

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

29 457

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

A61K 31/7068 (2006.01)
A61K 31/7076 (2006.01)
A61K 31/7072 (2006.01)
A61K 31/52 (2006.01)
A61K 31/505 (2006.01)
A61P 31/14 (2006.01)
C07H 19/06 (2006.01)
C07H 19/16 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2015-31936**
(22) Přihlášeno: **22.12.2015**
(47) Zapsáno: **23.05.2016**

(73) Majitel:
BARVY A LAKY TELURIA, s.r.o., Letovice, CZ
TECHEM CZ, s.r.o., Praha 3 - Žižkov, CZ
Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha 6 -
Suchbát, CZ

(72) Původce:
Ing. Jan Bandžuch, CSc., Srch, CZ
Ing. Veronika Myšková, Svratka, CZ
Ing. Milan Maxa, Kamenice, CZ
Ing. Věra Pěnkavová, Tuklaty, CZ
Ing. Olga Šolcová, CSc., Praha 2, CZ

(54) Název užitého vzoru:
**Měkčené nitrocelulózové nátěrové
kompozice**

CZ 29457 U1

Měkčené nitrocelulózové nátěrové kompozice

Oblast techniky

Technické řešení se týká nových měkčených nitrocelulózových nátěrových kompozic s dobrou
 5 přilnavostí ke kovovým povrchům, krátkou dobou zasychání a vyšší odolností nátěrového filmu
 při hloubení a úderu. Nové měkčené nitrocelulózové nátěrové kompozice jsou určeny k povr-
 chové úpravě dřeva, kovů a kůže.

Dosavadní stav techniky

Pro výborné technologicko-uživatelské vlastnosti nitrocelulózových nátěrových hmot, jako je
 10 jednoduchost výroby, rychlé zasychání, nanášení stříkáním a dobré vlastnosti nátěrového filmu
 jako je lesk, leštitelnost, brousitelnost apod., se tato skupina nátěrových hmot v minulosti rozší-
 řila do téměř všech spotřebitelských odvětví. Nejširšího uplatnění našly nitroemaly v automo-
 bilovém průmyslu při povrchové úpravě karosérií, kde musely později ustoupit novým vypalova-
 cím syntetickým emailům a dnes vodou ředitelným nátěrovým systémům. Taktéž nábytkářský
 15 průmysl ve velké míře používal nitrocelulózové nátěrové laky a emaly k vytváření dobře leštitel-
 ných povlaků, které však dnes ustoupily různým typům polymerních fólií a vodou ředitelným
 nátěrovým systémům. I přes zpříšňování environmentální legislativy v ochraně ovzduší spojené
 s restrikcí používání těkavých organických látek ve všech průmyslových činnostech si nitro-
 celulózové nátěrové kompozice dodnes udržují své místo v širokém sortimentu nátěrových hmot.
 20 Nacházejí stále své použití v autoopravárenství, povrchové úpravě hraček, tužek, řemeslnické
 výrobě, povrchové úpravě kůže a malospotřebitelské oblasti. Dodnes jsou tyto nátěrové hmoty
 uváděny na trh v tradičních plechových obalech a již řadu let i v aerosolovém balení.

Nitrocelulózové nátěrové hmoty se vyrábějí ve formě transparentních bezbarvých laků nebo ba-
 revných emailů. Nitrocelulózové nátěrové kompozice ve formě barevného emailu sestávají
 25 z nitrátu celulózy o různé viskozitě jako pojiva, pryskyřice, směsi různých organických rozpouš-
 tředel a pomocných látek jako jsou plniva, pigmenty, dispergátory, změkčovadla a UV stabiliza-
 tory. Transparentní nitrocelulózové laky, ať již lesklé nebo matné, neobsahují pigment ani plnivo
 ani dispergátor, pouze v případě matných laků obsahují malé množství speciálního plniva – ma-
 tovadla.

