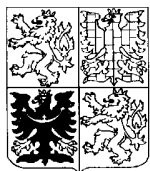


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **27.05.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **29.05.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/19824188**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.06.2000**
(Věstník č. 6/2000)

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 1880

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 L 83/04

C 08 L 43/04

C 08 L 75/02

C 08 L 75/04

C 08 K 3/22

C 09 D 183/04

(71) Přihlašovatel:
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen, DE;

hmoty, na které se nanesou a následně vysuší při teplotě do 150 °C.

(72) Původce:
Kirchmeyer Stephan, Leverkusen, DE;
Mechtel Markus, Köln, DE;
Käsler Karl-Heinz, Leverkusen, DE;

(74) Zástupce:
Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
120 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Vodné přípravky pro ošetření minerálních
stavebních hmot, způsob jejich výroby a jejich
použití**

(57) Anotace:

Vodné přípravky k ošetření minerálních stavebních hmot, obsahující I) nejméně jednu vodnou emulzi polyfunkčního karbosilanu a/nebo siloxanu (A), II) emulzi nejméně jednoho organo(poly)siloxanu (B), III) nejméně jeden ve vodě dispergovatelný nebo emulgovaný organický polymer (C), IV) ve vodě dispergované nebo dispergovatelné anorganické nanočástice (D) a V) případně další přísady (E), přičemž karbosilan (A) má molekulovou hmotnost 308 až 5000, komponenta (B) je vodná emulze hydroxy- a/nebo alkoxyfunkčního organopolysiloxanu, komponenta (C) je vodná akrylátová disperze obsahující hydroxylové a/nebo alkoxylové skupiny nebo ve vodě dispergovatelný nebo emulgovaný polymer, obsahující močovinové nebo urethanové skupiny s hydroxy- a/nebo alkoxylovými skupinami, anorganické nanočástice (D) jsou oxidy a/nebo hydratované oxidy kovů nebo polokovů s průměrem částic 5 až 100 nm, přísady (E) jsou běžně používané přísady k výrobě barev a laků. Při způsobu výroby těchto vodných přípravků se spolu smíchají komponenty (I) až (V) v agregátu a emulgují se běžným způsobem. Tyto vodné přípravky se používají jako hydrofobizační a/nebo impregnační prostředek pro stavební

Číslo přihlášky: 1999-1880
Dne: 27.05.99
Jméno: JUDr. Ing. Jaroslav Štěpánek

Vodné přípravky pro ošetření minerálních stavebních hmot, způsob jejich výroby a jejich použití

Oblast techniky

Předložený vynález se týká nových vodných přípravků k ošetření minerálních stavebních hmot, obsahujících I) vodnou emulzi nejméně jednoho polyfunkčního karbosilanu a/nebo -siloxanu (A) a/nebo jeho (částečně)-kondenzačního produktu, II) emulzi nejméně jednoho organo(poly)siloxanu (B), III) nejméně jeden ve vodě dispergovatelný nebo emulgovaný organický polymer (C), IV) ve vodě dispergované nebo dispergovatelné anorganické nanočástice (D) a V) případně další přísady (E).

Dosavadní stav techniky

Stavebnictví a průmysl stavebních hmot hledá vodné prostředky k ošetření minerálních stavebních hmot, které dobře impregnují, příkladně hydrofobizují, které k ochraně před vlivy prostředí zvyšují odolnost proti chemikáliím a které zároveň propůjčují stavebním hmotám dobré vlastnosti Easy to Clean. Přitom se nesmí změnit vzhled minerálních stavebních hmot, příkladně při ochraně památníků, fasád z přírodního kamene nebo terakotových materiálů před vlivy prostředí nebo před graffiti.

Jako impregnační prostředky, hydrofobizační prostředky a prostředky k ochraně staveb se prosadily vodné emulze organických sloučenin křemíku.

V DE-A 195 17 346 se příkladně popisují vodné emulze organokřemičitých sloučenin k hydrofobizaci porézních minerálních stavebních hmot a k vytváření povlaků na stavebních hmotách. Vodné emulze organokřemičitých sloučenin přinášejí na minerálních stavebních hmotách jen nedostatečně vlastnosti Easy to Clean.

V DE-A 37 02 542 se popisují roubované kopolymery z derivátů kyseliny (met)akrylové a alkoxyfunkčních silikonových pryskyřic k impregnaci, obzvláště při ochraně staveb. Tyto roubované kopolymery jsou sice dobrými impregnačními prostředky a propůjčují minerálním stavebním hmotám, obzvláště jako pigmentované formulace, dobré vlastnosti Easy to Clean, obsahují ovšem organická rozpouštědla a mění optický vzhled substrátu.

Z WO 97/12 940 jsou známy vodné přípravky, které obsahují emulzi ve vodě nerozpustného nebo jen málo rozpustného alkoksysilanu a ve vodě dispergovatelný nebo emulgovaný polymer obsahující alkoksysilanové skupiny.

Dále jsou známy prostředky pro vytváření povlaků na bázi vícefunkčních karbosilanů, viz US-A 5 378 790, US-A 5 621 038 a US-A 5 686 523. Výroba takových hybridních materiálů se provádí většinou ve zředěném organickém roztoku, zpravidla pomocí procesu Sol/gel, což je pro mnohá použití nevýhodné, protože příkladně u známých hybridních materiálů vzniká při procesu Sol/gel vysokomolekulární zesítnění. Tyto vysokomolekulární polymery nemohou dobře proniknout do minerální stavební hmoty a vedou tak většinou ke změnám povrchu minerálních stavebních hmot se vznikem lesku. Navíc je potřeba pro procesy Sol/gel větší množství rozpouštědla. To je

na základě toxikologických vlastností rozpouštěděl a nebezpeční ohně, stejně jako s ohledem na směrnice o VOC (Volatile Organic Compounds) nežádoucí.

