

C09F 9/00 (2006.01)
C09D 201/02 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)
C09D 167/02 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

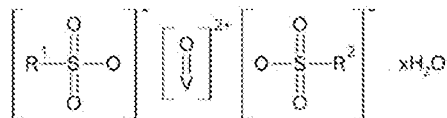
(21) Číslo přihlášky: 2020-366
(22) Přihlášeno: 24.06.2020
(40) Zveřejněno: 05.01.2022
(Věstník č. 1/2022)
(47) Uděleno: 26.07.2023
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 06.09.2023
(Věstník č. 36/2023)

(56) Relevantní dokumenty:
CZ 201889 A3; WO 2015082553 A1; EP 0304149 A2.

(73) Majitel patentu:
Univerzita Pardubice, Pardubice, Polabiny, CZ

(72) Původce:
Ing. Jan Honzíček, Ph.D., Pardubice, Zelené
Předměstí, CZ
prof. Ing. Petr Kalenda, CSc., Rasošky, CZ
prof. Ing. Jaromír Vinklárek, Dr., Pardubice,
Polabiny, CZ
Ing. Iva Charamzová, Borek, CZ

(74) Zástupce:
HARBER IP s.r.o., Dukelských hrdinů 567/52,
170 00 Praha 7, Holešovice



(54) Název vynálezu:
**Nátěrová hmota obsahující sikativy na bázi
sloučenin vanadu s kompenzujícími anionty
sulfonových kyselin**

(57) Anotace:
Nátěrové hmoty obsahující pojivo zasychající
autooxidačním mechanismem a alespoň jeden sikativ,
jímž je sulfonátová sloučenina vanadu vzorce I, kde R^1 a
 R^2 jsou nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující vodík,
C1-C12 alkyl, C6-C10 aryl, benzyl; přičemž aryl a benzyl
mohou být, popřípadě substituované jedním až třemi
substituenty nezávisle vybranými ze skupiny zahrnující
C1-C12 alkyl, hydroxy(C1-C2)alkyl; x je 0 až 5. Použití
sloučenin vzorce I jako sikativů do nátěrových hmot.

Nátěrová hmota obsahující sikativy na bázi sloučenin vanadu s kompenzujícími anionty sulfonových kyselin

5 Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká formulací oxopolymeračně zasychajících nátěrových hmot a nových sikativů pro tyto formulace.

10

Dosavadní stav techniky

Oxopolymeračně zasychající nátěrové hmoty patří mezi nejrozšířenější pojiva na dnešním trhu nátěrových hmot. Patří mezi ně především syntetické pryskyřice modifikované polovysychavými
 15 a vysychavými rostlinnými oleji, tzv. alkydové pryskyřice. Hlavními výhodami těchto pojiv jsou jejich relativně nízká pořizovací cena, vysoký podíl obnovitelných přírodních zdrojů a poměrně snadná biodegradabilita (Hofland, A.; Prog. Org. Coat., 73, 274-282 (2012)). Syntetické pryskyřice na bázi rostlinných olejů zasychají vlivem vzdušného kyslíku. Z chemického hlediska se jedná o radikálový proces (tzv. autooxidaci), který způsobuje přeměnu tekutého nátěru na pevný film.
 20 Autooxidace probíhá za běžných podmínek velmi pomalu, a proto se v praxi urychluje přidávkou speciálních katalyzátorů (tzv. sikativů). Přítomnost těchto sloučenin v průběhu autooxidačního procesu primárně usnadňuje rozklad hydroperoxidů, které jsou poměrně stabilním meziproduktem generovaným iniciační fází autooxidace. Dochází tak k výrazné akceleraci následných reakcí v propagačním kroku, při kterých vznikají radikály definující konečnou strukturu vytvrzené
 25 pryskyřice. K zesílení oxopolymeračně zasychajících pryskyřic dochází v terminační fázi autooxidačního procesu převážně rekombinací vzniklých radikálů (Soucek, M. D. et al; Prog. Org. Coat., 73, 435-454 (2012)).

