

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2020-67

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C09B 5/62 (2006.01)
C09D 17/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



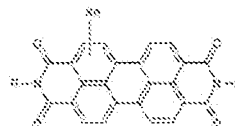
ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **12.02.2020**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **25.08.2021**
(Věstník č. 34/2021)

(71) Přihlašovatel:
Centrum organické chemie s.r.o., Rybitví, CZ
Synthesia, a.s., Pardubice, CZ
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, CZ

průmyslu a v oblasti vybarvení tepelně namáhaných
plastů.

(72) Původce:
Ing. Jiří Černý, Ph.D., Pěnčín, CZ
Ing. Radka Kořínková, Tuněchody, CZ
Ing. Radana Bečvaříková, Hradec Králové, Slezské
Předměstí, CZ
Ing. Lubomír Kubáč, Ph.D., Rybitví, CZ
Ing. Vojtěch Trousil, Ph.D., Chvojenec, CZ
Ing. Martina Pummerová, Ph.D., Uherský Brod, CZ
prof. Ing. Vladimír Sedlařík, Ph.D., Zlín, CZ
Ing. Martin Škrobák, Hradec Králové, Svinary, CZ
Ing. Vlasta Lišková, Ph.D., Bystřice nad
Pernštejnem, CZ



(74) Zástupce:
PatentCentrum Sedlák & Partners s.r.o., Okružní
2824, 370 01 České Budějovice, České Budějovice
3

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Pigment na bázi perylenového derivátu pro
barvení polymerních systémů s obsahem
aditiva a polymerní systém s tímto
pigmentem**

(57) Anotace:
Pigment na bázi perylenového derivátu pro barvení
polymerních systémů s obsahem
fotoaktivního aditiva na bázi halogenovaného
derivátu perylendiimidu, kde R je vodík nebo
lineární alkyl C1 až C8 nebo větvený alkyl C1 až
C8 nebo fenyl nebo fenyl substituovaný lineárním
nebo rozvětveným alkylem C1 až C8 a/nebo
alkoxyem C1 až C8 a/nebo skupinou obsahující
azoskupinu, X je chlor nebo brom a n je 1 až 4.
Obsah aditiva v pigmentu je od 0,1 do 10 % hmotn.
vztaheno na celkové množství pigmentu. Tyto
pigmenty jsou určeny pro vybarvení plastů a
nátěrových hmot, zejména v automobilovém

Pigment na bázi perylenového derivátu pro barvení polymerních systémů s obsahem aditiva a polymerní systém s tímto pigmentem

5 Oblast techniky

Vynález se týká oblasti barvení plastů a nátěrových hmot, konkrétně pigmentu na bázi perylenového derivátu pro barvení polymerních systémů s obsahem fotoaktivního aditiva a polymerního systému s tímto pigmentem.

10

Dosavadní stav techniky

Perylenové deriváty jsou známy jako vysoce stálé a účinné koloranty neboli přídavky do barviv, jejichž hlavní oblastí použití je aplikace jako pigmenty nebo jako organické polovodiče. Perylenové pigmenty jsou vysoce stabilní tzv. High Performance Pigments (HPP), které jsou využívány pro vybarvení plastů a nátěrových hmot, u kterých je požadována vysoká stabilita, především po ozáření UV radiací a při zatížení vyššími teplotami. Z těchto důvodů jsou tyto pigmenty velmi oblíbené především v oblasti nátěrových hmot pro automobilový průmysl a v oblasti vybarvení tepelně namáhaných plastů, jako jsou např. polyamidy. Perylenové pigmenty vykazují vysokou brilanci a jsou velmi ceněny pro své čisté odstíny. Poskytují široké spektrum odstínů červení, bordó, violetí a černí. Vykazují výborné stálosti v rozpouštědlech, světlostálosti a stálosti v povětrnosti, poskytují vysoké hodnoty termostabilit a velmi dobré výsledky z pohledu nízké migrace ven z nosné matrice.

25

Substitucí základního perylenového skeletu lze měnit rozpustnost těchto derivátů ve vodě, organických rozpouštědlech nebo jejich afinitu k polymerní matici. Substituce má současně vliv na další vlastnosti perylenů.

V oblasti fotoaktivity organických kolorantů jsou nejznámější deriváty ftalocyaninu hliníku, zinku a křemíku. Tyto látky jsou aktivovány po ozáření světlem vlnové délky 600 až 700 nm. Po ozáření dojde k excitaci ftalocyaninu do excitovaného singletního stavu S1. Tento stav trvá jen krátce a molekula dále přechází do tripletového stavu T1. Tento tripletový stav T1 interaguje s přítomným kyslíkem, který se nachází také v tripletovém stavu. Dojde k přenosu energie za vzniku singletního kyslíku. Tento singletní kyslík je velmi reaktivní, cytotoxický a jeho doba života v roztoku je maximálně desítky milisekund. To se využívá pro oblast fotokatalýzy, pro oblast fotodynamické terapie při selektivní likvidaci rakovinových buněk, ale také jako samočistič systém, kdy kyslík v singletním stavu rozkládá obtížně odbouratelné organické molekuly nebo eliminuje přítomnost některých typů mikroorganismů.

40

Fotoaktivita samotných perylenových derivátů je také známá, i když není tak dobře prozkoumána jako u ftalocyaninů. Samotný perylen je účinný fotosensibilizátor [McLean A.J., McGarvey D.J., Truscott T.G., Lambert Ch.R., Land E.J.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86(18), 3075-3080 (1990)]. Látka je však považována za nebezpečný polutant. Další perylenové deriváty, u kterých se v literatuře zmiňuje fotoaktivita, je možné rozdělit do několika skupin.