Film připravený ze samotného roztoku nitrátu celulózy je křehký a nedosahuje požadovaných
 30 aplikačních vlastností. Proto se přísadou různých přírodních nebo syntetických pryskyřic dosa-
 huje lepších vlastností nátěrového filmu jako je lesk, leštitelnost, brousitelnost a odolnost proti
 mechanickým a povětrnostním vlivům. Z přírodních pryskyřic jsou používány estery kalafuny,
 damar, elemi, šelak a ricinový olej, ze syntetických pryskyřic nejčastěji různé typy alkydových
 pryskyřic.

35 Jako vhodná rozpouštědla nitrocelulózových nátěrových hmot se nejčastěji používají směsi růz-
 ných organických rozpouštědel, jako je ethylacetát, butylacetát, aceton, toluen, xylen, ethylben-
 zen, isopropylbenzen, extrakční benzin, etanol, isobutanol aj.

K naplnění nitrocelulózových nátěrových hmot se používají v průmyslu nátěrových hmot běžná
 40 plniva jako je síran barnatý, mletý vápenec, křída, kaolin, mastek, mletý živec, aj. přírodní či
 uměle připravená plniva. Pro přípravu matných laků a emailů se jako speciálního plniva, tzv.
 matovadla, používá srážený kysličník křemičitý.

K zajištění barevnosti nitrocelulózových emailů se používá řada anorganických a organických
 pigmentů, které jsou v daném rozpouštědlovém systému nerozpustné a jejichž odstín a použití
 jsou dány číslem Color Indexu (C. I. Number). Jako nositel bělosti se z anorganických pigmentů
 45 nejčastěji používá titanová běloba ve formě rutil a anatas, zinková běloba, méně často pak litopon
 100% (sírnik zinečnatý) nebo 30% sírník zinečnatý a síran barnatý. Běžně používané pestré anor-
 ganické pigmenty, které mají dle chemické konstituce různý barevný odstín, jsou kysličníky
 a hydratované kysličníky, hydroxidy, sírníky a soli různých kovů, saze a přírodní pigmenty, jako
 např. minerály glaukonit, seladonit a lazurit. Z používaných skupin organických pigmentů lze

jmenovat azopigmenty, azokondenzační, antrachinonové, ftalocyaninové, chinakridonové, diketopyrrol-pyrrolové pigmenty a další. Požadovaný konečný odstín nátěrové hmoty nebývá dosažen pouze jedním pigmentem, ale často je dosahován směsí několika pigmentů.

5 K dispergaci pigmentu ve vysokomolekulárním pojivu jsou vhodné různé typy dispergátorů používaných k dispergaci pigmentů v pojivech nátěrových hmot, jako např. dispergátory na bázi polyesterů modifikovaných mastnými kyselinami, modifikovaných blokových polyuretanových a polyakrylátových kopolymerů, modifikovaných fenylnpolyetherů, modifikovaných polysacharidů, ethoxylovaných mastných alkoholů, mastných kyselin a řada dalších komerčně používaných dispergátorů.

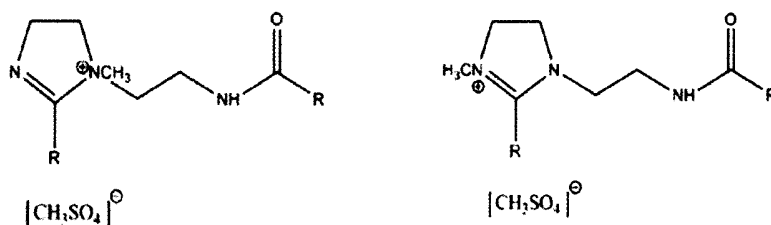
10 Odolnost nitrocelulózových nátěrových kompozic vůči degradaci UV zářením a žloutnutí nátěrového filmu se musí zajišťovat UV stabilizátory, kterými nejčastěji bývají deriváty benzofenonů nebo benzotriazolů, např. hydroxy-pfenyl-benzotriazol.

Nedílnou součástí nitrocelulózových nátěrových kompozic jsou změkčovadla, která dodávají hotovému filmu elasticitu. Kombinací různých typů nitrátů celulózy o různé viskozitě s rozličnými typy pryskyřic za použití změkčovadel lze připravit nitrocelulózové nátěrové kompozice tvořící nátěrové filmy rozličných aplikačních vlastností od tvrdých nábytkových laků a emailů až po elastické laky a emaily na plátno a kůži.