V současné době se jako sikativy používají převážně karboxyláty kobaltnaté, jako jsou 2-ethylhexanoát kobaltnatý a naftenát kobaltnatý. Tyto sloučeniny jsou totiž velmi dobře rozpustné
 30 v organických rozpouštědlech a vykazují vysokou sikativační aktivitu ve většině rozpouštědlových i vysokosušinných oxopolymeračně zasychajících pojivech (Honziček, J.; Ind. Eng. Chem. Res. 58, 12485-12505 (2019)). Použití sloučenin kobaltu v průmyslu nátěrových hmot však může být v blízké budoucnosti výrazně omezeno kvůli zdravotním a ekologickým rizikům (Leyssens, L. et al.; Toxicology 387, 43-56 (2017)). Karboxyláty kobaltnaté jsou totiž evropskou agenturou pro chemické látky (ECHA) předběžně klasifikovány jako toxické pro reprodukci. V současné době probíhá podrobný toxikologický výzkum těchto látek, který může vést ke změně klasifikace kobaltnatých sloučenin na karcinogenní a k zákazu jejich použití v komerčních nátěrových
 35 hmotách. Z tohoto důvodu jsou intenzivně studovány sikativační vlastnosti sloučenin jiných přechodných kovů, především na bázi železa a manganu (WO 2008/003652 A1; Simpson, N. et al; Catalysts, 9, 825 (2019), Matušková, E. et al; Materials, 13, 642 (2020)).

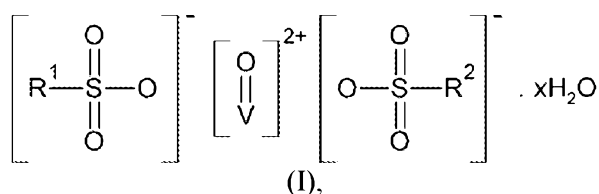
Poměrně málo prozkoumanou skupinou sikativů jsou sloučeniny na bázi vanadu. V patentové a odborné literatuře jsou popsány sikativační vlastnosti pouze sloučenin vanadu, které v koordinační
 45 sféře centrálního kovu obsahují karboxyláty (EP 0304149 B1, US 6063841 A, Preininger, O. et al; J. Coat. Technol. Res. 13, 479-487 (2016)), acetylacetonáty (US 6063841 A, Preininger, O. et al; Prog. Org. Coat. 88, 191-198 (2015), Preininger, O. et al; Inorg. Chim. Acta 462, 16-22 (2017), Charamzová, I. et al; Inorg. Chim. Acta 492, 243-248 (2019)), ketimináty (US 6063841 A), organofosfáty (US 6063841 A) a dithiokarbamáty (CZ 307597 B6). Některé z těchto sloučenin se
 50 používají jako pomocné sikativy, které zlepšují užité vlastnosti nátěrových filmů (WO 2015/082553 A1, WO 2017/085154 A1, WO 2010/106033 A1). Žádný z těchto sikativů však dosud nenašel komerční využití v alkydových formulacích například z důvodu špatné rozpustnosti, vysokých výrobních nákladů nebo nízké stability při skladování.

Předkládaný vynález si klade za cíl poskytnout zlepšené sikativy na bázi vanadu, jejichž hlavní výhodou je jednoduchá jednokroková příprava z poměrně levných výchozích látek. Sikativy by rovněž měly vykazovat vysokou stabilitu vůči vzdušnému kyslíku, snadno modifikovatelnou rozpustnost, a měly by být vhodné do různých typů oxopolymeračně zasychajících nátěrových hmot.

Podstata vynálezu

Tento vynález poskytuje oxopolymeračně zasychající nátěrové hmoty obsahující sloučeniny vanadu s kompenzujícími anionty sulfonových kyselin, stejně jako použití těchto sloučenin pro oxopolymeračně zasychající nátěrové hmoty. Tyto sikativy výrazně urychlují zasychání a vytvrzování alkydových pryskyřic. Jsou vhodné pro rozpouštědlové a vysokosušninové nátěrové hmoty, i pro nátěrové hmoty obsahující pojiva alkydových pryskyřic modifikovaných jinými monomery.