45

Nejvíce prozkoumanou skupinou jsou perylenchinony [Ma L., Tal H., Li C., Zhang Y., Wang Z.-H., Ji W.-Z.: *World J. Gastroenterol* 9(3), 485-490 (2003)., Daub M.E., Herrero S., Chung K.-R.: *Antioxidants & Redox Signaling* 19(9), 970-989 (2013)., Aminian-Saghafi T., Nasini G., Caronna T., Braun A.M., Oliveros E.: *Helv. Chim. Acta* 75, 531-538 (1992)]. Jsou to přírodní fotosensibilizátory, které byly izolovány z hub či jiných organismů. Americký dokument US 2016/0205925 popisuje zapracování fotosenzibilizátorů mnoha skupin zabudovaných do termoplastů. Z perylenových derivátů jsou zmíněny právě perylenchinony. Nejznámějšími zástupci perylenchinonů jsou hypocrellin A, hypocrellin B, elsinochrom A, cercosporin a

50

hypericin. Tyto sloučeniny vykazují vysoké kvantové výtěžky singletního kyslíku. Jsou však synteticky velmi obtížně dostupné a také jsou rozpustné v polárních rozpouštědlech.

5 Další skupinou jsou peryleny odvozené od perylen-3,4,9,10-tetrakarboxykyseliny (PDA). Patří mezi ně látka nazvaná PC4 [Niu N., Zhou H., Liu N., Jiang H., Hussain E., Hu Z., Yu C.: *Chem. Comm.* 55, 1036-1039 (2019)], což je tetrakis(trimetylammoniumbutyl)ester PDA, která je však ve vodě dobře rozpustná. To pro aditivaci nerozpustných pigmentů není žádoucí.

10 Největší skupinou jsou perylenbisimidy v několika formách – nanovlákná, polymery či samotné sloučeniny. Nanovlákná připravená z perylenbisimidu s β -alaninem [Chen P., Blaney L., Cagnetta G., Huang J., Wang B., Wang Y., Deng S., Yu G.: *Environ. Sci. Technol.* 53(3), 1564-1575 (2019)] byla použita pro oxidaci pesticidů fluorochinolového typu, jako je ofloxacin, norfloxacin, ciprofloxacin, enrofloxacin. Čínský patent CN 107952482 uvádí použití podobného nanovlákná pro likvidaci nádorových buněk.

15 Další čínský patent CN 108579806 uvádí přípravu a použití polymeru vzniklého reakcí PDA s močovinou. Připravený materiál lze použít pro rozklad polutantů v odpadních vodách či jako katalyzátor pro získání kyslíku z vody. Čínský patent CN 109054443 uvádí perylenebisimid s polyethyleniminem jako materiál pro likvidaci kmenů bakterie *Staphylococcus aureus*.

20 Selektivní oxidace sulfidů na sulfoxidy je popsána Pengem [Peng Ch., Chen Y.: *Imaging Sci. Photochem.* 35(5), 675-685 (2017)]. Autoři použili perylenbisimid s 2,6-diisopropylfenylovou skupinou. Hlavním oxidačním činidlem byl právě singletní kyslík.

25 S nedávno objevenou syntetickou cestou vedoucí k ortho-substituovaným derivátům byly připraveny dvě série perylenů. Jedna série byla s heterofluoreny [Yu Z., Wu Y.-S., Chen J., Sun C., Fu H.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 32678-32681 (2016)], druhá pak s fenylovými zbytky [Yu Z., Wu Y., Peng Q., Sun C., Chen J., Yao J., Fu H.: *Chem. Eur. J.* 22, 4717-4722 (2016)]. Produkce singletního kyslíku byla značně závislá na substituci. Malá změna ve struktuře má velký vliv na fotoaktivitu.

30 Mnohem častější jsou substituce v tzv. bay-polohách. Cao a kolektiv [Cao G.-J., Rong R.-X., Wang Y.-N., Xu Q., Wang K.-R., Li X.-L.: *Dyes Pigm.* 136, 569-576 (2017)] připravili velmi složitý derivát s β -cyklodextrinem a mannosou.

35 Velmi složité deriváty schopné interakce s DNA byly připraveny tureckými autory [Dinçalp H., Kızılok Ş., İçli S.: *J. Fluoresc.* 24, 917-924 (2014)]. Dva deriváty s estery aminokyselin [Yağan Ş., Yükrük F., Ünlü G.V.: *Afr. J. Microbiol. Res.* 9(7), 427-432 (2015).] byly připraveny a jejich antimikrobiální aktivita byla testována vůči 21 druhům mikroorganismů. Dobrá antimikrobiální aktivita obou derivátů byla nalezena převážně proti *Staphylococcus aureus* a *Bacillus cereus*. Podobné deriváty jsou popsány v další práci [Yükrük F., Dogan A.L., Canpinar H., Guc D., Akkaya E.U.: *Org. Lett.* 7(14), 2885-2887 (2005)]. Všechny tyto deriváty vlivem objemných bay-substituentů mají posunutá absorpční maxima až do modré oblasti.

45 Některé perylenbisimidy s vhodnou substitucí byly připraveny ve formě komplexů se vzácnými kovy, jako je platina, iridium nebo ruthenium [např. Mari C., Huang H., Rubbiani R., Schulze M., Würthner F., Chao H., Gasser G.: *Eur. J. Inorg. Chem.* 12, 1745-1752 (2017)]. Jejich příprava je však velmi náročná a pro uvažované aplikace zbytečně drahá.