Jako účinná změkčovadla byly dlouhou dobu používány různé typy ftalátů. Ty však jsou podle Nařízení č. 1907/2007 Evropského parlamentu a Rady (ES) známého pod zkratkou REACH, 20 zařazeny na seznam látek vzbuzujících velmi velké obavy (SVHC - Substances of Very High Concern) a jejich použití je zakázáno. Proto jsou nahrazovány různými adipáty, méně často stearáty a sebakáty. Tato změkčovadla však zajišťují pouze plastifikační účinek na výsledný nátěrový film. Jakékoli další synergické aplikační výhody, jako je např. dlouhodobá stabilita, kratší doba zasychání, zlepšené mechanické vlastnosti nátěrového filmu, nitrocelulózovým nátěrovým hmotám už nezajišťují.

Podstata technického řešení

Uvedené aplikační nedostatky nitrocelulózových nátěrových kompozic změkčovaných v současné době používanými změkčovadly odstraňují nové měkčené nitrocelulózové nátěrové kompozice podle technického řešení, jehož podstata spočívá v tom, že vedle nitrátu celulózy, 30 pryskyřice, směsi organických rozpouštědel a pomocných látek obsahují jako změkčující komponentu 0,05 až 0,3 % hmotnostní metylsulfátu směsi kvarterních imidazoliových sloučenin, ve kterých kationtem je 2-(C17 a C17-nenas. alkyl)-1-[2-(C18 a C18-nenas. amido)ethyl]-4,5-dihydro-1-metyl-imidazolium níže znázorněného strukturního tautomerního vzorce, přičemž v kationtu imidazoliové struktury alespoň jeden ze dvou alifatických řetězců s počtem uhlíků C17 a C18 obsahuje dvojnou vazbu.



Bylo zjištěno, že metylsulfát směsi kvarterních imidazoliových sloučenin s číslem CAS 72749-55-4, jejichž kationt imidazoliové struktury obsahuje dva dlouhé alifatické řetězce s počtem uhlíků C17 a C18, z nichž alespoň jeden alifatický řetězec obsahuje dvojnou vazbu, obsažený 40 v nitrocelulózové nátěrové kompozici, zajistí nejen požadovanou elasticitu a odolnost proti lomu nitrocelulózového nátěrového filmu, ale zajistí i další u nátěrových hmot vítané aplikační vlastnosti. Bylo zjištěno, že nitrocelulózová nátěrová kompozice podle technického řešení má, v porovnání s nitrocelulózovou nátěrovou hmotou změkčenou dnes známým změkčovadly, vyšší přilnavost ke kovovým povrchům s kratší dobou zasychání, přičemž transparentní laky a emaily

mají vyšší lesk. Dále bylo zjištěno, že film nitrocelulózové nátěrové kompozice podle technického řešení je elastický, ale má vyšší tvrdost a tím i vyšší odolnost při hloubení a úderu. Přitom obsah metylsulfátu kvarterní imidazoliové sloučeniny v nitrocelulózové nátěrové kompozici podle technického řešení může být až 18 krát nižší, než by byl obsah dnes používaných změkčovadel.

Další výhodou nových měkčených nitrocelulózových nátěrových kompozic podle technického řešení je, že metylsulfát kvarterní imidazoliové sloučeniny, která obsahuje dva dlouhé alkylové řetězce, je látkou s povrchově aktivními vlastnostmi. Ta pak v kompozici nitrocelulózové nátěrové hmoty synergicky působí spolu s dispergátorem jako výkonový dispergátor, stabilizuje částice pigmentu v pojivové bázi, zamezuje agregaci pigmentu a plniva a omezuje jejich sedimentaci v kompozici nátěrové hmoty.

Dále bylo zjištěno, že metylsulfát kvarterní imidazoliové sloučeniny podle technického řešení zároveň plní i funkci UV stabilizátoru, takže z formulace nitrocelulózové nátěrové kompozice lze UV stabilizátor, většinou na bázi benzotriazolu, zcela eliminovat, neboť jeho funkci přebírá metylsulfát kvarterní imidazoliové sloučeniny.