Úkolem předloženého vynálezu je proto dát k dispozici vodný přípravek, který účinně impregnuje případně hydrofobizuje minerální stavební hmoty, který propůjčí minerálním stavebním hmotám dostatečnou odolnost proti chemikáliím a dobré vlastnosti Easy to Clean a zároveň nezmění vnější vzhled minerální stavební hmoty.

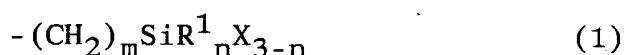
Překvapivě bylo nyní objeveno, že tento úkol řeší vodné přípravky, které obsahují emulzi nejméně jednoho polyfunkčního karbosilanu a/nebo siloxanu A), emulzi nejméně jednoho organo(poly)siloxanu (B), nejméně jeden ve vodě dispergovaný nebo emulgovaný a/nebo organický polymer (C), ve vodě dispergované nebo dispergovatelné anorganické nanočástice (D) a případně další přísady (E).

Podstata vynálezu

Předmětem předloženého vynálezu jsou proto vodné přípravky obsahující :

- I) vodnou emulzi polyfunkčního karbosilanu a/nebo -siloxanu (A)
- II) emulzi nejméně jednoho organo(poly)siloxanu (B),
- III) nejméně jeden ve vodě dispergovaný nebo emulgovaný organický polymer (C),
- IV) ve vodě dispergované nebo dispergovatelné anorganické nanočástice (D),
- V) a/nebo další přísady (E).

Polyfunkční karbosilany a/nebo siloxany (A) jsou s výhodou takové silany nebo siloxany, které obsahují nejméně dvě jednotky obecného vzorce (1)

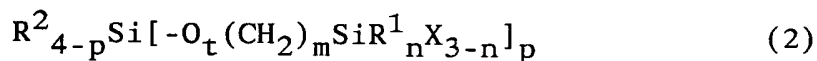


kde znamená

- m 1 až 6, s výhodou 2 nebo 3,
 n 0 až 2,
 R^1 nesubstituovaný uhlovodík s 1 až 18 uhlíkovými atomy, s výhodou methyl nebo ethyl, nebo uhlovodík, který obsahuje nejméně O, N, S a/nebo P, přičemž R^1 v molekule může být stejný nebo rozdílný a
 X zbytek, vybraný ze skupiny OH, C_1 - C_4 -alkoxy, C_6 - C_{20} -aryloxy, C_1 - C_6 -acyloxy nebo vodík, s výhodou OH nebo C_2 -alkoxy.

Tyto polyfunkční karbosilany je možné vyrobit příkladně reakcí silanů nebo siloxanů obsahujících vazby Si-H se silany vykazujícími vinylové, allylové nebo vyšší alkenylové skupiny a odpovídajícím způsobem funkcionalizovanými nebo reakcí silanů nebo siloxanů obsahujících vinylové, allylové nebo vyšší alkenylové skupiny s odpovídajícím způsobem funkcionalizovanými silany s vazbami Si-H.

V další formě provedení vynálezu jsou polyfunkční karbosilany a/nebo -siloxany (A) silany obecného vzorce (2)



nebo jejich dílčí kondenzační produkty,

kde znamená

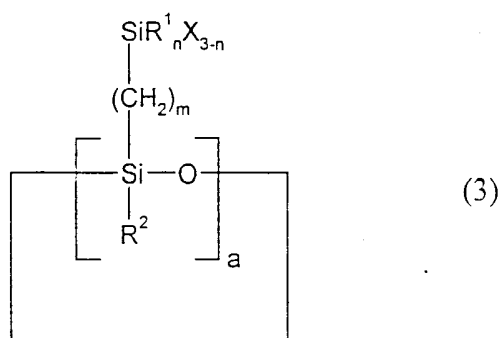
t 0 nebo 1,
 p 4,3 nebo 2,
 R^2 alkyl s 1 až 18 uhlíkovými atomy nebo aryl se 6 až 20 uhlíkovými atomy a
 m, n a R^1 mají výše uvedený význam.

V další formě provedení vynálezu je polyfunkční karbosiloxan (A) siloxan, který se skládá nejméně ze dvou stavebních prvků, vybraných z monofunkčních jednotek $R^3_3SiO_{1/2}$, bifunkčních jednotek $R^4_2SiO_{2/2}$ a trifunkčních jednotek $R^5SiO_{3/2}$ a případně navíc tetrafunkčních jednotek $SiO_{4/2}$ a/nebo jejich kondenzačních a/nebo částečně kondenzovaných produktů, kde R^3 , R^4 a R^5 nezávisle na sobě jsou vodík, alkyl s 1 až 18 uhlíkovými atomy, alkenyl se 2 až 18 uhlíkovými atomy a/nebo aryl se 6 až 20 uhlíkovými atomy nebo jednotky obecného vzorce (1).

Tyto siloxany jsou příkladně siloxany obsahující skupiny Si-H nebo vinylové, allylové nebo vyšší alkenylové skupiny, které se vyrábějí známými způsoby, jako příkladně hydrolyzou a kondenzací odpovídajících chlorsilanů a případně následující ekvilibrací.

Výchozí siloxany vykazují s výhodou molekulovou hmotnost (číselný průměr) mezi 300 až 5000.

V další výhodné formě provedení vynálezu je polyfunkční karbosiloxan (A) sloučenina vzorce (3) :

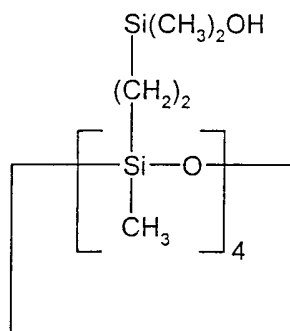


nebo její dílčí kondenzační produkty, kde znamená

a 3 až 6, s výhodou 4 a

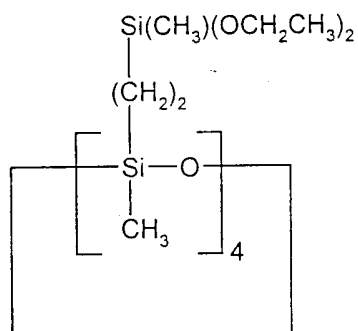
R^1 , R^2 , X, m a n mají výše uvedený význam.

