5 [č. OH = 461,3 mg
 30 KOH/g; relativní molekulová hmotnost 243,26], 20 g ethylmethakrylátu, 10 g hydroxypropylmethakrylátu a 3,5 g glycerindimethakrylátu a v temperaci se pokračuje další 2 hodiny. Následně se obsah baňky ochladí na 80 °C, otáčky míchadla se nastaví na 450 až 500 ot/min a prostřednictvím dělicí baňky se během 5 minut dávkuje Násada-4, sestávající ze směsi 4,5 g ethylendiaminu, 7 g N,N-dimethylaminoethanolu a 50 g destilované vody. Po 5 minutách míchání se provede
 35 během 45 minut dispergace pozvolným přidavkem 524 g destilované vody (Násada-5). Poté se obsah baňky ochladí na 40 °C přidá se Násada-6, sestávající ze 17 g isobutoxymethylakrylamidu, 2 g monomethylolakrylamidu a 100 g destilované vody a reakční směs se během dalších 30 minut domíchá.

Sítování disperzního systému se provede následovně: K 1000 g disperze se za míchání a chlazení naráz dávkuje Násada-7, sestávající z 0,73 g *tert*-butyl hydroperoxidu (70% vodný roztok) v 9 g
 40 destilované vody. Ihned poté se dávkuje Násada-8, sestávající z 0,17 g síranu železnatoamonného a 1 g disiřičitanu sodného ve 43 g vody. Finální produkt se ponechá ještě 30 minut domíchat a poté se zfiltruje přes 40µm polyamidovou plachetku. Sušina 33,4 % hmotnostních.

45

Příklad B-4 Příprava termoreaktivní silikonakrylurethanové disperze [30% Si-diol]

Do čtyřhrdlé sulfonační baňky, opatřené kotoučovým lopatkovým míchadlem, zpětným chladičem, vstupem pro dávkování surovin a vstupem pro přívod inertního plynu (argon), topným
 50 hnízdem a regulátorem teploty, se předloží Násada-1, sestávající z 8,2 g polydimethylsiloxandiolu [č. OH = 45,32 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 2476], 15,2 g polydimethylsiloxandiolu [č. OH = 403,6 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 278], 54,6 g polyesterdiolu na bázi 1,4-butandiolu a kyseliny hexahydroftalové [č. OH = 155 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost
 55 724], 13 g triethylaminu, 0,25 g 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylfenolu, 0,25 g trifenyfosfitu, otevře

se přívod argonu a za míchání při 200 až 250 ot/min. se obsah baňky vytemperuje k homogenizaci na 60 °C. Následně se během 30 minut dává Násada-2, sestávající ze směsi 128,8 g dicyklohexylmethandiisokyanátu [31,95 % NCO; relativní molekulová hmotnost 263] a 60 g butylakrylátu. Po ukončení příkapu se reakční směs během 45 minut postupně vytemperuje na 90 °C a při této teplotě se míchá 3 hodiny. Poté se dává Násada-3, sestávající z 60,2 g diolové kyseliny DK-3 [č. OH = 396,1 mg KOH/g; relativní molekulová hmotnost 283,32], 20 g ethylakrylátu, 9 g hydroxyethylmethakrylátu a 5 g 3-akryloyloxy-2-hydroxypropylmethakrylátu a v 5
temperaturaci se pokračuje další 2 hodiny. Následně se obsah baňky ochladí na 80 °C, otáčky míchadla se nastaví na 450 až 500 ot/min a prostřednictvím dělicí baňky se během 5 minut dává Násada-4, sestávající ze směsi 14,45 g izoforondiaminu, 7 g N,N-dimethylaminoethanolu a 50 g
destilované vody. Po 5 minutách míchání se provede během 45 minut dispergace pozvolným
přídavkem 666 g destilované vody (Násada-5). Poté se obsah baňky ochladí na 40 °C přidá se
Násada-6, sestávající z 19 g isobutoxymethylakrylamidu a 100 g destilované vody a reakční
směs se během dalších 30 minut domíchá.

15 Sítování disperzního systému se provede následovně: Ke 1000 g disperze se za míchání a chlazení naráz dává Násada-7, sestávající z 0,73 g *tert*-butyl hydroperoxidu (70% vodný roztok) v 9 g destilované vody. Ihned poté se dává Násada-8, sestávající z 0,17 g síranu železnatoamonného a 1 g disiřičitanu sodného ve 43 g vody. Finální produkt se ponechá ještě 30 minut do-
míchat a poté se zfiltruje přes 40µm polyamidovou plachetku. Sušina 33,4 % hmotnostních.