Sikativy podle předkládaného vynálezu jsou sloučeniny vanadu vzorce I:



kde R^1 a R^2 jsou nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující vodík, C1-C12 alkyl, C6-C10 aryl, benzyl; přičemž aryl a benzyl mohou být popřípadě substituované jedním až třemi substituenty nezávisle vybranými ze skupiny zahrnující C1-C12 alkyl, hydroxy(C1-C2)alkyl;

x je v rozmezí 0 až 5.

Alkyl může být lineární nebo rozvětvený. S výhodou je alkylem C1-C10 alkyl, výhodněji C1-C6 alkyl. Příklady vhodných alkylů jsou CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11} , C_6H_{13} , C_7H_{15} , C_8H_{17} , C_9H_{19} , $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$.

Arylem může být například fenyl (C_6H_5) nebo naftyl (C_{10}H_7). Substituované aryly mohou zahrnovat např. p-tolyl ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 1,4-dimethylfenyl ($((\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)$), 2,4,6-trimethylfenyl ($((\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2)$), 4-ethylfenyl ($\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4$), 4-isopropylfenyl ($\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_4$), 4-dodecylfenyl ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4$), 4-methoxyfenyl ($(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4$).

Benzyl je substituent vzorce $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Proměnná x představuje počet molekul hydrátové vody. Hodnota x se může pohybovat, podle typu kompenzujícího aniontu a metody přípravy, v rozmezí 0 až 5. Nejvyšším připraveným hydrátem byl pentahydrát ($x=5$). Připravené hydráty lze rovněž zcela dehydratovat ($x=0$).

Předmětem předkládaného vynálezu je nátěrová hmota obsahující pojivo zasychající autooxidačním mechanismem a alespoň jeden sikativ, jímž je sloučenina vanadu vzorce I.

Pojivo zasychající autooxidačním mechanismem může být alkydová, epoxysterová, olejová a masnými kyselinami modifikovaná pryskyřice. Tato pojiva jsou známa a jsou běžně komerčně dostupná.

Nátěrová hmota s výhodou obsahuje jeden nebo více sikativů vzorce I v celkové koncentraci alespoň 0,001 % hmotn. s výhodou 0,003 až 0,1 % hmotn. výhodněji 0,006 až 0,1 % hmotn. ještě výhodněji 0,01 až 0,06 % hmotn. vanadu v sušině nátěrové hmoty.

- 5 Nátěrová hmota se připraví rozpuštěním sikativu vzorce I, následným přidáním oxopolymeračně zasychajícího pojiva a homogenizací výsledné směsi. Sikativ se s výhodou rozpustí v polárním organickém rozpouštědle, např. dimethylsulfoxidu (DMSO), alkoholu, nebo jejich směsi.

- 10 Předmětem předkládaného vynálezu je také použití sloučeniny vanadu vzorce I jako sikativu do nátěrové hmoty obsahující pojivo zasychající autooxidačním mechanismem.

Bylo zjištěno, že sikativy vzorce I jsou účinné v rozsahu koncentrací 0,001 až 0,1 % hmotn. kovu v sušině oxopolymeračně zasychající nátěrové hmoty.

- 15 Hlavní výhodou sikativů vzorce I podle předkládaného vynálezu, oproti dosud známým sikativům na bázi vanadu, je jejich jednoduchá jednokroková syntéza z ekonomicky přijatelných výchozích látek. Sloučeniny vzorce I lze snadno modifikovat záměnou substituentů R^1 a R^2 , čímž lze zajistit dostatečnou rozpustnost v organických rozpouštědlech používaných při výrobě nátěrových hmot. Sikativy vzorce I jsou modře nebo světle zeleně zbarvené.