50 Poslední publikovanou skupinou látek jsou diperylenové deriváty [Wu Y., Zhen Y., Ma Y., Zheng R., Wang Z., Fu H.: *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 2499-2502 (2010)]. Jejich příprava je složitá s malým výtěžkem a vlivem rozšíření chromoforového systému jsou tyto sloučeniny fialové nebo modré.

55 Všechny dosud řešené aplikace perylenových fotosenzibilizátorů nevykazují vlastnosti, které by umožnily jejich zapracování jako dalšího aditiva do perylenových pigmentů a jejich následného

použití v oblasti polymerů nebo nátěrových hmot. Popisované sloučeniny jsou rozpustné v organických polárních nebo nepolárních rozpouštědlech, nebo jejich odstín modrých a fialových tónů neodpovídá brilantním odstínům těchto pigmentů.

- 5 Perylenové pigmenty, jako např. C.I. Pigment Red 179, nachází velké uplatnění v oblasti vysokojakostních industriálních nátěrových hmot, převážně v automobilovém průmyslu/car-refinishing segmentu. Často je C.I. Pigment Red 179 používán v kombinacích s dalšími HPP pigmenty ve formulacích s metalickými pastami, popř. s dalšími efektními pigmenty. Pro vybarvení plastů se využívá především perylenový derivát C.I. Pigment Red 149, který vyniká vysokou
10 vysokou brilancí a stabilitou i při vyšších zpracovatelských teplotách polymerního substrátu. Pro vybarvení nátěrových hmot se s výhodou využívá perylenový derivát C.I. Pigment Red 179, který vyniká vysokou odolností proti exteriérovým podmínkám, především pak proti účinkům UV záření. Pigment se využívá ve vysoké míře do svrchních vrstev laků pro automobilový průmysl.
- 15 Oba pigmenty vykazují velmi nízkou, až zanedbatelnou fotoaktivitu po ozáření viditelným světlem. Svými vlastnostmi se chovají jako standardní HPP a není popsáno, že by bylo uvažováno o aplikacích s multifunkčními vlastnostmi pro aplikace se samočisticím efektem.

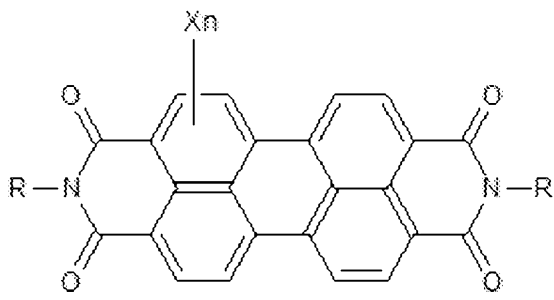
Úkolem vynálezu je proto vytvoření pigmentu na bázi perylenových derivátů pro barvení
20 polymerních systémů a nátěrových hmot s fotoaktivními vlastnostmi a polymerního systému s tímto pigmentem, který by odstraňoval výše uvedené nedostatky, který by vykazoval tzv. samočisticí efekt, tzn., že by zamezoval tvorbě biofilmu nežádoucích mikroorganismů, a který by neovlivňoval finální barevný odstín polymerního systému s tímto pigmentem, resp. který by poskytoval vysokou brilanci a čisté odstíny.

25

Podstata vynálezu

Vytčený úkol je vyřešen pomocí pigmentu na bázi perylenového derivátu pro barvení polymerních
30 systémů podle tohoto vynálezu s obsahem aditiva s fotoaktivními vlastnostmi. Podstata vynálezu spočívá v tom, že pigment na bázi perylenového derivátu je C.I. Pigment Red 149 nebo C.I. Pigment Red 179 a aditivum s fotoaktivními vlastnostmi je tvořeno halogenovaným derivátem perylendiimidu obecného vzorce

35



kde

40 R je vodík nebo lineární alkyl C1 až C8 nebo větvený alkyl C1 až C8 nebo fenylyl nebo fenylyl substituovaný lineárním nebo rozvětveným alkylem C1 až C8 a/nebo alkoxyem C1 až C8 a/nebo skupinou obsahující azoskupinu,

X je chlor nebo brom

45 n je 1 až 4.

Pro účinné fotoaktivní vlastnosti postačuje přidat do tohoto pigmentu 0,1 až 10 % hmotn. halogenovaného derivátu vztaženo na celkové množství pigmentu, aby pigment získal požadované fotoaktivní vlastnosti. Koncentrace aditiva má přímý vliv na míru účinnosti generace singletního kyslíku při konstantní iradiaci zářením o vlnové délce 500 až 550 nm nebo spojitého záření zahrnující tyto vlnové délky. Ve výhodném provedení je obsah aditiva v pigmentu od 0,1 do 1 % hmotn. vztaženo na celkové množství pigmentu podle požadavků na intenzitu vybarvení.