Příklad B-5 Příprava termoreaktivní silikonakrylurethanové disperze [40% Si-diol]

25 Do čtyřhrdlé sulfonační baňky, opatřené kotoučovým lopatkovým míchadlem, zpětným chladičem, vstupem pro dávkování surovin a vstupem pro přívod inertního plynu (argon), topným hnízdem a regulátorem teploty, se předloží Násada-1, sestávající z 16 g polydimethylsiloxandiolu [č. OH = 204 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 550], 16 g polydimethylsiloxandiolu [č. OH = 64,75 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 1733], 48 g polyesterdiolu na bázi 1,6-
30 hexandiolu, neopentylglykolu a kyseliny methylhexahydroftalové [č. OH = 135,2 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 830], 13 g triethylaminu, 0,25 g 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylfenolu, 0,25 g trifenyfosfitu, otevře se přívod argonu a za míchání při 200 až 250 ot/min. se obsah baňky vytemperuje k homogenizaci na 60 °C. Následně se během 30 minut dává Násada-2, sestávající ze směsi 115,63 g dicyklohexylmethandiisokyanátu [31,95 % NCO; relativní molekulová hmotnost 263] a 60 g isobutylmethakrylátu. Po ukončení příkapu se reakční směs během 45 minut postupně vytemperuje na 90 °C a při této teplotě se míchá 3 hodiny. Poté se dává Násada-3, sestávající z 54,7 g diolové kyseliny DK-4 [č. OH = 436,2 mg KOH/g; relativní molekulová hmotnost 257,28], 20 g 2-ethylhexylakrylátu, 4,4 g glycerindimethakrylátu a 16,5 g 3-chlor-2-
40 hydroxypropylmethakrylátu a v temperaturaci se pokračuje další 2 hodiny. Následně se obsah baňky ochladí na 80 °C, otáčky míchadla se nastaví na 450 až 500 ot/min a prostřednictvím dělicí baňky se během 5 minut dává Násada-4, sestávající ze směsi 8,6 g cyklohexandiaminu, 7 g N,N-dimethylaminoethanolu a 50 g destilované vody. Po 5 minutách míchání se provede během 45 minut dispergace pozvolným přídavkem 638 g destilované vody (Násada-5). Poté se obsah baňky ochladí na 40 °C přidá se Násada-6, sestávající z 19 g butoxymethylakrylamidu a 100 g
45 destilované vody a reakční směs se během dalších 30 minut domíchá.

Sítování disperzního systému se provede následovně: Ke 1000 g disperze se za míchání a chlazení naráz dává Násada-7, sestávající z 0,73 g *tert*-butyl hydroperoxidu (70% vodný roztok) v 9 g destilované vody. Ihned poté se dává Násada-8, sestávající z 0,17 g síranu železnatoamonného a 1 g disiřičitanu sodného ve 43 g vody. Finální produkt se ponechá ještě 30 minut do-
míchat a poté se zfiltruje přes 40µm polyamidovou plachetku. Sušina 33,4 % hmotnostních.

Příklad B-6 Příprava termoreaktivní silikonakrylurethanové disperze [20% Si-diol]

55

Do čtyřhrdlé sulfonační baňky, opatřené kotoučovým lopatkovým míchadlem, zpětným chladičem, vstupem pro dávkování surovin a vstupem pro přívod inertního plynu (argon), topným hnízdem a regulátorem teploty, se předloží Násada-1, sestávající z 9,1 g polydimethylsiloxandiolu [č. OH = 204 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 550], 3,6 g polydimethylsiloxandiolu [č. OH = 45,32 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 2476], 23 g polyesterdiolu na bázi neopentylglykolu a kyseliny adipové [č. OH = 111,88 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 1003], 35 g polyesterdiolu na bázi neopentylglykolu a kyseliny methylhexahydroftalové [č. OH = 151,3 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 727], 51,7 g diolové kyseliny DK-5 [č. OH = 461,3 mg KOH/g; relativní molekulová hmotnost 243,26], 13 g triethylaminu, 0,25 g 2,6-di-*terc*-butyl-4-methylfenolu, 0,25 g trifenyfosfitu, otevře se přívod argonu a za míchání se při 160 až 180 ot/min. obsah baňky vytemperuje na 75 °C. Poté se dávákuje Násada-2, sestávající z 20 g ethylmethakrylátu, 10 g hydroxypropylmethakrylátu a 3,5 g glycerindimethakrylátu a po 20 minutách míchání se během 30 minut dávákuje Násada-3, sestávající ze směsi 100,6 g dicyklohexylmethandiisokyanátu [31,95 % NCO; relativní molekulová hmotnost 263] a 60 g butylakrylátu. Reakční směs se během 45 minut vytemperuje na 80 °C a v temperaturaci se pokračuje další 3 hodiny. Následně se otáčky míchadla nastaví na 450 až 500 ot/min a prostřednictvím dělicí baňky se během 5 minut dávákuje Násada-4, sestávající ze směsi 4 g ethylendiaminu, 7 g N,N-dimethylaminoethanolu a 50 g destilované vody. Po 5 minutách míchání se provede během 45 minut dispergace pozvolným přidavkem 524 g destilované vody (Násada-5). Obsah baňky se ochladí na 40 °C, přidá se Násada-6, sestávající z 17 g isobutoxymethylmethakrylamidu, 2 g monomethylolakrylamidu a 100 g destilované vody a reakční směs se během dalších 30 minut domíchá.