- 20 Dalšími výhodami, oproti dosud známým sikativům na bázi vanadu, je zvýšená stabilita vůči vzdušnému kyslíku a flexibilita vybraného sikativu, který je schopen akcelarovat vytvrzování různých typů alkydových pryskyřic. Sloučeniny vzorce I vykazují sikativační aktivitu při výrazně nižších koncentracích než dosud používané sikativy na bázi kobaltu.

- 25 Sikativy vzorce I lze připravit reakcí oxidu vanadičného s příslušnou sulfonovou kyselinou nebo směsí sulfonových kyselin (R^1SO_3H , R^2SO_3H , kde R^1 a R^2 mohou být stejné nebo různé) ve směsi voda-ethanol, například v objemovém poměru 1 : 2.

- 30 Sloučeniny typu I byly již v minulosti syntetizovány několika metodami. Reakcí síranu oxidovanadičitého s barmatou solí příslušné sulfonové kyseliny byly připraveny trifluormethansulfonát oxidovanadičitý (Krakowiak; Inorg. Chem. 51, 9598-9609 (2012)) a *p*-toluensulfonát oxidovanadičitý (Movius, W. G. *et al*; J. Am. Chem. Soc. 92, 2677-2683, (1970)). V literatuře je též popsána metoda využívající solvolýzu acetylacetonátu oxidovanadičitého sulfonovou kyselinou. Tato metoda byla použita pro přípravu *p*-toluensulfonátu (Holmes, S. M. *et al*; Inorg. Synth. 33, 91-103, (2002)). Bezvodý methansulfonát oxidovanadičitý lze připravit reakcí chloridu oxidovanadičného s kyselinou methansulfonovou kyselinou v chlorbenzenu, případně
35 přímou solvolýzou chloridu oxidovanadičitého v methansulfonové kyselině (Kumar, S. *et al*; Indian J. Chem. 23A, 200-203, (1984)). Námi popsaná metoda přípravy využívá jako zdroj vanadu oxid vanadičný (CAS: 1314-62-1), což je z ekonomického hlediska mnohem výhodnější než
40 vycházet z výše uvedených surovin.

Příklady uskutečnění vynálezu

- 45 Alkydové pryskyřice CHS-Alkyd S 471 X 60 (olejová délka = 47 %, číslo kyselosti 6 mg KOH/g), S471, CHS-Alkyd TI 870 (olejová délka = 87 %, číslo kyselosti 8 mg KOH/g), TI870, byly získány od Spolchemie a.s. Alkydová pryskyřice NEBORES® SPS 15-60 D (olejová délka = 50 %, číslo kyselosti 10 mg KOH/g, obsah silikonu = 30 %), SPS15, byly získány od Safic-Alcan Česko, s.r.o.

- 50 Oxid vanadičný, kyselina methansulfonová, monohydrát kyseliny *p*-toluensulfonové, hydrát síranu oxidovanadičitého (V-SO), acetylacetonát oxidovanadičitý (V-acac) byly získány od firmy Acros-Organics. 2-Ethyhexanoát kobaltnatý (Co-2EH) byl získán od firmy Sigma-Aldrich. Elementární analýza byla provedena na automatickém analyzátoru Flash 2000 CHNS (Thermo Scientific).

Spektra elektronové paramagnetické rezonance (EPR) byla měřena na přístroji Miniscope MS 300 (Magnettech) v pásmu X (~9,45 GHz) ve skleněných kapilárách při laboratorní teplotě.

Příklad 1: Příprava dihydrátu methansulfonátu oxidovanadičitého, V-MS

5

K suspenzi oxidu vanadičného (5,6 g) ve směsi ethanolu (30 ml) a destilované vody (15 ml) v Erlenmeyerově baňce byla za stálého míchání přidána kyselina methansulfonová (16 ml). Reakční směs byla míchána a zahřívána na 110 °C pod zpětným chladičem po dobu 3 h. Vzniklý tmavě modrý roztok byl přefiltrován, následně byla odpařena rozpouštědla a produkt byl promyt diethyletherem a vysušen ve vakuu.

10

Byla získána modrá krystalická látka.