Obzvláště výhodně se v případě polyfunkčních karbosilánů (A) jedná o sloučeniny vzorce (4) a/nebo (5) :



(4)

a/nebo



(5)

nebo jejich dílčí kondenzační produkty.

Sloučeniny (3), (4) a (5) se mohou vyrábět příkladně

postupy popsány v DE-A 19 603 241 nebo DE-A 19 711 650.

Jako kondenzační produkty případně částečně kondenzované produkty se ve smyslu vynálezu rozumí takové sloučeniny, které příkladně zcela nebo částečně vznikají reakcí dvou zbytků obecného vzorce (1) za odštěpení vody nebo alkoholu.

Emulze je s výhodou vodná nebo z vody ve směsi s čistým alkoholem a s výhodou vykazuje podíl 5 až 70 % hmotnostních, obzvláště výhodně 10 až 50 % hmotnostních polyfunkčního karbosilanu a/nebo siloxanu.

Organo(poly)siloxan (B) je s výhodou nejméně jednou hydroxy- a/nebo alkoxyfunkční organo(poly)siloxan, který tvoří emulzi s vodou, emulgátory, to znamená příkladně anionické, kationické a neionické jako příkladně polyoxyethylentriglycerid, oxyethylovaný tridecylalkohol a případně s dalšími pomocnými látkami jako jsou příkladně ochranné koloidy, prostředky proti stárnutí, baktericidy, fungicidy a tak dále. Hydroxy- a/nebo alkoxyfunkční organopolysiloxan se s výhodou skládá z

- 0 - 50 % hmotnostních monofunkčních jednotek $R^6_3SiO_{1/2}$,
- 0 - 60 % hmotnostních difunkčních jednotek $R^7_2SiO_{2/2}$,
- 0 - 100 % hmotnostních trifunkčních jednotek $R^8SiO_{3/2}$ a
- 0 - 60 % hmotnostních tetrafunkčních jednotek $SiO_{4/2}$,

přičemž součet všech jednotek činí 100 % hmotnostních, R^6 , R^7 a R^8 znamenají nesubstituované uhlovodíkové zbytky s 1 až 18 uhlíkovými atomy, které obsahují nejméně O, N, S a/nebo P a R^6 , R^7 a R^8 mohou být v rámci molekuly stejné nebo rozdílné.

V emulzi se nachází organo(poly)siloxan s podílem s výhodou 5 až 70 % hmotnostních, obzvláště výhodně 10 až 50 % hmotnostních, emulgátor s podílem 0,1 až 30 % hmotnostních a pomocné látky s podílem 0 až 20 % hmotnostních.

Ve vodě dispergované nebo emulgované organické polymery (C) ve smyslu vynálezu mohou být vůči složkám (A) případně (B) reaktivní nebo nereaktivní polymery.

Reaktivní organické polymery ve smyslu podle vynálezu obsahují skupiny, které vstupují do stabilních kovalentních vazeb s anorganickými složkami (A) případně (B). Organické polymery s odpovídajícími reaktivními skupinami se mohou vyrábět (ko)polymerací, jak se příkladně popisuje ve WO 97/12 940, nebo funkcionalizací nereaktivního organického polymeru. K tomu jsou vhodné obzvláště substance, které vykazují vysokou reaktivitu vůči organickým polymerům a zároveň také snadno reagují s anorganickými složkami (A) případně (B) prostředků podle vynálezu. Příklady takových substancí jsou funkcionalizované alkoksysilany.

Příklady organických polymerů jsou polyimidy, polykarbonáty, polyestery, polyethery, polyamidy, polymočoviny, polyurethany, polyakrylnitrily, polyakrylamidy, poly(met)-akrylestery, polyvinylestery, polyvinylethery a polyolefiny a rovněž jejich kopolymery a směsi.

Organické polymery (C) dispergované nebo emulgované ve vodě jsou ve smyslu vynálezu s výhodou vodné hydroxyfunkční a/nebo alkoksysilylové skupiny obsahující akrylátové disperze. Vhodná hydroxyfunkční akrylátová disperze je příkladně k dostání pod označením VPLS 2054 u firmy Bayer AG. Rovněž výhodné ve vodě dispergované nebo emulgované organické

ké polymery (C) jsou polymery s hydroxy- a/nebo alkoksysilovými skupinami obsahující močovinové nebo urethanové skupiny. Vhodná hydroxyfunkční polymerní disperze obsahující urethanové skupiny je k dostání u firmy Bayer AG pod označením VPLS 2239.

Anorganické nanočástice (D) jsou ve smyslu předloženého vynálezu příkladně oxidy kovů nebo polokovů případně hydráty oxidů s průměrem částic 5 až 100 nm, s výhodou 5 až 50 nm, stanoveny pomocí transmisní elektronové mikroskopie. Příklady nanočástic podle vynálezu jsou křemičité soly (oxid křemičitý), böhmitový sol (Al(O)OH) a/nebo soly oxidu titaničitého. Anorganické nanočástice se mohou také povrchově modifikovat známými způsoby příkladně reakcí s hexamethyldisilazanem. S výhodou obsahují přípravky podle vynálezu křemičité soly se střední velikostí částic 5 až 100 nm (střední průměr), obzvláště výhodně křemičité soly s velikostí částic 5 až 50 nm. Velikost částic se stanoví příkladně pomocí elektronové mikroskopie.