Síťování disperzního systému se provede následovně: K 1000 g disperze se za míchání a chlazení naráz dávákuje Násada-7, sestávající z 0,73 g *terc*-butyl hydroperoxidu (70% vodný roztok) v 9 g destilované vody. Ihned poté se dávákuje Násada-8, sestávající z 0,17 g síranu železatoamonného a 1 g disiřičitanu sodného ve 43 g vody. Finální produkt se ponechá ještě 30 minut domíchat a poté se zfiltruje přes 40µm polyamidovou plachetku. Sušina 33,4 % hmotnostních.

30

Příklad B-7 Příprava termoreaktivní silikonakrylurethanové disperze [40% Si-diol]

Do čtyřhrdlé sulfonační baňky, opatřené kotoučovým lopatkovým míchadlem, zpětným chladičem, vstupem pro dávkování surovin a vstupem pro přívod inertního plynu (argon), topným hnízdem a regulátorem teploty, se předloží Násada-1, sestávající z 29 g polydimethylsiloxandiolu [č. OH = 132 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 850], 18,2 g polyesterdiolu na bázi 1,4-butandiolu a kyseliny methyltetrahydroftalové [č. OH = 155,4 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 722], 25,3 g polyesterdiolu na bázi 1,6-hexandiolu a kyseliny tetrahydroftalové [č. OH = 131,2 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 858], 58 g diolové kyseliny DK-6 [č. OH = 131,2 mg KOH/g; relativní molekulová hmotnost 273,32], 13 g triethylaminu, 0,25 g 2,6-di-*terc*-butyl-4-methylfenolu, 0,25 g trifenyfosfitu, otevře se přívod argonu a za míchání při 160 až 180 ot/min. se obsah baňky vytemperuje na 75 °C. Poté se dávákuje Násada-2, sestávající z 20 g 2-ethylhexylmethakrylátu, 4,5 g hydroxyethylmethakrylátu, 6,65 g hydroxypropylmethakrylátu a 3,44 g pentaerythritoltriakrylátu a po 20 minutách míchání se během 30 minut dávákuje Násada-3, sestávající ze směsi 105,25 g dicyklohexylmethandiisokyanátu [31,95 % NCO; relativní molekulová hmotnost 263] a 60 g 2-ethylhexylakrylátu. Reakční směs se během 45 minut vytemperuje na 80 °C a v temperaturaci se pokračuje další 3 hodiny. Následně se otáčky míchadla nastaví na 450 až 500 ot/min a prostřednictvím dělicí baňky se během 5 minut dávákuje Násada-4, sestávající ze směsi 4 g ethylendiaminu, 3,8 g cyklohexyndiaminu, 7 g N,N-dimethylaminoethanolu a 50 g destilované vody. Po 5 minutách míchání se provede během 45 minut dispergace pozvolným přidavkem 541 g destilované vody (Násada-5). Obsah baňky se ochladí na 40 °C, přidá se Násada-6, sestávající z 14 g butoxymethylakrylamidu, 5 g isobutoxymethylmethakrylamidu a 100 g destilované vody a reakční směs se během dalších 30 minut domíchá.

Sítování disperzního systému se provede následovně: K 1000 g disperze se za míchání a chlazení
 5 naráz dává Násada-7, sestávající z 0,73 g *tert*-butyl hydroperoxidu (70% vodný roztok) v 9 g
 destilované vody. Ihned poté se dává Násada-8, sestávající z 0,17 g síranu železatoamonné-
 ho a 1 g disiřičitanu sodného ve 43 g vody. Finální produkt se ponechá ještě 30 minut domíchat a
 poté se zfiltruje přes 40µm polyamidovou plachetku. Sušina 33,4 % hmotnostních.