Výtěžek: 15,9 g. Elementární analýza ($C_2H_{10}O_9S_2V$): Vypočítáno: C, 8,19; H, 3,44; S, 21,87. Nalezeno: C, 8,31; H, 3,46; S, 18,62. EPR (H_2O): $|A_{iso}| = 116,4 \times 10^{-4} T$; $g_{iso} = 1,966$.

15

Příklad 2: Příprava pentahydrátu *p*-toluensulfonátu oxidovanadičitého, V-TS

20

K suspenzi oxidu vanadičného (56 g) ve směsi ethanolu (300 ml) a destilované vody (150 ml) v Erlenmeyerově baňce byl za stálého míchání přidán monohydrát kyseliny *p*-toluensulfonové (700 g). Reakční směs byla míchána a zahřívána na 110 °C pod zpětným chladičem po dobu 3 h. Vzniklý tmavě modrý roztok byl přefiltrován, následně byla odpařena rozpouštědla a produkt byl promyt diethyletherem a vysušen ve vakuu.

Byla získána modrá krystalická látka.

25

Výtěžek: 290 g. Elementární analýza ($C_{14}H_{24}O_{12}S_2V$): Vypočítáno: C, 33,67; H, 4,84; S, 12,84. Nalezeno: C, 33,48; H, 4,96; S, 12,51. EPR (H_2O): $|A_{iso}| = 116,4 \times 10^{-4} T$; $g_{iso} = 1,966$.

Příklad 3: Vliv substituentů na zasychání rozpouštědlové alkydové pryskyřice

30

Pro stanovení aktivity sikativů na bázi sulfonátových komplexů byl použit alkyd střední olejové délky modifikovaný rostlinným vysychavým olejem S471. Vliv substituentů byl studován na dvou derivátech nesoucích alifatickou (V-MS) a aromatickou skupinu (V-TS). Příslušný sikativ byl rozpuštěn ve 100 μl DMSO. K roztoku bylo přidáno 5 g alkydové pryskyřice S471 a směs byla homogenizována po dobu 2 min. Takto připravené formulace byly naneseny pomocí krabicového pravitka s tloušťkou štěrbin 76 μm na skleněné desky o rozměrech 305 $\times$ 25 $\times$ 2 mm. Stanovení doby zaschnutí na dotek (T_1), doby aktivní lepivosti (T_2), doby vytvrzení povrchu (T_3) a celkové doby zasychání (T_4) bylo provedeno pomocí přístroje B. K. Drying Recorder (BYK) v souladu s normou ČSN EN ISO 9117-4. Pro stanovení relativní tvrdosti byly formulace naneseny na skleněné desky o rozměrech 200 $\times$ 100 $\times$ 4 mm krabicovým pravitkem o tloušťce štěrbin 150 μm . Relativní tvrdost byla stanovena 100 dní po nanesení nátěru pomocí přístroje Pendulum Hardness Tester (Elcometer) s kyvadlem typu Persoz v souladu s normou ČSN EN ISO 1522. Zasychání alkydu i měření relativní tvrdosti filmů bylo provedeno za standardních laboratorních podmínek ($t = 23^\circ C$, relativní vlhkost = $50 \pm 10\%$). Formulace Co-2EH, V-acac a V-SO byly připraveny a testovány obdobným způsobem.

45

Výsledky pro testované sikativy jsou uvedeny v tabulce 1. Naměřené doby zasychání ukazují, že komplexy vanadu se sulfonátovými anionty jsou vysoce aktivní v rozsahu koncentrací 0,006 až 0,06 % hmotn. vanadu v sušině. U obou testovaných derivátů byl v tomto rozsahu koncentrací získán zcela zaschlý film během 13,9 hodin ($T_4 \leq 13,9 h$). Při optimálním dávkování sikativu s alifatickou skupinou (V-MS; 0,03 % hmotn.) byl získán film s pevným povrchem během 3,4 hodin ($T_3 = 3,4 h$) a zcela zaschlý film během 4,4 h ($T_4 = 4,4 h$). Při použití sikativu nesoucím aromatické jádro (V-TS) byl, při optimální koncentraci (0,03 % hmotn.), získán film s pevným povrchem během 1,2 hodin ($T_3 = 1,2 h$) a zcela zaschlý film již po 2,4 h ($T_4 = 2,4 h$). Sikativační aktivita však byla pozorována i při velmi nízké koncentraci (0,001 % hmotn.), kdy doba aktivní lepivosti nepřesahuje 12,9 h ($T_2 = 12,9 h$).