Komponenta (D) odpovídá s výhodou vodné disperzi oxidu křemičitého se střední velikostí částic 5 až 100 nm, s výhodou 5 až 50 nm a obsahem oxidu křemičitého 15 až 30 % hmotnostních.

Pevný podíl komponenty (C) případně také kpmponenty (D) v dané emulzi nebo disperzi činí s výhodou 5 až 70 % hmotnostních, obzvláště výhodně 10 až 50 % hmotnostních.

Přísady (E) mohou být všechny známé přísady k výrobě barev a laků, jako příkladně anorganické a/nebo organické pigmenty, lakařská aditiva jako dispergační prostředky, prostředky ke zlepšení rozlivu, zahušťovadla, odpěňovací či-

nidla a další pomocné prostředky, prostředky ke zlepšení přilnavosti, fungicidy, baktericidy, stabilizátory, inhibitory a katalyzátory. Komponenta (V) může být také směsí několika přísad.

Výroba vodných emulzí I případně II polyfunkčních karbosilanů a/nebo -siloxanů (A) a organopolysiloxanů (B) se provádí v agregátu, který je vhodný ke vnášení vysoké energie, s výhodou v homogenizátoru nebo paprskovém dispergátoru. Způsoby emulgace jsou odborníkům známé a popisují se příkladně v Römpf "Chemie-Lexikon", autoři J.Falbe a M.Regitz, G.Thieme Verlag, Stuttgart, New York, svazek 2, strana 1158 a další. Obsah účinné látky emulze (I) případně (II) činí vždy s výhodou 5 až 70 % hmotnostních, obzvláště výhodně 30 až 50 % hmotnostních. Jako emulgátory se mohou použít všechny emulgátory, které jsou vhodné k výrobě stabilních vodných emulzí obsahujících silikony, příkladně anionické, kationické a neionické emulgátory.

Příklady anionických nízkomolekulárních oligomerních případně polymerních emulgátorů nebo tenzidů jsou soli alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin mastných kyselin, příkladně sodné soli nasycených mastných kyselin s 10 až 21 uhlíkovými atomy, sodné soli nenasycených mastných kyselin s 12 až 18 uhlíkovými atomy, alkylethersulfonáty jako ether α -sulfo-*omega*-hydroxy-polyethylenglykolu s příkladně 1-methyl-fenylethylfenolem, nonylfenol nebo alkylethery s 12 až 18 uhlíkovými atomy, arylalkylsulfonáty jako příkladně naftalensulfonové kyseliny s butylovými skupinami s přímým nebo rozvětveným řetězcem nebo alkylsulfáty jako sodné soli alkylesterů kyseliny sírové s dlouhým řetězcem.

Příklady kationických nízkomolekulárních oligomerních

případně polymerních emulgátorů nebo tenzidů jsou soli aminů nesoucí alkanové zbytky s dlouhým řetězcem s 8 až 22 uhlíkovými atomy, které reagují s kyselinami nebo alkyací za vzniku amoniových sloučenin a analogické sloučeniny fosforu a síry.

Příklady neionických oligomerních případně polymerních emulgátorů nebo tenzidů jsou alkylpolyglykolethery nebo alkylpolyglykolestery jako ethoxylované alkoholy s dlouhým řetězcem nesoucí nasycené nebo nenasyčené vazby napříkladně s 12 až 18 uhlíkovými atomy, ethoxylovaný ricinový olej, ethoxylovaná (kokosová) mastná kyselina, ethoxylovaný sojový olej, ethoxylované resinové nebo rosinové kyseliny, ethoxylovaný a případně propoxylovaný butyldiglykol, ethoxylované alkylarylethery jako ethoxylovaný nonylfenol nebo oktylfenol s přímým a/nebo rozvětveným řetězcem nebo benzylovaný p-hydroxybifenyl, ethoxylované tri- a diglyceridy a alkylpolyglykosidy.

Jako emulgátory jsou dále vhodné ethoxylované alkyl- nebo alkenylaminy s dlouhým řetězcem, lecitin, reakční produkty polyethylenglykolů a diisokyanátů modifikované alkyliisokyanáty s dlouhým řetězcem, reakční produkty řepkového oleje a diethanolaminu nebo ethoxylované reakční produkty sorbitanu a alkanových nebo alkenových karboxylových kyselin s dlouhým řetězcem.

Obsah emulgátorů v emulzích (I) případně (II) činí 0,1 až 30 % hmotnostních, s výhodou 0,5 až 10 % hmotnostních. Emulze (I) případně (II) mohou také obsahovat až do 20 % hmotnostních přísad a pomocných látek, obvyklých pro vodné emulze. Obvyklými přísadami a pomocnými prostředky jsou napříkladně ochranné koloidy, prostředky proti stárnutí, bak-

tericidy, fungicidy, kluzné prostředky, prostředky pro zlepšení rozlivu, smáčedla a pomocné dispergační prostředky, prostředky na ochranu proti oxidaci, látky ke stabilizaci pH jako aminy, příkladně ethanolamin, diethanolamin, triethanolamin, dibutylamin, octan amonný, octan sodný a draselný, rozpouštědla, příkladně alkoholy jako methanol, ethanol, n-propanol, iso-propanol a butanol, ketony jako aceton a butanon, estery jako butylacetát a methoxypropylacetát, aromatická rozpouštědla jako toluen a xylen a alifatická rozpouštědla jako hexan, lakový benzin a tak dále.