Příklad B-8 Příprava termoreaktivní silikonakrylurethanové disperze [20% Si-diol]

10 Do čtyřhrdlé sulfonační baňky, opatřené kotoučovým lopatkovým míchadlem, zpětným chladi-
 čem, vstupem pro dávkování surovin a vstupem pro přívod inertního plynu (argon), topným
 hnízdem a regulátorem teploty, se předloží Násada-1, sestávající z 4,3 g polydimethylsiloxandio-
 lu [č. OH = 204 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 550], 17,2 g polydimethylsiloxandiolu [č.
 15 OH = 100 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 1122], 36 g polyesterdiolu na bázi neopentyl-
 glykolu, kyseliny tetrahydroftalové a kyseliny adipové [č. OH = 155,2 mg KOH/g; rel. moleku-
 lová hmotnost 723], 24 g polyesterdiolu na bázi 1,6-hexandiolu, kyseliny methylhexahydroftalo-
 vé kyseliny adipové [č. OH = 96,9 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 1158], 46,7 g diolové
 kyseliny DK-7 [č. OH = 511,8 mg KOH/g; relativní molekulová hmotnost 219,24], 13 g triethy-
 laminu, 0,25 g 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylfenolu, 0,25 g trifenylfosfitu, otevře se přívod argonu
 20 a za míchání se při 160 až 180 ot/min. obsah baňky vytemperuje na 75 °C. Poté se dává Nása-
 da-2, sestávající z 20 g isobutylmethakrylátu, 4,9 g 3-akryloyloxy-2-hydroxypropylmeth-
 akrylátu a 8 g hydroxyethylakrylátu a po 20 minutách míchání se během 30 minut dává Nása-
 da-3, sestávající ze směsi 115,8 g dicyklohexylmethandiisokyanátu [31,95 % NCO; relativní
 molekulová hmotnost 263] a 60 g butylakrylátu. Reakční směs se během 45 minut vytemperuje
 25 na 80 °C a v teplotě se pokračuje další 3 hodiny. Následně se otáčky míchadla nastaví na 450
 až 500 ot/min a prostřednictvím dělicí baňky se během 5 minut dává Násada-4, sestávající ze
 směsi 4 g ethylendiaminu, 4,5 g polypropylenglykoldiaminu [relativní molekulová hmotnost
 430], 7 g N,N-dimethylaminoethanolu a 50 g destilované vody. Po 5 minutách míchání se prove-
 de během 45 minut dispergace pozvolným přidávkem 530 g destilované vody (Násada-5). Poté
 30 se obsah baňky ochladí na 40 °C, přidá se Násada-6, sestávající z 5 g isobutylmethakrylátu, 14 g
 isobutoxymethylmethakrylamidu a 100 g destilované vody a reakční směs se během dalších
 30 minut domíchá.

Sítování disperzního systému se provede následovně: K 1000 g disperze se za míchání a chlazení
 35 naráz dává Násada-7, sestávající z 0,73 g *tert*-butyl hydroperoxidu (70% vodný roztok) v 9 g
 destilované vody. Ihned poté se dává Násada-8, sestávající z 0,17 g síranu železatoamonné-
 ho a 1 g disiřičitanu sodného ve 43 g vody. Finální produkt se ponechá ještě 30 minut domíchat a
 poté se zfiltruje přes 40µm polyamidovou plachetku. Sušina 33,4 % hmotnostních.

40

Příklad B-9 Příprava termoreaktivní silikonakrylurethanové disperze [40% Si-diol]

Do čtyřhrdlé sulfonační baňky, opatřené kotoučovým lopatkovým míchadlem, zpětným chladi-
 45 čem, vstupem pro dávkování surovin a vstupem pro přívod inertního plynu (argon), topným
 hnízdem a regulátorem teploty, se předloží Násada-1, sestávající z 20 g polydimethylsiloxandio-
 lu [č. OH = 132 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 850], 24 g polydimethylsiloxandiolu [č.
 OH = 64,75 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 11733], 21 g polyesterdiolu na bázi 1,4-
 butandiolu a kyseliny methylhexahydroftalové [č. OH = 122,9 mg KOH/g; rel. molekulová
 hmotnost 913], 24 g polyesterdiolu na bázi neopentylglykolu, cyklohexandimethanolu a kyseliny
 50 methyltetrahydroftalové [č. OH = 167,7 mg KOH/g; rel. molekulová hmotnost 669], 57,2 g dio-
 lové kyseliny DK-8 [č. OH = 416,7 mg KOH/g; relativní molekulová hmotnost 269,3], 13 g
 triethylaminu, 0,25 g 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylfenolu, 0,25 g trifenylfosfitu, otevře se přívod
 argonu a za míchání se při 160 až 180 ot/min. obsah baňky vytemperuje na 75 °C. Poté se dává
 55 Násada-2, sestávající z 20 g *tert*-butylakrylátu, 15,1 g 3-chlor-2-hydroxypropylmethakrylátu
 a 2,3 g pentaerythritoltriakrylátu a po 20 minutách míchání se během 30 minut dává Násada-