Pro barvení plastů a nátěrových hmot se využívá zejména perylenový derivát C.I. Pigment Red 149 a C.I. Pigment Red 179. Oba tyto pigmenty nevykazují téměř žádnou fotoaktivitu po ozáření viditelným světlem. Přídavek aditiva na bázi halogenovaného derivátu perylenu do pigmentu na bázi perylenového derivátu je s ohledem na oblast použití velmi žádoucí, neboť má vysokou fotoaktivitu, čímž je zvýšen tzv. samočisticí efekt, kdy po ozáření definovaným světlem, konkrétně zářením o vlnové délce 500 až 550 nm nebo spojitého záření zahrnující tyto vlnové délky, jsou krátkodobě generovány aktivní formy kyslíku, především reaktivního singletního kyslíku, které jsou následně schopny odbourávat organické polutanty ulpělé na ošetřeném povrchu. Zamezí se tak vzniku biofilmu, který může následně degradovat ošetřený materiál. Finální barevný odstín pigmentu aditivovaného podle tohoto vynálezu současně není výrazně pozměněn.

Předmětem vynálezu je rovněž polymerní systém barvený pigmentem aditivovaným výše popsáním způsobem generujícím reaktivní singletní kyslík po iradiaci zářením 500 až 550 nm. Polymerním systémem se v tomto případě rozumí plastické hmoty, které jsou určeny pro následnou výrobu 3D produktů z těchto termoplastů, a nátěrové hmoty, případně laky. Pigment na bázi perylenového derivátu aditivovaný halogenovaným derivátem, je pak dávkován jako standardní kolorant do organických polymerních systémů, jako jsou polypropylen, polyethylen, polyamid, polykarbonát, polyethylentereftalát, které jsou určeny pro následnou výrobu 3D produktů z těchto termoplastů, v běžných koncentracích 0,1 až 1 % hmotn., podle požadavků na intenzitu vybarvení. Podobně lze pigmenty modifikované popsáním způsobem použit pro vybarvení nátěrových hmot typu na vzduchu schnoucích alkydů, fyzikálně zasyhčujících nátěrových hmot, jako je např. nitrocelulóza, vypalovacích laků, 2K-akrylátů, epoxidových nátěrových hmot a vodou ředitelných systémů v běžných koncentracích 0,1 až 1,0 % hmotn., podle požadavků na intenzitu vybarvení. Takto modifikované výrobky pak mají nejen koloristicky stálou povrchovou úpravu, ale díky fotoaktivní modifikaci jsou stabilní i vůči růstu povrchového biofilmu. Díky generaci singletního kyslíku dochází k postupné degradaci usazených organických polutantů, čímž je omezen následný růst mikroorganismů, a tím i vytváření nežádoucího biofilmu, který může narušit povrchovou strukturu předmětu či výrobku. Účinek singletního kyslíku byl prokázán proti Gram-pozitivním bakteriím, Gram-negativním bakteriím, kvasinkám, řasám, sinicím a patogenním prionům, např. *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans*.

Výhody pigmentu na bázi perylenového derivátu pro barvení polymerních systémů s obsahem aditiva s fotoaktivními vlastnostmi a polymerního systému s tímto pigmentem spočívají zejména v tom, že vykazuje tzv. samočisticí efekt, tzn., že zamezuje tvorbě biofilmu nežádoucích mikroorganismů, neovlivňuje finální barevný odstín polymerního systému s tímto pigmentem a poskytuje vysokou brilanci a čisté odstíny.

Objasnění výkresů

Uvedený vynález bude blíže objasněn na následujících vyobrazeních, kde:

obr. 1 znázorňuje tabulku s hodnotami produkce singletního kyslíku,

obr. 2 znázorňuje graf zobrazující úbytek kyseliny β -indolactové na době ozařování,

obr. 3 znázorňuje graf zobrazující úbytek kyseliny β -indolactové na době ozařování,

obr. 4 znázorňuje tabulku s hodnotami produkce singletního kyslíku v nátěru,

obr. 5 znázorňuje graf zobrazující úbytek kyseliny β -indolactové na době ozařování nátěru,

obr. 6 znázorňuje tabulku s koloristickými hodnotami nátěru.

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1 Příprava *N,N'*-di(2-ethylhexyl)-1,6,7,12-tetrachlorperylene-3,4,9,10-tetrakarboxybisimidu

Do 30 ml propionové kyseliny bylo předloženo 1,06 g 1,6,7,12-tetrachlorperylene-3,4,9,10-tetrakarboxyanhydridu a byly přidány 2 ml 2-ethylhexylaminu. Reakční směs byla vyhřáta na 140 °C a držena při této teplotě 4 h. Po ochlazení na 25 °C byla reakční směs naředěna 50 ml vody a vyloučená látka zfiltrována. Následně byl filtrační koláč postupně promyt vodou, 3% KOH a vodou. Produkt byl usušen při 90 °C. Bylo získáno 1,48 g (98 % teorie) tmavě červené látky.

^1H NMR (CDCl_3 , δ): 8,67 s (4 H), 4,12-4,16 m (4 H), 1,94 t (2H), 1,32-1,35 m (16 H), 0,89-0,95 m (12H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , δ): 162,50 (CO), 135,27, 131,34, 128,49, 123,22, 123,12 ($5\times\text{C}_q$), 132,93 (CH), 44,50, 30,59, 28,56, 23,89, 23,08 ($5\times\text{CH}_2$), 37,89 (CH), 14,08, 10,51 ($2\times\text{CH}_3$).