Při výhodné formě provedení vynálezu vykazuje vodný přípravek následující složení :

- I) 1-100 hmotnostních dílů, s výhodou 5 až 60 hmotnostních dílů, obzvláště výhodně 5 až 30 hmotnostních dílů vodné emulze polyfunkčního karbosilanu a/nebo -siloxanu (A),
- II) 0-70 hmotnostních dílů, s výhodou 5 až 60 hmotnostních dílů vodné emulze nejméně jednoho hydroxy- a/nebo alkoxyfunkčního organopolysiloxanu (B),
- III) 0-70 hmotnostních dílů, s výhodou 20 až 60 hmotnostních dílů nejméně jednoho ve vodě dispergovaného nebo emulgovaného organického polymeru (C),
- IV) 0-70 hmotnostních dílů, s výhodou 10 až 30 hmotnostních dílů ve vodě dispergovaných nebo dispergovatelných anorganických nanočástic (D) a
- V) 0-30 hmotnostních dílů dalších přísad (E),

s tím, že suma komponent (I) až (V) dává 100 hmotnostních dílů.

Obsah účinné látky ve vodných přípravcích činí 5 až 60 % hmotnostních, s výhodou 10 až 50 % hmotnostních, obzvláště výhodně 20 až 40 % hmotnostních.

Předmětem předloženého vynálezu je také způsob výroby přípravků podle vynálezu, při němž se jednotlivé komponenty (I) až (V) smíchají. Jednotlivé komponenty se přitom mohou přidávat v libovolném pořadí a známými způsoby vzájemně promíchat tak, dokud nevznikne homogenní směs. Rovněž se může příkladně nejprve vyrobit směs z (I) a (II) a k ní potom přimíchat odděleně nebo dohromady připravené vodné směsi komponent (III) až (V). Ve výhodné formě provedení vynálezu se spolu smíchají odděleně vyrobené jednotlivé emulze a/nebo disperze komponent (I) až (IV) a případně další přísady (E).

Pokud obsahují vodné přípravky jako komponentu (E) anorganické nebo organické pomocné látky, jsou k výrobě přípravků podle vynálezu výhodné metody užívané k výrobě látek jako kulové mlýny a další intenzivní způsoby mísení.

Vodné přípravky podle vynálezu se mohou připravit jak jednosložkové tak i jako vícesložkové systémy. Příkladně se mohou smíchat všechny komponenty (I) až (V) způsobu podle vynálezu. Je ale také možné smíchat s vodným přípravkem jednu nebo několik komponent (II) až (V) teprve krátce před aplikací. Přípravek je dostatečně stabilní při skladování a může se ředit vodou na požadovanou zpracovatelskou koncentraci odpovídající způsobu použití.

Předmětem vynálezu je také způsob ošetření minerálních stavebních hmot přípravky podle vynálezu, při němž se přípravky nanášejí na materiál, na němž se má vytvořit povlak, s výhodou technikou stříkání, ponořením, válečkováním a natíráním a následně se vysuší při teplotách do 150 °C, s výhodou při teplotě místnosti.

Přípravek se může nanášet také během výroby užitého substrátu, příkladně při výrobě betonových prefabrikátů. Ošetřované materiály se mohou podle druhu a účelu použití

použít s předúpravou nebo bez úpravy. Předúprava se může provádět všemi známými způsoby, příkladně ošetření paprskem.

Předmětem vynálezu je také použití vodných přípravků podle vynálezu jako hydrofobizačních a/nebo impregnačních prostředků nebo k Easy to Clean a/nebo jako ochrana minerálních stavebních hmot proti graffiti.

Následující příklady vysvětlují vynález, aniž by měly omezující účinek.

Příklady provedení vynálezu

Výroba výchozích komponent

1a) Výroba emulze polyfunkčního karbosiloxanu (I)

Do 2 l míchaného reaktoru s kotvovým míchadlem se předloží 242,4 g deionizované vody, vyhřeje se na teplotu 50 °C, přidá se směs 34,33 g polyoxyethylentriglyceridu (emulgátor Atlas G-1300 firmy ICI) a 15,67 g oxyethylovaného

tridecylalkoholu (emulgátor Renex 36 firmy ICI) ohřátá na teplotu 80 °C a míchá se po dobu 15 minut při otáčkách míchadla 1000/minutu. Směs se ochladí na teplotu 23 °C a přidá se 2 g fungicidu (Preventol D2 firmy Bayer AG Německo). Do směsi se za míchání přikape 1000,0 g roztoku z 75 % hmotnostních siloxanu, směsi sestávající z asi 50 % hmotnostních sloučeniny vzorce (4) a 50 % hmotnostních vyšších kondenzátů a 25 % n-butanolu a míchá se dalších 30 minut. Následně se přikape 705,6 g vody a míchá se dalších 30 minut. Získaná emulze se pomocí paprskového emulgátoru doemulguje průchodem při celkovém tlaku 20 MPa. Získá se jemnozrnná, více jak 6 měsíců stabilní emulze s obsahem pevné látky 40,1 % a střední velikostí částic 0,37 μm .

Velikost částic se všech případech zjišťuje pomocí měření rozptylu světla.

1b) Výroba další emulze polyfunkčního karbosiloxanu (I)

Do 1 l míchaného reaktoru s kotvovým míchadlem se předloží 90,9 g deionizované vody, vyhřeje se na teplotu 50 °C, přidá se směs 17,16 g polyoxyethylentriglyceridu (emulgátor Atlas G-1300 firmy ICI) a 7,84 g oxyethylovaného tridecylalkoholu (emulgátor Renex 36 firmy ICI) ohřátá na teplotu 80 °C a míchá se po dobu 15 minut při otáčkách míchadla 1000/minutu. Směs se ochladí na teplotu 23 °C a přidá se 1 g fungicidu (Preventol D2 firmy Bayer AG Německo) a přidá se 5,0 g diethanolaminu, za míchání se přikape 500,0 g siloxanu, směsi sestávající ze sloučeniny vzorce (5) a vyšších kondenzátů (5) a míchá se dalších 30 minut. Následně se přikape dalších 378,1 g vody a míchá se dalších 30 minut. Získaná emulze se pomocí paprskového emulgátoru doemulguje

průchodem při celkovém tlaku 50 MPa. Získá se jemnozrnná, více jak 6 měsíců stabilní emulze s obsahem pevné látky 53,1 % a střední velikostí částic 0,50 μm .