3, sestávající ze směsi 114,8 g dicyklohexylmethandiisokyanátu [31,95 % NCO; relativní molekulová hmotnost 263] a 60 g isobutylmethakrylátu. Reakční směs se během 45 minut vytemperuje na 80 °C a v teplotě se pokračuje další 3 hodiny. Následně se otáčky míchadla nastaví na 450 až 500 ot/min a prostřednictvím dělicí baňky se během 5 minut dávákuje Násada-4, sestávající ze směsi 3 g cyklohexandiaminu, 3 g ethylendiaminu, 7 g N,N-dimethylaminoethanolu a 50 g destilované vody. Po 5 minutách míchání se provede během 45 minut dispergace pozvolným přidavkem 547 g destilované vody (Násada-5). Obsah baňky se ochladí na 40 °C, přidá se Násada-6, sestávající z 5 g 2-(acetoxycetoxy)ethylmethakrylátu, 14 g isobutoxymethylmethakrylamidu a 100 g destilované vody a reakční směs se během dalších 30 minut domíchá.

Sítování disperzního systému se provede následovně: K 1000 g disperze se za míchání a chlazení naráz dávákuje Násada-7, sestávající z 0,73 g *tert*-butyl hydroperoxidu (70% vodný roztok) v 9 g destilované vody. Ihned poté se dávákuje Násada-8, sestávající z 0,17 g síranu železnatoamonného a 1 g disiřičitanu sodného ve 43 g vody. Finální produkt se ponechá ještě 30 minut domíchat a poté se zfiltruje přes 40µm polyamidovou plachetku. Sušina 33,4 % hmotnostních.

C. Příklady formulací ochranných systémů pro přípravu povrchů se samočisticími účinky

Obecný postup přípravy formulací ochranných systémů pro přípravu povrchů se samočisticími účinky na impregnační aplikace

Do 1000ml odměrné nádoby opatřené míchadlem se při laboratorní teplotě předloží 500 ml vody. Dále se dávákuje v uvedeném pořadí následující složky: anionaktivní smáčecí prostředek, např. na bázi sodných solí sulfátů ethoxylovaných mastných alkoholů v množství 4 ml, silikonakrylurethanová disperze v množství 20 g a nanodisperze TiO₂ s fotokatalytickým efektem obsahující 33 až 35 % TiO₂ (anatas) v množství 6 g. Objem se doplní vodou na 1000 ml, směs se důkladně promíchá. Vznikne tak dlouhodobě stabilní směsná disperze se samočisticím efektem a zároveň ochranným účinkem, vhodná k aplikaci na textilní materiály pro přípravu textilních povrchů se samočisticím účinkem, které jsou zároveň chráněny před fotokatalytickým poškozením.

Příklad C-1 Příprava formulace impregnačního ochranného systému se samočisticími účinky

Ochranný systém se připraví podle obecného předpisu pro impregnační aplikace smícháním vody, Disponilu FES-993 IS (Cognis, GmbH, Německo), silikonakrylurethanové disperze pro impregnaci dle Příkladu B-1 [TiO₂ – 15% Si-diol] a nanodisperze TiO₂ s fotokatalytickým efektem.

Příklad C-2 Příprava formulace impregnačního ochranného systému se samočisticími účinky

Ochranný systém se připraví podle obecného předpisu pro impregnační aplikace smícháním vody, Disponilu FES-77 IS (Cognis, GmbH, Německo), silikonakrylurethanové disperze pro impregnaci dle Příkladu B-2 [TiO₂ – 50% Si-diol] a nanodisperze TiO₂ s fotokatalytickým efektem.

Příklad C-3 Příprava formulace impregnačního ochranného systému se samočisticími účinky

Ochranný systém se připraví podle obecného předpisu pro impregnační aplikace smícháním vody, SPOLAPONU AES 242 (ENASPOL, a.s., Česká republika), silikonakrylurethanové disperze pro impregnaci dle Příkladu B-3 [TiO₂ – 75% Si-diol] a nanodisperze TiO₂ s fotokatalytickým efektem.

Obecný postup přípravy formulací ochranných systémů pro přípravu povrchů se samočisticími účinky pro zátěrové aplikace

V nádobě objemu 2500 ml se pomocí rychlomíchadla s rychlostí otáček 3000 rpm připraví zátěrová pasta o složení: 980 g silikonakrylurethanové disperze, 10 g nanodisperze TiO_2 s fotokatalytickým efektem obsahující 33 až 35 % TiO_2 (anatas) a x g zahušťky na bázi polyakrylátové disperze v takovém množství, aby konečná viskozita pasty byla 60 dPa.s (viskozimetr Haake Viskoester 2plus).