Příklad 2 Příprava *N,N'*-di(2-ethylhexyl)-1,6,7,12-tetrabromperylene-3,4,9,10-tetrakarboxybisimidu

Do 30 ml propionové kyseliny byl předložen 1 g 1,6,7,12-tetrabromperylene-3,4,9,10-tetrakarboxyanhydridu a bylo přidáno 1,4 ml 2-ethylhexylaminu. Reakční směs byla vyhřáta na 140 °C a držena při této teplotě po dobu 4 h. Po ochlazení na 25 °C byla reakční směs naředěna 50 ml vody a vyloučená látka byla zfiltrována. Filtrační koláč byl postupně promyt vodou, 3% KOH a vodou. Produkt byl usušen při 90 °C. Bylo získáno 1,28 g (97 % teorie) tmavě červené látky.

^1H NMR (CDCl_3 , δ): 8,82 s (4 H), 4,11-4,16 m (4 H), 1,94 t (2H), 1,33-1,39 m (16 H), 0,91-0,97 m (12H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , δ): 162,41 (CO), 131,57, 131,17, 123,88, 122,57 ($4\times\text{C}_q$), 136,11 (CH), 44,49, 30,60, 28,58, 23,86, 23,02 ($5\times\text{CH}_2$), 37,91 (CH), 14,09, 10,51 ($2\times\text{CH}_3$).

Příklad 3 Příprava *N,N'*-di(3,5-dimethylfenyl)-1,6,7,12-tetrabromperylene-3,4,9,10-tetrakarboxybisimidu

Do 30 ml propionové kyseliny byl předložen 1 g 1,6,7,12-tetrabromperylene-3,4,9,10-tetrakarboxyanhydridu a bylo přidáno 1,06 ml 3,5-xylidinu. Reakční směs byla vyhřáta na 140 °C a držena při této teplotě po dobu 4 h. Po ochlazení na 25 °C byla reakční směs naředěna 50 ml vody a vyloučená látka byla zfiltrována. Filtrační koláč byl postupně promyt vodou, 3% KOH a vodou. Produkt byl usušen při 90 °C. Bylo získáno 1,21 g (94 % teorie) oranžovo-červené látky.

^1H NMR (CDCl_3 , δ): 8,89 s (4H), 7,20 s (2H), 6,96 s (4H), 2,45 s (12H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , δ): 162,39 (CO), 139,40, 134,24, 131,89, 131,56, 124,18, 124,09, 122,81 ($7\times\text{C}_q$), 136,31, 131,12, 125,84 ($3\times\text{CH}$), 21,32 (CH_3).

Příklad 4 Příprava N,N'-di(3,5-dimethylfenyl)-1,6,7,12-tetrachlorperylene-3,4,9,10-tetrakarboxybisimidu

Do 1 litru propionové kyseliny bylo předloženo 100 g 1,6,7,12-tetrachlorperylene-3,4,9,10-tetrakarboxyanhydridu a přidáno 114 g 3,5-xylidinu. Reakční směs byla vyhřáta na 140 °C a držena při této teplotě 6 h. Po ochlazení na 25 °C byla reakční směs zneutralizována 2 litry nasyceného roztoku NaHCO₃ a vyloučená látka byla zfiltrována a promyta vodou. Surový produkt byl poté rafinován na silikagelu (mobilní fáze CHCl₃). Získaný produkt byl ještě promyt methanolem a usušen. Bylo získáno 120 g (86 % teorie) červeno-hnědé látky.

¹H NMR (CDCl₃, δ): 8,71 s (4H), 7,17 s (2H), 6,93 s (4H), 2,42 s (12H).

¹³C NMR (CDCl₃, δ): 162,37 (CO), 139,31, 135,39, 134,43, 131,50, 128,73, 123,74, 123,46 (7xC_q), 133,02, 131,00, 125,77 (3xCH), 21,20 (CH₃).

Příklad 5 Aplikace perylenů s fotoaktivním aditivem do plastů

Polyamid 6 (PA6, Technyl C 402M Natural, Solvay Engineering Plastics) byl před použitím vysušen při 80 °C po dobu 15 h. Na míchacím zařízení (DSM Xplore mikrohřetáč dvoušroubový s objemem míchací komory 15 ml) byly připraveny směsi obsahující 0,5 % hmotn. pigmentu C.I. Pigment Red 149. Za stejných podmínek byl připraven masterbatch obsahující 0,5 % hmotn. perylenového aditiva a ten byl dále kombinován se směsí s C.I. Pigment Red 149 pro dosažení finálních koncentrací. Míchání směsí bylo provedeno při teplotě 270 °C, při rychlosti 100 ot./min po dobu 5 min a poté byla směs vypuštěna z komůrky. Z takto připravených a znovu předsušených směsí (80 °C, 15 h) byly vylisovány destičky o velikosti 10 x 10 cm o tloušťce 0,5 mm pomocí ručního vulkanizačního lisu po dobu 5 min při teplotě 270 °C. Přehled připravených destiček je na obr. 1 v tabulce. Destičky byly dále hodnoceny z hlediska koloristických vlastností plného tónu, produkce singletního kyslíku, schopnosti odbourávat modelový polutant a testu antimikrobiální aktivity.

Koloristické hodnocení prokázalo, že přidavkem fotoaktivního aditiva na bázi halogenového derivátu perylendiimidu v koncentraci 0,005 %, tedy 1 % z hmoty pigmentu (s ohledem na předpokládanou průmyslovou realizaci) dochází pouze k nepatrnému posunu barevného odstínu. Změny jsou v tolerovatelném rozsahu, dH 0,2 až 0,5. Přídavek fotoaktivního aditiva navíc aplikaci pigmentu zjasňuje, dC je v rozsahu 5 až 6. Tento posun je z aplikačního hlediska žádoucí.