55

Relativní tvrdost filmů, měřená po 100 dnech od natření polymerních povlaků, se pohybuje v rozmezí 43,0 až 52,8 %. Pro další experimenty byla vybrána sloučenina V-TS, která i při nízké testované koncentraci (0,003 % hmotn.) poskytuje zcela zaschlý film za 14,1 h.

Ze srovnání dob zasychání s kobaltnatým sikativem (Co-2EH) je zřejmé, že sloučeniny V-MS a V-TS fungují při výrazně nižších koncentracích než tento komerční sikativ. Sikativ na bázi vanadu V-acac vykazuje při koncentraci 0,03 % hmotn. nižší aktivitu než sloučeniny V-MS a V-TS. Strukturní analog popisovaných sloučenin obsahující síranový aniont (V-SO) je zcela neaktivní.

Tabulka 1

Doby zasychání a relativní tvrdost alkydových nátěrových filmů S471 s různou koncentrací sikativů					
sikativ	koncentrace kovu v sušině [% hmotn.]	T ₂ [h]	T ₃ [h]	T ₄ [h]	relativní tvrdost [%]
V-MS	0,06	0,2	3,1	3,1	48,0
	0,03	0,4	3,4	4,4	46,3
	0,01	0,9	6,6	7,4	43,9
	0,006	1,6	9,7	13,9	43,8
	0,003	5,9	>24	>24	43,0
	0,001	>24	>24	>24	43,0
V-TS	0,06	0,2	2,8	9,3	52,8
	0,03	0,2	1,2	2,4	51,9
	0,01	0,4	2,9	4,1	45,4
	0,006	0,9	4,5	4,9	45,3
	0,003	1,6	8,3	14,1	45,1
	0,001	12,9	>24	>24	43,3
Co-2EH	0,1	0,4	6,5	11,3	47,3
	0,06	2,1	4,5	19,6	48,9
	0,03	8,6	11,5	21,7	45,0
	0,01	18,0	>24	>24	42,2
	0,005	>24	>24	>24	— ^a
V-acac	0,03	1,3	6,7	6,7	45,3
V-SO	0,06	>24	>24	>24	— ^a
bez sikativu	—	>24	>24	>24	— ^a

^a neměřeno z důvodu nedostatečného vytvrzení polymeru nebo povrchových defektů.

Příklad 4

Zasychání vysokosušinnové alkydové pryskyřice

Ověření aktivity sikativů ve vysokosušinnových alkydech bylo provedeno na sikativu V-TS a pojivu TI870. Sikativ byl rozpuštěn ve 100 µl DMSO. K roztoku bylo přidáno 5 g příslušné alkydové pryskyřice. Tato směs byla naředěna dearomatizovaným benzínem na obsah sušiny 90 % hmotn.

a homogenizována po dobu 2 min. Pro stanovení doby zasychání byly tyto formulace nanесeny na skleněné desky pomocí krabicového pravítka s tloušťkou štěrbiny 76 µm. Pro stanovení relativní tvrdosti bylo použito krabicové pravítko o tloušťce štěrbiny 90 µm. Formulace Co-2EH, V-acac a V-SO byly připraveny a testovány obdobným způsobem.

5

Naměřené doby zasychání a relativní tvrdosti jsou uvedeny v tabulce 2. U formulací V-TS/TI870 byla pozorována sikativační aktivita v rozmezí koncentrací 0,01 až 0,1 % hmotn. vanadu v sušině. Optimální koncentrace sikativu byla tuto vysokosušinnou alkydovou pryskyřici stanovena na 0,06 % hmotn. Relativní tvrdost filmů, měřená po 100 dnech od natření polymerních povlaků, se pohybuje v rozmezí 17,1 až 24,9 %.