Je třeba uvést, že odborník může případně vybrat jako komponenty nitrocelulózových nátěrových kompozic další chemické sloučeniny, aniž by výhodné vlastnosti nových měkčených nitrocelulózových nátěrových kompozic podle technického řešení byly podstatně nepříznivě ovlivněny jejich přidavkem.

Složení a postup přípravy měkčených nitrocelulózových nátěrových kompozic podle technického řešení se liší podle toho, zda se má připravit kompozice transparentní, čili lak, nebo kompozice kolorovaná, čili email, a zda má být výsledná kompozice matná či lesklá.

Transparentní lesklý nitrocelulózový lak podle technického řešení se připraví tak, že do nádoby s rychlomíchadlem se předloží směs organických rozpouštědel a v této směsi se za normální teploty a za míchání rozpouští nitrát celulózy, který byl zvlhčen alifatickým alkoholem. Následně po jejím dokonalém rozpuštění je do směsi za míchání vnášena alkydová a/nebo přírodní pryskyřice a ricinový olej. Nakonec je do směsi nátěrové kompozice rozmíchán metylsulfát směsi kvarterních imidazoliových sloučenin, ve kterých kationtem je 2-(C17 a C17-nenas. alkyl)-1-[2-(C18 a C18-nenas. amido)ethyl]-4,5-dihydro-1-metyl-imidazolium, který plní funkci změkčovadla i UV stabilizátoru. Vzniklá směs se po dobu cca 20 minut ve vyšších otáčkách míchadla homogenizuje.

Hotový lesklý nitrocelulózový transparentní lak se pak podrobí hodnocení kvality. Hodnotí se barva podle jodové stupnice, viskozita pomocí výtokové doby z pohárku, doba zasychání, lesk a tvrdost nátěru. Lak se aplikuje na upravovaný materiál štětcem, stříkáním nebo máčením.

Transparentní matný nitrocelulózový lak podle technického řešení se připraví ze stejných komponent a stejným postupem jako transparentní lesklý nitrocelulózový lak s tím rozdílem, že se do kompozice spolu s ostatními aditivami přimíchá jako matovadlo srážený kysličník křemičitý. Takto připravený hotový matný nitrocelulózový transparentní lak se podrobí hodnocení stejných kvalitativních parametrů, jako tomu je u transparentního laku. Lak se aplikuje na upravovaný materiál štětcem, stříkáním nebo máčením.

Bílý lesklý nitrocelulózový email podle technického řešení se připraví tak, že do nádoby dispergačního zařízení typu dissolver se předloží směs příslušných rozpouštědel, ve které se za míchání při normální teplotě rozpustí nitrát celulózy, který byl zvlhčen alifatickým alkoholem. Po rozpuštění nitrocelulózy se do směsi za míchání postupně vnáší dispergátor, plnivo, titanová běloba, alkydová nebo přírodní pryskyřice a vzniklá směs se po dobu cca 20 minut ve vyšších otáčkách míchadla homogenizuje. Následně se směs nechá kontinuálně projít perlovým mlýnem, ve kterém je za chlazení a vysokých otáček provedena dispergace pigmentu a plniva v pojivové bázi na velikost částic pod 20 µm. Disperze je jímána v zásobní míchané nádobě, ve které je při vyšších otáčkách do směsi rozmíchán metylsulfát směsi kvarterních imidazoliových sloučenin, ve kterých kationtem je 2-(C17 a C17-nenas. alkyl)-1-[2-(C18 a C18-nenas. amido)ethyl]-4,5-dihydro-1-metyl-imidazolium, který plní funkci změkčovadla i UV stabilizá-

- toru. Takto připravený bílý lesklý nitrocelulózový email je poté ochlazen na teplotu 23 °C a po dobu cca 20 minut ve vyšších otáčkách míchadla homogenizován. Hotový bílý lesklý nitrocelulózový email se pak podrobí hodnocení kvality. Hodnotí se viskozita pomocí výtokové doby z pohárku a doba zasychání; u zaschlého nátěru pak bělost, lesk, kryvost, přilnavost a tvrdost nátěru. Email se aplikuje na upravovaný materiál štětcem, stříkáním nebo máčením.