Příklad 6 Měření produkce singletního kyslíku PA6 s fotoaktivním aditivem

Produkce singletního kyslíku byla určována pomocí indikátorové reakce 1,3-difenylisobenzofuranu v methanolu za osvitů zelenou čtyřdiodovou sondou. Pokles koncentrace indikátoru byl sledován spektrofotometricky při 412 nm a produkce singletního kyslíku vyhodnocena jako hodnota směrnice *k*. Čím vyšší hodnota *k*, tím je vyšší produkce singletního kyslíku a tedy fotoaktivita.

V tabulce na obr. 1 jsou shrnuty výsledky produkce singletního kyslíku v PA6 destičkách připravených v příkladech 5A až 5M s obsahem 0,5 % C.I. Pigment Red 149 s různým množstvím přidaného perylenového aditiva.

Příklad 7 Měření fotoaktivity PA6 s fotoaktivním aditivem

Proužek velikosti 1 x 4 cm byl vložen do zkumavky obsahující 5 ml roztoku β-indolyloctové kyseliny (20 mg/l) a uzavřen gumovou zátkou s jehlou. Zkumavky byly poté ozařovány zelenou zářivkou (NARVA Green). Vzorky byly odebírány v definovaných intervalech a byl měřen pokles fluorescence (tedy úbytek kyseliny β-indolyloctové), jak je znázorněno na grafu na obr. 2.

Příklad 8 Příprava laku na bázi melaminformaldehydové pryskyřice stabilizované alkydem s fotoaktivním aditivem – příprava plnotónové disperze (5% pigmentace)

5 Do dispergační nádoby na 100 ml byly naváženy 3 g C.I. Pigment Red 179, 17 g pojidla AM7 (35%) a 57 g skleněných kuliček. Nádoba byla uzavřena, obsah byl ručně protřepán ve svislé poloze a dispergován 30 min na dispergačním zařízení. Pak se do dispergační nádoby přidalo 40 g pojidla AM7 (55,8%) a obsah byl homogenizován 3 min na dispergačním zařízení. Směs byla dále testována pod označením 8A.

10 Stejným způsobem byl připraven nátěrový systém o stejném složení, do kterého bylo navíc přidáno 0,03 g (to odpovídá 1,0 % hmotn.) fotoaktivního perylenového aditiva připraveného dle příkladu 4. Směs byla dále testována pod označením 8B.

15 Do PP kelímku bylo odváženo cca 10 g připravené disperze a homogenizována 6 s. Připravená disperze byla nanášena na černobílý lakovaný karton spirálovým pravítkem 100 μm , rychlost posunu 3 cm/s natíracím zařízením NaZa 93. Nátěr se nechal 15 min odvětrat a pak vytvrdit 20 min při teplotě 140 °C.

Příklad 9 Měření produkce singletního kyslíku pro nátěry s fotoaktivním aditivem

20 Produkce singletního kyslíku byla určována pomocí indikátorové reakce 1,3-difenyliisobenzofuranu v hexanu za osvit zelenou čtyřdiodovou sondou. Pokles koncentrace indikátoru byl sledován spektrofotometricky při 412 nm a produkce singletního kyslíku vyhodnocena jako hodnota směrnice k . Čím vyšší hodnota k , tím je vyšší produkce singletního kyslíku a tedy fotoaktivita.

25 V tabulce na obr. 4 jsou shrnuty výsledky produkce singletního kyslíku v nátěrech z nátěrových hmot připravených dle příkladů 8A a 8B s obsahem 5 % C.I. Pigment Red 179 s různým množstvím přidaného perylenového fotoaktivního aditiva.

30 Příklad 10 Degradace modelového polutantu nátěrem s fotoaktivním aditivem

35 Proužek nátěru připraveného dle příkladu 8A a 8B na hliníkové podložce o velikosti 1 x 4 cm byl vložen do zkumavky obsahující 5 ml roztoku β -indolyloctové kyseliny (20 mg/l) ve vodě a uzavřeno gumovou zátkou s jehlou. Zkumavky byly poté ozařovány zelenou zářivkou (NARVA Green). Vzorky byly odebrány v definovaných intervalech a byl měřen pokles fluorescence (tedy úbytek kyseliny β -indolyloctové), jak je znázorněno na obr. 5.

40 Příklad 11 Koloristické hodnocení nátěru s fotoaktivním perylenem

Nátěry připravené dle příkladu 8A a 8B na hliníkové podložce byly koloristicky hodnoceny vůči standardu C.I. Pigment Red 179. Tabulka na obr. 6 shrnuje naměřené koloristické hodnoty.

45 Příklad 12 Antibakteriální účinek PA6 barveného perylenovým pigmentem s fotoaktivním aditivem

50 PA6 (Technyl C 402M Natural, Solvay Engineering Plastics) byl před použitím předsušen dle pokynů výrobce. Na míchacím zařízení (DSM Xplore mikrohňetič dvoušroubový s objemem míchací komory 15 ml) byly připraveny směsi obsahující 0,5 % hmotn. pigmentu C.I. Pigment Red 149 a 0,1 % hmotn. halogenovaného fotoaktivního aditiva popsaného v příkladu 1 až 4. Míchání směsí bylo provedeno při teplotě 270 °C, při rychlosti 100 ot./min po dobu 5 min. Získané směsi byly vylišovány do destiček o tloušťce 0,5 mm pomocí ručního vulkanizačního lisu po dobu 5 min při teplotě 270 °C. Pro kontrolu testování byly připraveny vzorky: čistý PA6, PA6 obsahující 0,5 % hmotn. pigmentu C.I. Pigment Red 149 a PA6 obsahující 0,5 % hmotn. halogenovaného aditiva (vždy jeden typ popsaný v příkladu 1 až 4).