10

Ze srovnání dob zasychání s kobaltnatým sikativem Co-2EH je zřejmé, že formulace s obsahem V-TS mnohem lépe prosychají. Formulace s obsahem Co-2EH totiž neposkytují zcela zaschlý film během 24 hodin ($T_4 > 24$ h). Sloučeniny vanadu V-acac a V-SO nejsou při koncentraci 0,06 % hmotn. aktivní.

15

Tabulka 2

Doby zasychání a relativní tvrdost alkydových nátěrových filmů TI870						
sikativ	koncentrace kovu v sušině[% hmotn.]	T ₁ [h]	T ₂ [h]	T ₃ [h]	T ₄ [h]	relativní tvrdost [%]
V-TS	0,1	1,3	1,8	2,2	2,2	24,9
	0,06	1,9	2,5	3,4	3,4	21,3
	0,03	2,5	3,6	4,5	4,5	19,7
	0,01	4,9	6,9	9,4	9,4	17,1
Co-2EH	0,06	1,0	6,6	>24	>24	27,4
	0,03	1,7	5,4	12,9	>24	22,8
	0,01	4,1	8,0	9,6	>24	18,1
V-acac	0,06	>24	>24	>24	>24	— ^a
V-SO	0,06	>24	>24	>24	>24	— ^a
bez sikativu	—	>24	>24	>24	>24	— ^a

^a neměřeno z důvodu nedostatečného vytvrzení polymeru nebo povrchových defektů.

20

Příklad 5

Zasychání alkydové pryskyřice modifikované jiným monomerem

Ověření aktivity sikativů v silikonované alkydové pryskyřici bylo provedeno na sikativu V-TS a pojivu SPS15. Sikativ byl rozpuštěn ve 100 µl DMSO. K roztoku bylo přidáno 5 g alkydové pryskyřice SPS15 a směs byla homogenizována po dobu 2 min. Pro stanovení doby zasychání byly tyto formulace nanесeny na skleněné desky pomocí krabicového pravítka s tloušťkou štěrbiny 76 µm. Pro stanovení relativní tvrdosti bylo použito krabicové pravítko o tloušťce štěrbiny 150 µm. Formulace Co-2EH, V-acac a V-SO byly připraveny a testovány obdobným způsobem.

30

Naměřené doby zasychání a relativní tvrdosti jsou uvedeny v tabulce 3. U formulace V-TS/SPS15, byla pozorována sikativační aktivita v rozmezí koncentrací 0,003 až 0,06 % hmotn. vanadu v sušině. Optimální koncentrace tohoto sikativu pro takto modifikovanou alkydovou pryskyřici byla

stanovena na 0,03 % hmotn. což je srovnatelné s rozpouštědlovým alkydem střední olejové délky S471. Relativní tvrdost filmů, měřená po 100 dnech od natření polymerních povlaků, se pohybuje v rozmezí 32,8 až 46,2 %. Ze srovnání dob zasychání s kobaltnatým sikativem (Co-2EH) je zřejmé, že sloučenina V-TS funguje při výrazně nižších koncentracích než tento komerční sikativ.