P ř í k l a d 1

Výroba přípravku podle vynálezu

Do kádinky s 9,13 g emulze multifunkčního karboxysilanu vyrobeného podle příkladu 1a) se za míchání při teplotě 21 °C postupně přidává 38,2 g vodné emulze methoxyfunkčního organopolysiloxanu (B) s obsahem účinné látky 35 % hmotnostních, 31,8 g vodné emulze polyakrylátové pryskyřice obsahující hydroxylové skupiny (C) s obsahem účinné látky 42 % hmotnostních a OH-číslem 4 vztaženo na pryskyřici (k dostání od firmy Bayer AG pod obchodním jménem Bayhydrol^R VPLS 2054), 21,2 g vodné disperze křemičitého solu (D) s obsahem oxidu křemičitého 30 % hmotnostních a velikostí částic 7-8 nm (k dostání od firmy Bayer AG pod obchodním jménem Levasil^R 300/30%) a 1,5 g vodné emulze katalyzátoru (E). Reakční směs se potom míchá ještě 30 minut. Vznikne homogenní vodný přípravek s obsahem účinné látky 36 % hmotnostních.

P ř í k l a d 2

Výroba přípravku podle vynálezu

Do kádinky se 7,3 g emulze multifunkčního karboxysilanu vyrobeného podle příkladu 1b) se za míchání při teplotě 21 °C postupně přidává 38,2 g vodné emulze methoxyfunkčního organopolysiloxanu (B) s obsahem účinné látky 35 % hmotnostních, 31,8 g vodné emulze polyakrylátové pryskyřice obsahující hydroxylové skupiny s obsahem účinné látky 42 % hmot-

nostních a OH-číslem 4 vztaženo na pryskyřici (k dostání od firmy Bayer AG pod obchodním jménem Bayhydrol^R VPLS 2054 (C), 21,2 g vodné disperze křemičitého solu s obsahem oxidu křemičitého 30 % hmotnostních a velikostí částic 7-8 nm (k dostání od firmy Bayer AG pod obchodním jménem Levasil^R 300/30%) (D) a 1,5 g vodné emulze katalyzátoru (E). Reakční směs se potom míchá ještě 30 minut. Vznikne homogenní vodný přípravek s obsahem účinné látky 37 % hmotnostních.

P ř í k l a d y p o u ž í t í

K ověření hydrofobizačních případně impregnačních vlastností a schopnosti Easy to Clean se na betonové zkušební těleso velikosti 5 x 7 cm (cementová malta podle DIN 196-1 + cement PZ 35 + voda po 28 dnech skladování) a na zkušební těleso velikosti 5 x 7 cm z pískovce nanáší štětcem vodné přípravky podle vynálezu podle příkladů 1 a 2. Následně se zkušební tělesa skladují 7 dnů při teplotě 20 °C. Hydrofobizační a impregnační účinek se zkouší pětiminutovým přeléváním vodou přes substrát postavený v úhlu 45 °. Míra smáčení se posuzuje opticky. Jako graffiti byl na zkušební tělesa nanesen běžný obchodní zelený lak ve spreji a byl použit i červený a černý permanentní značkovač Staedler. Po 12 hodinách skladování se zkouší, zda je možné odstranit permanentní značkovač pětinasobným otíráním bavlněným hadrem napojeným isopropanolem. V případě zeleného sprejového laku se zkouší, zda lze graffiti odstranit pomocí Prochemko Antigraffiti a Henkel P3 scribex. K tomu se na pomalovaný substrát nanese Prochemko Antigraffiti, nechá se působit 10 minut a pak se otírá. S přípravkem Henkel P3 se pětkrát otírá bavlněným hadrem. Stejný způsob ošetření se použije i pro srovnávací příklady.

Při hodnocení vlastností Easy to Clean/antigraffiti se zohledňují následující parametry :

1. Optický vzhled substrátu po ošetření přípravky podle vynálezu a srovnávací vzorky :

- Q optický vzhled substrátu nezměněn
- R substrát po strážce optického vzhledu lehce změněn (lesk, případně tmavší barva než před ošetřením)
- S substrát po strážce optického vzhledu zřetelně změněn (lesk, případně tmavší barva než před ošetřením)

2. Impregnační/hydrofobizační účinek :

- q voda dokonale stéká z povrchu substrátu
- r téměř všechna voda stéká z povrchu substrátu, substrát je lehce smočen
- s substrát je zcela smočen vodou

3. Vlastnosti Easy to Clean/antigraffiti :

- X sprejový lak a Staedler Permanentmarker zcela odstraněny
- Y sprejový lak odstraněn, Staedler Permanentmarker zbývají stíny
- Z sprejový lak a Staedler Permanentmarker ještě viditelné

P ř í k l a d 3

Ošetření přípravky podle vynálezu

Vždy jedno zkušební těleso z betonu a pískovce se ošetří vodnými přípravky podle vynálezu z příkladu 1 jak je popsáno. Následně se zkouší uvedené parametry.

P ř í k l a d 4

Ošetření přípravky podle vynálezu

Vždy jedno zkušební těleso z betonu a pískovce se ošetří vodnými přípravky podle vynálezu z příkladu 2 jak je popsáno. Následně se zkouší uvedené parametry.

P ř í k l a d 5 (srovnávací příklad)

Ošetření vodnou impregnační emulzí na bázi silan/siloxan

Vždy jedno zkušební těleso z betonu a pískovce se ošetří běžnými obchodně dodávanými vodnými impregnačními emulzemi na bázi silan/siloxan s obsahem účinné látky 60 %. Vodná impregnační emulze se před aplikací zředí v souladu s předpisem na zpracování vodou v poměru 1 : 9. Zkušební těleso se ponoří na dobu 30 sekund do zředěné impregnační emulze a následně se skladují 7 dní při teplotě 20 °C. Zkouší se uvedené parametry.