Antibakteriální aktivita byla stanovena dle ISO 22196 [ISO 22196:2007 Plastics – Measurement of antibacterial activity on plastic surfaces.] s tím rozdílem, že testovacím mikroorganismem byl *Enterococcus faecalis* CCM 3956 a vzorky byly inkubovány nejen za tmy, ale také za osvětlení umělým denním světlem (trubice NARVA LT, 36 W/D65) ze vzdálenosti 30 cm po dobu 18 hodin.

Výsledky ukázaly, že samostatný pigment C.I. Pigment Red 149 v množství 0,5 % hmotn. nemá antibakteriální účinek proti zkušebnímu bakteriálnímu kmeni za tmy ani při osvětlení umělým denním světlem. Všechna čtyři halogenovaná aditiva vykazovala při ozáření výše definovaným světlem antibakteriální aktivitu, a to redukcí bakteriálního růstu o 1,0 až 1,5 logaritmického řádu, jak v kombinaci s perylenem C. I. Pigment Red 149, tak samostatně v množství 0,5 % hmotn.

Příklad 12 Antibakteriální účinek nátěru vybarveného perylenovým pigmentem s fotoaktivním aditivem

Nátěrová hmota připravená a aplikovaná dle příkladu 8A a 8B byla podrobena stanovení antibakteriální aktivity podle metody ISO 22196 [ISO 22196:2007 Plastics – Measurement of antibacterial activity on plastic surfaces.] tak, jak je popsána v příkladu 11.

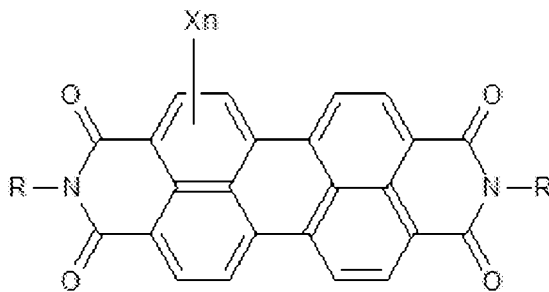
Nátěrová hmota, resp. vypalovací lak připravený dle příkladu 8 bez pigmentace nevykazuje antibakteriální účinek. Nátěrová hmota, resp. vypalovací lak připravený dle příkladu 8A, tedy vybarvený jen pigmentem C.I. Pigment Red 179 redukuje bakteriální růst o 1,0 logaritmický řád. Lak vypalovací lak připravený dle příkladu 8B, tedy vybarvený pigmentem C.I. Pigment Red 179 s přídavkem fotoaktivního perylenového aditiva připraveného dle příkladu 4 vykazoval antibakteriální aktivitu redukcí růstu bakterií o 1,4 logaritmického řádu.

Průmyslová využitelnost

Pigment na bázi perylenového derivátu pro barvení polymerních systémů s obsahem aditiva a polymerní systém barvený tímto pigmentem podle tohoto vynálezu lze využít pro vybarvení plastů a nátěrových hmot, zejména v automobilovém průmyslu a v oblasti vybarvení tepelně namáhaných plastů.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Pigment na bázi perylenového derivátu pro barvení polymerních systémů s obsahem aditiva s fotoaktivními vlastnostmi, **vyznačující se tím**, že pigmentem na bázi perylenového derivátu je C.I. Pigment Red 149 nebo C.I. Pigment Red 179 a aditivum s fotoaktivními vlastnostmi je tvořeno halogenovaným derivátem perylendiimidu obecného vzorce



kde

- R je vodík nebo lineární alkyl C1 až C8 nebo větvený alkyl C1 až C8 nebo fenyl nebo fenyl substituovaný lineárním nebo rozvětveným alkylem C1 až C8 a/nebo alkoxyem C1 až C8 a/nebo skupinou obsahující azoskupinu,

X je chlor nebo brom

- n je 1 až 4,

přičemž obsah aditiva v pigmentu je od 0,1 do 10 % hmotn. vztaženo na celkové množství pigmentu.

2. Pigment podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že obsah aditiva v pigmentu je od 0,1 do 1 % hmotn. vztaženo na celkové množství pigmentu

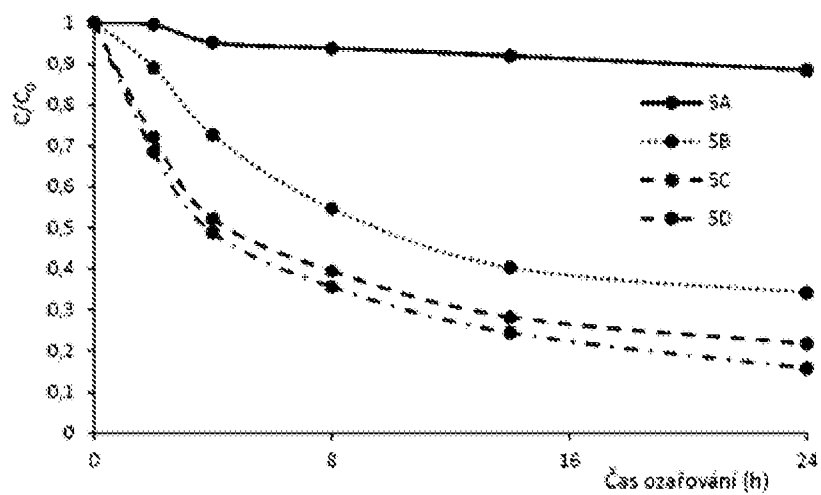
3. Pigment podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že R je 3,5-dimethyl-fenyl, 2-fenyl-1-ethyl, 4-methoxyfenyl, 4-ethoxyfenyl, 4-methoxyfenyl-methyl, fenyl-diazenylfenyl.