5 Sloučeniny vanadu V-acac a V-SO nejsou při koncentraci 0,06 % hmotn. aktivní.

Tabulka 3

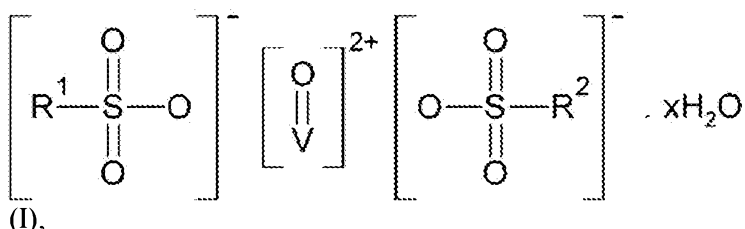
Doby zasychání a relativní tvrdost alkydových nátěrových filmů SPS15						
sikativ	koncentrace kovu v sušině [% hmotn.]	T ₁ [h]	T ₂ [h]	T ₃ [h]	T ₄ [h]	relativní tvrdost [%]
V-TS	0,06	— ^a	0,2	0,9	1,5	46,2
	0,03	— ^a	0,7	1,8	4,1	42,7
	0,01	— ^a	1,4	3,9	6,6	35,8
	0,006	— ^a	2,9	11,4	14,2	34,1
	0,003	— ^a	6,5	14,9	17,0	32,8
	0,001	>24	> 24	> 24	> 24	— ^b
Co	0,1	0,4	7,8	10,7	12,2	41,2
	0,06	0,4	13,2	15,7	17,0	39,2
	0,03	0,6	>24	>24	>24	— ^b
	0,01	0,2	>24	>24	>24	— ^b
	0,005	0,3	>24	>24	>24	— ^b
V-acac	0,03	>24	>24	>24	>24	— ^b
V-SO	0,06	>24	>24	>24	>24	— ^b
bez sikativu	—	>24	> 24	> 24	> 24	— ^b

^a formulace zaschla do prvního stupně okamžitě po nanesení, ^b neměřeno z důvodu nedostatečného vytvrzení polymeru nebo povrchových defektů.

10

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Nátěrová hmota, obsahující pojivo zasychající autooxidačním mechanismem a alespoň jeden sikativ, **vyznačující se tím**, že sikativem je sloučenina vanadu s kompenzujícími anionty sulfonových kyselin vzorce I

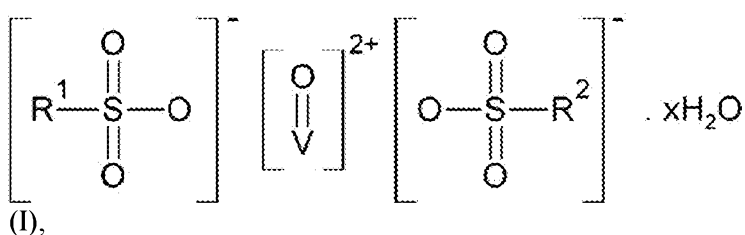


kde R^1 a R^2 jsou nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující vodík, C1-C12 alkyl, C6-C10 aryl, benzyl; přičemž aryl a benzyl mohou být popřípadě substituované jedním až třemi substituenty nezávisle vybranými ze skupiny zahrnující C1-C12 alkyl, hydroxy(C1-C2)alkyl; x je 0 až 5.

2. Nátěrová hmota podle nároku 1, kde pojivem zasychajícím autooxidačním mechanismem je alkydová, epoxysterová, olejová nebo mastnými kyselinami modifikovaná pryskyřice.

3. Nátěrová hmota podle nároku 1 nebo 2, kde nátěrová hmota obsahuje jednu nebo více sulfonátových sloučenin vanadu vzorce I v celkové koncentraci alespoň 0,001 % hmotn., s výhodou 0,003 až 0,1 % hmotn. vanadu v sušině nátěrové hmoty.

4. Použití sulfonátové sloučeniny vanadu vzorce I



kde R^1 a R^2 jsou nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující vodík, C1-C12 alkyl, C6-C10 aryl, benzyl; přičemž aryl a benzyl mohou být popřípadě substituované jedním až třemi substituenty nezávisle vybranými ze skupiny zahrnující C1-C12 alkyl, hydroxy(C1-C2)alkyl; x je 0 až 5; jako sikativu do nátěrové hmoty obsahující pojivo zasychající autooxidačním mechanismem.

5. Použití podle nároku 4, kde jedna nebo více sulfonátových sloučenin vanadu vzorce I je v celkové koncentraci alespoň 0,001 % hmotn., s výhodou 0,003 až 0,1 % hmotn. vanadu v sušině nátěrové hmoty.