Příklad C–4 Příprava formulace zátěrového systému se samočisticími účinky

Ochranný systém se připraví podle obecného předpisu pro zátěrové aplikace přípravou pasty na s použitím ochranné silikonakrylurethanové disperze pro zátěrové aplikace podle Příkladu B–4 [TiO_2 – 30% Si–diol] s použitím polyakrylátové zahušťky LAMBICOL L 491 (LAMBERTI, Itálie).

Příklad C–5 Příprava formulace zátěrového systému se samočisticími účinky

Ochranný systém se připraví podle obecného předpisu pro zátěrové aplikace přípravou pasty na s použitím ochranné silikonakrylurethanové disperze pro zátěrové aplikace podle Příkladu B–5 [TiO_2 – 40% Si–diol] s použitím polyakrylátové zahušťky LATEKOL D (BASF, Německo).

Příklad C–6 Penetrační nátěr na bílé zdivo s algicidními účinkem

25	Silikonakrylurethanová disperze B–6	83,1	(SYNPO)
	Butyldiglykol	2,5	(koalescent, DOW)
	Metolat 394	5,8	(dispergační aditivum, Münzing)
	Agitan 150	0,2	(odpěňovací aditivum, Münzing)
	Aeroxid P25	4,1	(fotokatalytický TiO_2 , Evonik Industries AG Silica)
30	Zano 30 HS (ZnO 30 HS)	4,2	(fotokatalytický ZnO, Umicore Zinc Alloys & Chemicals, Belgie)
	Capstone® FS–3100	0,1	(fluorosurfactant, DuPont)
	SUMA	100,0 %	

Příklad C–7 Fasádní nátěrová hmota se samočisticím efektem

	Silikonakrylurethanová disperze B–7	47,7	(SYNPO)
40	AMP 90	1,2	(smáčedlo, Angus Chemie GmbH)
	BYK 022	0,4	(odpěňovač, Byk)
	Disperbyk 2010	3,0	(dispergační aditivum, Byk)
	Disperbyk 154	0,4	(dispergační aditivum, Byk)
	Dowanol® DPnB	3,0	(koalescent, DOW)
45	Aeroxid P24	2,2	(fotokatalytický TiO_2 , Evonik Industries AG Silica)
	Zano 30 HS (ZnO 30 HS)	4,4	(fotokatalytický ZnO, Umicore Zinc Alloys & Chemicals, Belgie)
	Kronos 2190	18,0	(TiO_2 , běloba, Kronos Titan GmbH)
50	Omyacarb 2GU	9,7	(plnivo, Omya GmbH)
	Finntalc M 15	3,7	(plnivo, Omya GmbH)
	Celite 281 SS GmbH)	3,0	(plnivo, Lehmann & Voss & Co) Chemie
	Acticid MBS	0,3	(zahušťka, BASF)
55	SUMA	100,0 %	

Příklad C–8 Flexibilní nátěr na střešní krytinu

	Silikonakrylurethanová disperze B–8	73,3	(SYNPO)
	Butyldiglykol	2,5	(koalescent, DOW)
5	Disperbyk 191	5,9	(dispergační aditivum, BYK)
	BYK 024	0,1	(odpěňovací aditivum, BYK)
	BYK 348	2,2	(rozlivové aditivum, BYK)
	Aeroxid P25	10,0	(Fotokatalytický TiO ₂ , Evonik Industries AG Silica)
10	Zano 30 HS (ZnO 30 HS)	4,7	(fotokatalytický ZnO, Umicore Zinc Alloys & Chemicals, Belgie)
	Preventol D7	0,1	(biocid, Lanxess)
	Collacral® PU 85 (1 : 5 v H ₂ O)	0,7	(záhustka, BASF)
	<u>SUMA</u>	<u>100,0 %</u>	
15			

Příklad C–9 Transparentní UV ochranná lazura na dřevo

	Silikonakrylurethanová disperze B–7	80,3	(SYNPO)
20	Dowanol PMA	7,8	(koalescent, DOW)
	Luconyl RED 2817	2,9	(transparentní oxidy železa, BASF)
	BYK 028	0,5	(odpěňovací aditivum, BYK)
	Ad nano Zinc Oxide ZnO 20 DW	4,8	(35% disperze fotokatalytického ZnO, anatasový typ, Sachtleben Chemie GmbH)
25	Collacral® PU 85 (1 : 5 v H ₂ O)	3,8	(záhustka, BASF)
	<u>SUMA</u>	<u>100,0 %</u>	

30 D. Příklady samočisticích účinků ochranných systémů

Obecný způsob hodnocení fotokatalytického účinku formulací pro textilní aplikace (princip – fotokatalytický rozklad parafinu)