4. Polymerní systém barvený pigmentem podle některého z nároků 1 až 3 generujícím reaktivní singletní kyslík po iradiaci zářením 500 až 550 nm, **vyznačující se tím**, že je vytvořen z polyamidu nebo jako nátěrová hmota z melaminformaldehydové pryskyřice stabilizované alkydem.

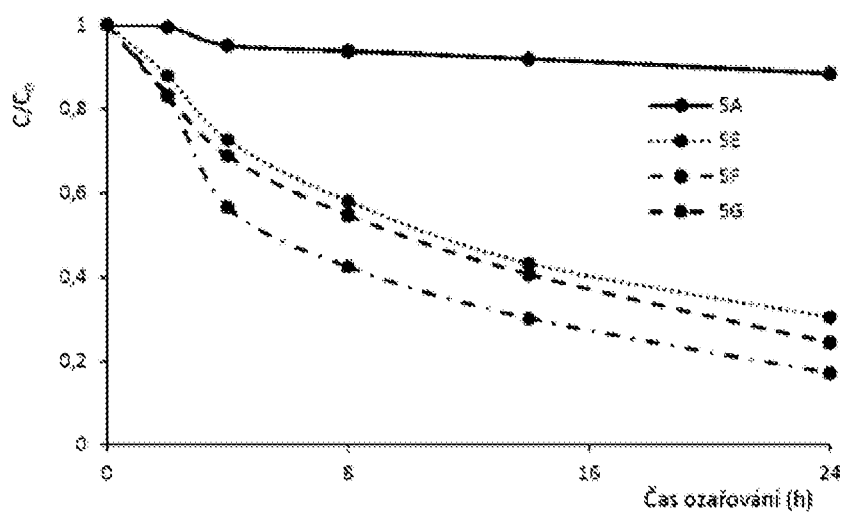
3 výkresy

Příklad	Aditivum	Koncentrace aditiva (%)	k (min^{-1})
5A	žadné	-----	0,0004
5B	Příklad 1	0,005	0,0039
5C	Příklad 1	0,05	0,0046
5D	Příklad 1	0,1	0,0093
5E	Příklad 2	0,005	0,0027
5F	Příklad 2	0,05	0,0036
5G	Příklad 2	0,1	0,0077
5H	Příklad 3	0,005	0,0027
5I	Příklad 3	0,05	0,0050
5J	Příklad 3	0,1	0,0073
5K	Příklad 4	0,005	0,0028
5L	Příklad 4	0,05	0,0044
5M	Příklad 4	0,1	0,0050

Obr. 1



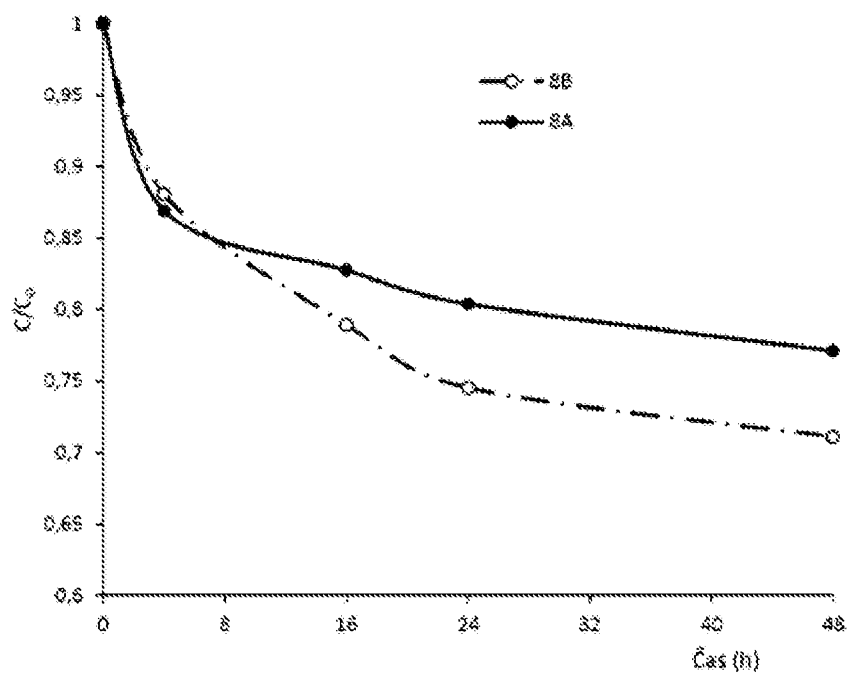
Obr. 2



Obr. 3

Příklad	Aditivum	Koncentrace aditiva (%)	k (min^{-1})
8A	žádné	xxxxx	xxxxx
8B	Příklad 4	1,0	0,0048

Obr. 4



Obr. 5

Příklad	Aditivum	Koncentrace aditiva (%)	DE	DH	DL	DC
8A	žádné	----	1,14	-0,26	-0,09	-1,11
8B	Příklad 4	1,0	1,15	-0,18	-0,01	-1,14

Obr. 6