P ř í k l a d 6 (srovnávací příklad)

Rozpouštědlový přípravek na bázi multifunkčního karbosilanu

Do kádinky se 68 g 30 % ethanolického roztoku reakčního produktu z 2,6 hmotnostních dílů *gamma*-aminopropyltriethoxa-

silanu s jedním hmotnostním dílem alifatického polyisokyanátu s obsahem NCO- 21,5 % hmotnostních se při teplotě 19 °C za míchání postupně přidá 29,5 g n-butanolu a 2,7 g 0,1 n kyseliny p-toluensulfonové. Reakční směs se míchá po dobu 60 minut při teplotě 19 °C.

Vždy jedno zkušební těleso z betonu a pískovce se ošetří rozpouštědlovými přípravky jak je popsáno. Následně se zkouší uvedené parametry.

Výsledky zkoušek

Příklad	Příklad 3	Příklad 4	Srovnávací příklad 5	Srovnávací příklad 6
Optický vzhled substrátu Beton : Pískovec :	Q Q	Q Q	Q Q	R S
Impregnační/ hydrofobizační účinek Beton : Pískovec :	q q	q q	q q	r r
Easy to Clean/ antigraffiti/ vlastnosti Beton : Pískovec :	X X	X X	Z Z	Z Y

Vodné přípravky podle vynálezu splňují všechny úkoly očekávané od vynálezu. Vzhled minerálních stavebních hmot se opticky nemění, stavební hmota je po ošetření vodnými přípravky podle vynálezu dostatečně hydrofobizována případně impregnována a může se jednoduchým způsobem čistit od graf-

fiti.

Běžné obchodně dodávané impregnace na bázi silan/siloxan (srovnávací příklad 5) rovněž nemění vzhled minerálních stavebních hmot a hydrofobizace případně impregnace jsou dostačující. Není ale možné chránit stavební hmoty ošetřením vodnými impregančními emulsinami na bázi silan/siloxan před graffiti.

Rozpouštědlové systémy sol/gel multifunkčních karbo-silanů nesplňují uspokojivě žádný ze stanovených úkolů.

27.05.99

ADAM VĚTEČKA
advokát
100 00 Praha 10, Věstecká 10

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Vodný přípravek,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje
- I) vodnou emulzi polyfunkčního karbosilanu a/nebo -siloxanu (A)
 - II) emulzi nejméně jednoho organo(poly)siloxanu (B),
 - III) nejméně jeden ve vodě dispergovaný nebo emulgovaný organický polymer (C),
 - IV) ve vodě dispergované nebo dispergovatelné anorganické nanočástice (D),
 - V) a/nebo další přísady (E).

2. Vodný přípravek podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že polyfunkční karbo-
silan a/nebo -siloxan (A) je silan nebo siloxan, který
obsahuje nejméně dvě jednotky obecného vzorce (1)

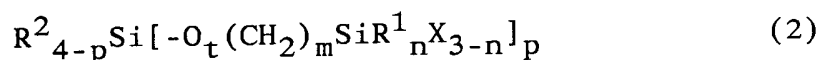


kde znamená

- m 1 až 6,
- n celé číslo 0 až 2,
- R¹ nesubstituovaný uhlovodík s 1 až 18 uhlíkovými atomy,
nebo uhlovodík s 1 až 18 uhlíkovými atomy, který obsa-
huje nejméně O, N, S a/nebo P, přičemž R¹ v molekule

může být stejný nebo rozdílný a
 X zbytek, vybraný ze skupiny OH, C₁-C₄-alkoxy, C₆-C₂₀-aryloxy, C₁-C₆-acyloxy nebo vodík.

3. Vodný přípravek podle nároku 1,
 v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e polyfunkční karbo-
 silan a/nebo -siloxan (A) je silan obecného vzorce (2)



nebo jeho dílčí kondenzační produkty,

kde znamená

t 0 nebo 1,
 p 4,3 nebo 2,
 R² alkyl s 1 až 18 uhlíkovými atomy a/nebo aryl se 6 až 20 uhlíkovými atomy a
 R¹ nesubstituovaný uhlovodík s 1 až 18 uhlíkovými atomy, nebo uhlovodík s 1 až 18 uhlíkovými atomy, který obsahuje nejméně O, N, S a/nebo P, přičemž R¹ v molekule může být stejný nebo rozdílný.

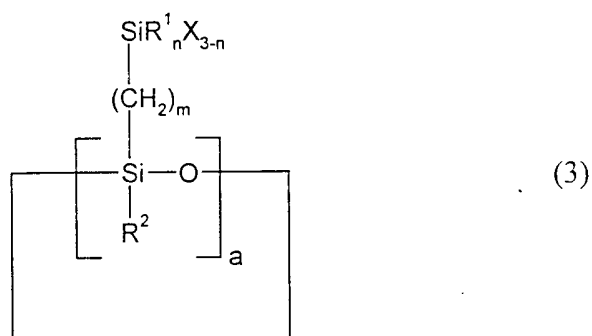
4. Vodný přípravek podle nároku 1,
 v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e polyfunkční karbo-
 silan (A) je siloxan a/nebo jeho dílčí kondenzační produkt, který se skládá nejméně ze dvou stavebních prvků, vybraných z

monofunkčních jednotek R³₃SiO_{1/2},
 bifunkčních jednotek R⁴₂SiO_{2/2} a
 trifunkčních jednotek R⁵₃SiO_{3/2} a případně navíc tetrafunkčních jednotek SiO_{4/2}, přičemž

R^3 , R^4 a R^5 nezávisle na sobě znamenají vodík, alkyl s 1 až 18 uhlíkovými atomy, alkenyl se 2 až 18 uhlíkovými atomy a/nebo aryl se 6 až 20 uhlíkovými atomy nebo jednotky obecného vzorce (1).