- 35 Do formulace pro impregnační a zátěrové aplikace podle příkladu C–1 až C–5 se přidá parafinová emulze (např. Hydrophobol APK, Huntsman Textile Effects) v množství 100 g/l a aplikuje se na standardní textilii. Takto upravená textilie se ponechá na denním světle, resp. pro urychlenou zkoušku fotokatalytického účinku se podrobí expozici UV–záření (např. lampa OSRAM L18–73 /UV–A černé světlo). Fotokatalytický účinek se stanoví jako úbytek obsahu parafinu
- 40 v důsledku jeho fotokatalytického rozkladu pomocí FTIR. Stanoví se čas, za jaký dojde k poklesu výšky absorpčního pásu s vlnou maxima u $\nu = 2845 \text{ cm}^{-1}$ o 80 % v porovnání s původní hodnotou (bez přítomnosti fotokatalytických nanočástic TiO₂ se parafin nerozkládá, tzn. výška abs. pásu v průběhu expozice zůstává konstantní).

- 45 Příklad D–1 Účinnost formulace systému připraveného podle Příkladu C–1: při expozici na denním světle: 55 dní, při expozici UV–záření: 8 dní.

- 50 Příklad D–2 Účinnost formulace systému připraveného podle Příkladu C–2: při expozici na denním světle: 48 dní, při expozici UV–záření: 7 dní.

- 55 Příklad D–3 Účinnost formulace systému připraveného podle Příkladu C–3: při expozici na denním světle: 47 dní, při expozici UV–záření: 5 dní.

Příklad D-4 Účinnost formulace systému připraveného podle Příkladu C-4: při expozici na denním světle: 20 dní, při expozici UV-záření: 5 dní.

- 5 Příklad D-5 Účinnost formulace systému připraveného podle Příkladu C-5: při expozici na denním světle: 17 dní, při expozici UV-záření: 4 dny.

Hodnocení fotokatalytické účinnosti nátěrů (princip – fotokatalytická degradace methylenové modře)

10

Obecný způsob hodnocení účinnosti formulací ochranných systémů se samočisticími účinky (fotoaktivity) je popsán v dokumentu US 2007/0167551. K hodnocení se používá přídatek methylenové modře, která degraduje na H_2O , CO_2 a NO_x , což se projeví změnou barevného odstínu.

- 15 Pro zjišťování stupně degradace methylenové modře byly připraveny nátěrové filmy na podložních sklíčkách a ponechány tři dny při laboratorních podmínkách. Následně byly ponořeny do 0,05% roztoku methylenové modře a po stečení nadbytečného roztoku umístěny na 24 hodin do tmy k zaschnutí. K měření stupně degradace byl použit kolorimetr Color Gloss od firmy BYK Gardner. Byla měřena barevná souřadnice b^* vzorku nátěru před expozicí UV záření a potom po
20 0,25, 0,5, 1 a 2 hodinách ozařování UV světlem.

Příklad D-6 Účinnost formulace systému připraveného podle Příkladu C-6: $\Delta b^* = 18,6$ při expozici UV-záření 2 hodiny.

25

Příklad D-7 Účinnost formulace systému připraveného podle Příkladu C-7: $\Delta b^* = 15,3$ při expozici UV-záření 2 hodiny.

30

Příklad D-8 Účinnost formulace systému připraveného podle Příkladu C-8: $\Delta b^* = 24,2$ při expozici UV-záření 2 hodiny.

- 35 Příklad D-9 Účinnost formulace systému připraveného podle Příkladu C-9: $\Delta b^* = 15,7$ při expozici UV-záření 2 hodiny.

Průmyslová využitelnost

40

Nátěrový a/nebo impregnační a/nebo zátěrový systém podle vynálezu určený pro samočisticí povlaky materiálů lze využít zejména pro impregnace nebo zátěrové aplikace v textilním průmyslu stejně jako i pro formulace nátěrových hmot, laků a emailů na porézní i neporézní substráty.

45

PATENTOVÉ NÁROKY

50

1. Samočisticí nátěrový systém nebo samočisticí impregnační a/nebo zátěrový systém na přírodní nebo syntetické materiály, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje dispergovanou samočisticí složku tvořenou mikrod disperzí nebo nanodisperzí alespoň jednoho fotoaktivního oxidu Ti nebo Zn nebo jejich směsí, popř. aglomerátu, ve směsi s alespoň jednou polymerní složkou
55 tvořenou vodnou disperzí hybridního termoreaktivního silikonakrylurethanového polymerního

systému s alespoň jednou polydimethylsiloxandiolovou složkou (PMDS – diol), která je alespoň částečně enkapsulována v trojrozměrné struktuře zesíťovaného silikonakrylurethanového polymerního systému, a dále alespoň jednu pomocnou nebo přídavnou látku ze skupiny povrchově aktivních látek, dispergačních a rozlivových činidel, smáčedel, odpěňovačů, záhustek.