Příklady provedení

Technické řešení je v dalším blíže popsáno s pomocí konkrétních příkladů, které jsou pouze ilustrativní a nijak neomezují jeho rozsah.

Příklad 1

- 10 Měkčená nitrocelulózová nátěrová kompozice podle technického řešení ve formě lesklého transparentního laku se připraví z následujících komponent a jejich množství:

Xylen	206,3 g
Butanol	104,3 g
Butylacetát	247,7 g
15 Nitrocelulóza smočená 35 % etanolu	177,8 g
Střední ricinový alkyd – 55% roztok v xylenu	243,0 g
Ricinový olej	20,2 g
Metylsulfát kvarterní imidazoliové sloučeniny	0,7 g

- 20 Postupem uvedeným v technickém řešení se připraví 1 000 g lesklého nitrocelulózového transparentního laku výše uvedeného složení bez použití nízkomolekulárních plastifikátorů a UV stabilizátoru. Výtoková doba laku z pohárku F4 při 23 °C je 105 s, barva laku odpovídá barvě roztoku jodu v jodidu draselném o koncentraci max. 15 mg/l a po aplikaci lak zasychá do stupně 4 za 10 minut. Hotový nátěrový film má lesk ve stupni 1 (95 %, tj. vysoký lesk) a tvrdost po 24 h 62 %. Nátěrový film nevykazuje žádné vnitřní pnutí.

- 25 Naproti tomu lesklý nitrocelulózový transparentní lak standardního složení, obsahující nízkomolekulární plastifikátor a UV stabilizátor, má výtokovou dobu z pohárku F4 při 23 °C 133 s, barva laku odpovídá barvě roztoku jodu v jodidu draselném o koncentraci max. 15 mg/l a po aplikaci lak zasychá do stupně 4 za 20 minut. Hotový nátěrový film má lesk ve stupni 1 - 2 (80 %, tj. téměř vysoký lesk) a tvrdost po 24 h 32 %.

- 30 Nová měkčená nitrocelulózová nátěrová kompozice podle technického řešení ve formě lesklého transparentního laku je určena pro finální nátěry dřevěných ploch, zejména nábytku.

Příklad 2

Měkčená nitrocelulózová nátěrová kompozice podle technického řešení ve formě bílého lesklého emailu se připraví z následujících komponent a jejich množství:

35 Xylen	128,3 g
Butanol	64,5 g
Butylacetát	154,1 g
Nitrocelulóza smočená 35 % etanolu	110,6 g
Střední ricinový alkyd – 55% roztok v xylenu	151,5 g
40 Oxid titaničitý - Pigment White 6	222,2 g
Mastek	105,2 g
Dispergátor typu blokového polyakrylátového kopolymeru	50,0 g