5. Vodný přípravek podle nároku 4,
v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e polyfunkční
karbosilan (A) je siloxan s molekulovou hmotností (číselný
průměr) 308 až 5000.

6. Vodný přípravek podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e polyfunkční
karbosilan (A) je sloučenina vzorce (3) :



nebo její dílčí kondenzační produkt,

kde znamená

m 1 až 6,

n 0 až 2,

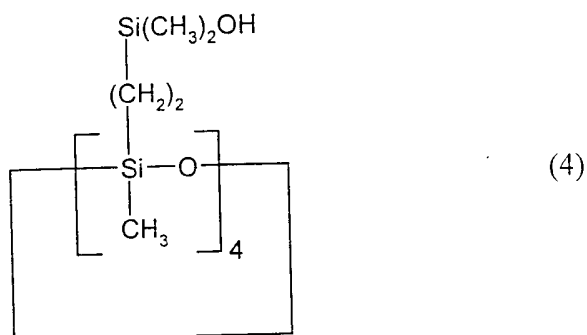
a 3 až 6,

R^1 nesubstituovaný uhlovodík s 1 až 18 uhlíkovými atomy,
nebo uhlovodík s 1 až 18 uhlíkovými atomy, který obsa-

27.05.99

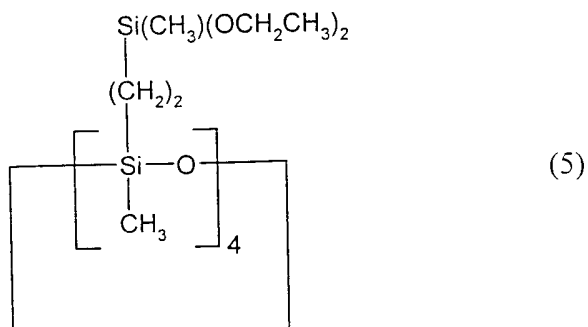
huje nejméně O, N, S a/nebo P, přičemž R^1 v molekule může být stejný nebo rozdílný a R^2 alkyl s 1 až 18 uhlíkovými atomy a/nebo aryl se 6 až 20 uhlíkovými atomy.

7. Vodný přípravek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e polyfunkční karbo-silan (A) je sloučenina vzorce (4)



nebo její dílčí kondenzační produkt.

8. Vodný přípravek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e siloxan je sloučenina vzorce (5)



nebo její dílčí kondenzační produkt.

9. Vodný přípravek podle jednoho nebo několika nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e komponenta (B) je vodná emulze nejméně jednoho hydroxy- a/nebo alkoxyfunkčního organopolysiloxanu, který se skládá z

0 - 50 % hmotnostních monofunkčních jednotek $R^6_3SiO_{1/2}$,

0 - 60 % hmotnostních difunkčních jednotek $R^7_2SiO_{2/2}$,

0 - 100 % hmotnostních trifunkčních jednotek $R^8SiO_{3/2}$ a

0 - 60 % hmotnostních tetrafunkčních jednotek $SiO_{4/2}$,

přičemž součet všech jednotek činí 100 % hmotnostních,

R^6 , R^7 a R^8 mohou být v rámci molekuly stejné nebo rozdílné a znamenají nesubstituované uhlovodíky s 1 až 18 uhlíkovými atomy, nebo uhlovodíky, které obsahují alespoň O, N, S a/nebo P.

10. Vodný přípravek podle jednoho nebo několika nároků 1 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e komponenta (C) je vodná akrylátová disperze obsahující hydroxylové a/nebo alkoxysilylové skupiny.

11. Vodný přípravek podle jednoho nebo několika nároků 1 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e komponenta (C) je ve vodě dispergovatelný nebo emulgovaný polymer obsahující močovinové nebo urethanové skupiny s hydroxy- a/nebo alkoxysilylovými skupinami.

12. Vodný přípravek podle jednoho nebo několika nároků 1 až 11, v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e ve vodě dispergované nebo dispergovatelné anorganické nanočástice

(D) jsou oxidy kovů nebo polokovů a/nebo hydráty oxidů s průměrem částic 5 až 100 nm.

13. Vodný přípravek podle jednoho nebo několika nároků 1 až 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e ve vodě dispergované nebo dispergovatelné anorganické nanočástice (D) jsou vodnou disperzí oxidu křemičitého se střední velikostí částic 5 až 100 nm, s výhodou 5 až 50 nm.

14. Vodný přípravek podle jednoho nebo několika nároků 1 až 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e obsahuje

I) 1-100 hmotnostních dílů vodné emulze polyfunkčního karbo-silanu a/nebo -siloxanu (A),

II) 0-70 hmotnostních dílů vodné emulze hydroxy- a/nebo alkoxyfunkčního organopolysiloxanu (B),

III) 0-70 hmotnostních dílů ve vodě dispergovaného nebo emulgovaného organického polymeru (C),

IV) 0-70 hmotnostních dílů ve vodě dispergovaných nebo dispergovatelných anorganických nanočástic (D) a

V) 0-20 hmotnostních dílů dalších přísad (E),

s tím, že suma komponent (A) až (E) dává 100 hmotnostních dílů.

15. Způsob výroby vodných přípravků podle jednoho nebo několika nároků 1 až 14, v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e se spolu smíchají komponenty (I) až (V).

16. Použití vodných přípravků podle jednoho nebo několika nároků 1 až 14 jako hydrofobizačního a/nebo impregnačního prostředku pro minerální stavební hmoty.

17. Použití vodných přípravků podle jednoho nebo několika nároků 1 až 14 pro postup Easy to Clean a/nebo ošetření minerálních stavebních hmot proti graffiti.

18. Způsob ošetření minerálních stavebních hmot,
v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e se vodné přípravky
podle nároků 1 až 14 nanesou na pevné minerální stavební
hmoty a následně se vysuší při teplotě do 150 °C.