5

2. Samočisticí nátěrový systém nebo samočisticí impregnační a/nebo zátěrový systém podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že relativní molekulová hmotnost PMDS–diolu je v rozmezí 250 až 2500 a obsah PMDS–diolu je v rozmezí 15 až 75 % hmotnostních, vztaheno na sumu všech polymerních diolových složek v polymerním systému.

10

3. Samočisticí nátěrový systém nebo samočisticí impregnační a/nebo zátěrový systém podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že polymerní diolová složka je tvořena směsí PMDS–diolu a dalšího alifatického nebo cykloalifatického polyolu.

15

4. Samočisticí nátěrový systém nebo samočisticí impregnační a/nebo zátěrový systém podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že celkový obsah dvojných vazeb vícefunkčních monomerů je menší nebo roven 2 % hmotnostních, vztaheno na sumu polymerních diolových složek v polymerním systému.

20

5. Samočisticí nátěrový systém nebo samočisticí impregnační a/nebo zátěrový systém podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že hybridní termoreaktivní silikonakrylurethanový polymerní systém obsahuje ve své struktuře chemicky vázané alkoxyamidické reaktivní funkční skupiny pro následné tepelné dotvrzení.

25

6. Samočisticí nátěrový systém nebo samočisticí impregnační a/nebo zátěrový systém podle alespoň jednoho z nároků 1 až 5, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje mikrodisperzi nebo nanodisperzi oxidu titaničitého TiO_2 .

30

7. Samočisticí nátěrový systém nebo samočisticí impregnační a/nebo zátěrový systém podle alespoň jednoho z nároků 1 až 5, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje mikrodisperzi nebo nanodisperzi oxidu zinečnatého ZnO .

35

8. Způsob přípravy nátěrového systému nebo samočisticího impregnačního a/nebo zátěrového systému podle alespoň jednoho z nároků 1 až 7, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se vytvoří směs dispergované samočisticí složky tvořené mikrodisperzí nebo nanodisperzí alespoň jednoho fotoaktivního oxidu Ti nebo Zn nebo jejich aglomerátu či směsi, s polymerní složkou, přičemž polymerní složka se připraví jako disperze hybridního termoreaktivního silikonakrylurethanového polymeru tak, že základní silikonurethanový prepolymer ve formě roztoku v (meth)akrylátovém monomeru nebo směsi (meth)akrylátových monomerů je částečně terminován alespoň jedním vícefunkčním hydroxylovým (meth)akrylátovým monomerem při zavedení alespoň jedné reakční diolové složky zahrnující PMDS–diol o relativní molekulové hmotnosti v rozmezí od 250 do 2500, který se alespoň částečně enkapsuluje do trojrozměrné prostorové struktury vzniklého silikonakrylurethanového polymerního systému, přičemž dojde ke zvýšení hustoty vzájemně se prolínající polymerní sítě.

45

9. Způsob podle nároku 8, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsah PMDS–diolu je v rozmezí 15 až 75 % hmotnostních, vztaheno na sumu polymerních diolových složek.

50

10. Způsob podle nároku 8 nebo 9, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že reakční diolová složka je tvořena směsí alespoň jednoho PMDS–diolu a dalšího alifatického nebo cykloalifatického polyolu.

55

11. Způsob podle nároku 8 nebo 9, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že celkový obsah dvojných vazeb vícefunkčních hydroxylových (meth)akrylátových monomerů nepřevyšuje 2 % hmotnostní, vztaheno na celkový obsah polymerních diolových složek.

12. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 8 až 11, **vyznačující se tím**, že silikon-akrylurethanový polymerní systém je připraven ve formě vodné disperze, která se stabilizuje alifatickou nebo cykloalifatickou amidodiolovou kyselinou nebo směsí těchto kyselin.

5

13. Způsob podle nároku 12, **vyznačující se tím**, že amidodiolová kyselina se připraví reakcí příslušného aminoalkoholu a anhydridu kyseliny.

14. Způsob podle nároku 12 nebo 13, **vyznačující se tím**, že obsah amidodiolové kyseliny nebo směsi těchto kyselin je 0,1 až 0,6 mol, vztaženo na 1 mol sumy polymerních diolových složek.

10

15. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 8 až 13, **vyznačující se tím**, že hybridní termoreaktivní silikonakrylurethanový disperzní polymerní systém je zesíťován s použitím oxidačně redukčního iniciačního systému.

15

20

Konec dokumentu