- Ricinový olej 12,6 g
- Metylsulfát kvarterní imidazoliové sloučeniny 1,0 g
- Postupem uvedeným v technickém řešení se připraví 1 000 g lesklého nitrocelulózového bílého emailu výše uvedeného složení bez použití nízkomolekulárních plastifikátorů a UV stabilizátoru.
- 5 Výtoková doba z pohárku F4 při 23 °C je 250 s, bělost odpovídá standardu (cca 90 %) a email po aplikaci zasychá do stupně 4 za 60 minut. Hotový nátěrový film má lesk ve stupni 1 - 2 (80 %, tj. téměř vysoký lesk) a tvrdost po 24 h 53,0 %. Nátěrový film nevykazuje žádné vnitřní pnutí.
- Naproti tomu lesklý nitrocelulózový bílý email standardního složení, obsahující nízkomolekulární plastifikátor a UV stabilizátor, má výtokovou dobu z pohárku F4 při 23 °C 250 s, bělost odpovídá standardu (cca 90 %) a email po aplikaci zasychá do stupně 4 za 60 minut. Hotový
- 10 nátěrový film má lesk ve stupni 2 (78 %, tj. téměř vysoký lesk) a tvrdost po 24 h 35,0 %.
- Nová měkčená nitrocelulózová nátěrová kompozice podle technického řešení ve formě bílého lesklého emailu je určena pro finální nátěry dřevěných ploch, zejména nábytku.
- Příklad 3**
- 15 Měkčená nitrocelulózová nátěrová kompozice podle technického řešení ve formě žlutého matného emailu se připraví z následujících komponent a jejich množství:
- | | |
|--|---------|
| Xylen | 151,6 g |
| Butanol | 77,0 g |
| Butylacetát | 182,4 g |
| 20 Nitrocelulóza smočená 35 % etanolu | 131,7 g |
| Střední ricinový alkyd – 55% roztok v xylenu | 179,9 g |
| Titanová běloba | 105,8 g |
| Azopigment Pigment Yellow 74 | 74,6 g |
| Mastek | 22,1 g |
| 25 Matovadlo - srážený kysličník křemičitý | 8,8 g |
| Dispergátor typu blokového polyakrylátového kopolymeru | 48,2 g |
| Ricinový olej | 14,9 g |
| Metylsulfát kvarterní imidazoliové sloučeniny | 3,0 g |
- Postupem uvedeným v technickém řešení se připraví 1 000 g matného nitrocelulózového žlutého emailu výše uvedeného složení bez použití nízkomolekulárních plastifikátorů a UV stabilizátoru.
- 30 Výtoková doba z pohárku F4 při 23 °C je 280 s, žlutý odstín odpovídá standardu a email po aplikaci zasychá do stupně 4 za 75 minut. Hotový nátěrový film má lesk ve stupni 5 (17 %, tj. matný nátěr) a tvrdost po 24 h 50 %. Nátěrový film nevykazuje žádné vnitřní pnutí.
- Nová měkčená nitrocelulózová nátěrová kompozice podle technického řešení ve formě žlutého matného emailu je určena pro finální nátěry dřevěných ploch, zejména nábytku.
- 35 Naproti tomu žlutý matný email standardního složení, obsahující nízkomolekulární plastifikátor a UV stabilizátor, má výtokovou dobu z pohárku F4 při 23 °C 270 s, žlutý odstín odpovídá standardu a email po aplikaci zasychá do stupně 4 za 70 minut. Hotový nátěrový film má lesk ve stupni 4 – 5 (20 %, tj. polomatný až matný nátěr) a tvrdost po 24 h 39 %. Nátěrový film nevykazuje žádné vnitřní pnutí.
- 40

Průmyslová využitelnost

Nové měkčené nitrocelulózové nátěrové kompozice podle technického řešení se vyznačují dobrou přilnavostí ke kovovým povrchům, krátkou dobou zasychání a vyšší odolností nátěrového

filmu při hloubení a úderu, a jsou určeny k povrchové úpravě dřeva, kovů a kůže. Nové měkčené nitrocelulózové nátěrové kompozice podle technického řešení lze připravovat v průmyslu nátěrových hmot bez použití změkčovadel a UV stabilizátorů. Spotřební využití naleznou v kovozpracujícím, nábytkářském a kožedělném průmyslu a řemeslné výrobě.

5

NÁROKY NA OCHRANU

1. Měkčené nitrocelulózové nátěrové kompozice obsahující nitrát celulózy, pryskyřici, směs organických rozpouštědel a pomocné látky, **v y z n a ě n é t í m**, že jako změkčující složku obsahují 0,05 až 0,3 % hmotnostní metylsulfátu směsi kvartérních imidazoliových sloučenin, ve kterých kationtem je 2-(C17 a C17-nenas. alkyl)-1-[2-(C18 a C18-nenas. amido)ethyl]-4,5-dihydro-1-metyl-imidazolium.
10
2. Měkčené nitrocelulózové nátěrové kompozice podle bodu 1, **v y z n a ě n é t í m**, že v kationtu imidazoliové struktury alespoň jeden ze dvou alifatických řetězců s počtem uhlíků C17 a C18 obsahuje dvojnou vazbu.

Konec dokumentu
