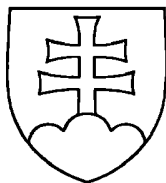


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD  
PRIEMYSELNÉHO  
VLASTNÍCTVA  
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA  
VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 17.07.1998  
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 97/09378  
(32) Dátum priority: 22.07.1997  
(33) Krajina priority: FR  
(40) Dátum zverejnenia: 11.07.2000  
(86) Číslo PCT: PCT/FR98/01568, 17.07.1998

(21) Číslo dokumentu:

**81-2000**

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.7 :

**C 09D 183/04**  
**C 08K 3/22**

(71) Prihlasovateľ: Rhodia Chimie, Courbevoie Cedex, FR;

(72) Pôvodca vynálezu: Lehaut Corinne, Paris, FR;  
Cardinaud Denis, Villeurbanne, FR;

(74) Zástupca: Čechvalová Dagmar, Bratislava, SK;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Disperzia častíc oxidu titaničitého obsahujúca spojivo na báze polyorganosiloxánu, spôsob jej prípravy a jej použitie**

(57) Anotácia:  
Disperzia častíc fotokatalytického oxidu titaničitého, kde kvapalná fáza obsahuje aspoň sieťovací katalyzátor a aspoň jeden polyorganosiloxán vzorca  $M_aD_bQ_c(0_{1/2}R')$  alebo vzorca  $M_aD_bT_\gamma(0_{1/2}R')$ . Spôsob prípravy spočíva v zmiešaní častíc oxidu titaničitého a polyorganosiloxánu. Použitie tejto disperzie je vhodné na úpravu substrátov.

Disperzia častíc oxidu titaničitého obsahujúca spojivo na báze polyorganosiloxánu, spôsob jej prípravy a jej použitie

### Oblasť techniky

Vynález sa týka disperzií častíc fotokatalytického oxidu titaničitého, ktoré sa môžu použiť na úpravu substrátov.

### Doterajší stav techniky

Je známe, že oxid titaničitý svojou fotokatalytickou účinnosťou uľahčuje odbúravanie organických alebo bioorganických molekúl.

Ak je tento fotokatalytický oxid titaničitý nanosený na nosiči, povrch tohto nosiča začne oxidovať a špinavé škvrny, predovšetkým organického pôvodu, ktoré sú na povrchu uložené, sa fotooxidáciou rozkladajú. Povrch je označovaný ako samočistiaci.

Nanesenie oxidu titaničitého na povrch substrátu sa môže uskutočňovať s disperziou častíc oxidu titaničitého. Výhodne sa pripravujú disperzie častíc malých veľkostí, predovšetkým častíc s rozmermi nanometrov, takže sa získajú priesvitné povrchy, na rozdiel od častíc oxidu titaničitého v rozmere mikrometrov, čím sa získajú biele povrchy.

Upravovanými povrchmi môžu byť sklo, plastické hmoty, stavebné materiály (malty, betóny, terakoty), keramika, kamene, papier alebo drevo.

Nános oxidu titaničitého na tieto nosiče musia silno priľnúť a nosič, aby sa upravené povrchy mohli inštalovať a aby im zostali ich samočistiace vlastnosti po celý čas. Je tiež potrebné, aby spojivo, ktoré umožňuje časticiam priľnúť k nosičovi, neboli citlivé na fotokatalýzu častíc oxidu titaničitého.

Na tento účel sa používa niekoľko postupov, ktoré používajú rôzne typy spojív, ktoré umožňujú časticiam ich adhezívnu väzbu na substrát.

Jeden z postupov spočíva v tom, že sa nanáša disperzia častíc oxidu titaničitého obsahujúca prekurzor väzby na substrát za horúcich podmienok. Napríklad sa navrhlo použitie disperzie častíc oxidu titaničitého a organokovových spojív titanátového alebo silikátového typu. Častice sa potom zadržiavajú vo filme oxidu kremičitého alebo oxidu titaničitého (tento princíp je opísaný v WO 97/10185). Toto anorganické spojivo má výhodu v tom, že nie je fotodegradovateľné.

Druhý z postupov spočíva v tom, že sa disperzia častíc oxidu titaničitého obsahujúca organické spojivo nanášajú na substrát za chladu. Problémom je, že sa toto spojivo nesmie degradovať účinkom fotokatalytických vlastností častíc oxidu titaničitého. Aby sa to dosiahlo, navrhlo sa napríklad použiť spojivo zo silikónov.

Avšak aj keď silikónové spojivá sa nedegradujú kontaktom s fotokatalytickými časticami, pozorovalo sa, že nie vždy tvorí homogénny, tvrdý a priľnavý povlak. Veľmi často sa získajú povlaky, ktoré sa môžu odstrániť jednoduchým poškrabaním prstom.

### Podstata vynálezu

Jedným cieľom predloženého vynálezu je preto získanie disperzie častíc oxidu titaničitého a nefotodegradovateľného spojiva, ktoré sa môže použiť na tvorbu fotokatalytických povlakov na povrchu substrátov za chladu.

Ďalším cieľom predloženého vynálezu je získanie disperzie, ktorej použitím vzniknú homogénne, tvrdé a priľnavé povlaky.

Podstatou vynálezu je disperzia častíc fotokatalytického oxidu titaničitého, ktorá v svojej kvapalnej fáze obsahuje aspoň jeden sieťovací katalyzátor a aspoň jeden polyorganosiloxán buď vzorca I



alebo vzorca II



ako sú definované ďalej.

Vynález sa tiež týka použitia tejto disperzie na úpravu substrátov.

Disperzie podľa vynálezu majú tú výhodu, že sú chemicky neutrálne a nereagujú so substrátmi, na ktorých sú nanosené.

Tiež majú výhodu v tom, že sa používajú lacné spojivá. Okrem toho umožňujú v určitých podmienkach použitia pripravovať transparentné alebo priesvitné povlaky.

Podstatou vynálezu je predovšetkým disperzia častíc fotokatalytického oxidu titaničitého, ktorá v kvapalnej fáze obsahuje aspoň jeden polyorganosilán buď vzorca I



kde

M je  $R^{ii}_3SiO_{1/2}$

D je  $R^{ii}_2SiO_{2/2}$

Q je  $SiO_{4/2}$

kde  $R^{ii}$ , ktoré sú rovnaké alebo rozdielne, znamenajú buď lineárnu alebo rozvetvenú alkylovú skupinu s 1 až 8 atómami uhlíka alebo substituovanú alebo nesubstituovanú arylovú skupinu so 6 až 12 atómami uhlíka alebo arylalkylovú skupinu, alkylarylovú skupinu, aryloxyalkylovú skupinu alebo alkoxyarylovú skupinu, v ktorých arylová skupina obsahuje od 6 do 12 atómov uhlíka, ktoré sa môžu prípadne substituovať aspoň jednou lineárnou alebo rozvetvenou alkylovou skupinou alebo alkoxy skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka

a kde alkylová skupina alebo alkoxy skupina má s až 4 atómy uhlíka a je lineárna alebo rozvetvená,

$\alpha$ ,  $\beta$  a  $\delta$  znamenajú molárne frakcie kremíkových atómov M, D a Q jednotiek, s tým, že  $\alpha + \beta + \delta = 1$ , a

$$\alpha \leq 0,10, \text{ výhodne } \alpha \leq 0,010$$

$$\beta \leq 0,85$$

$$\delta \leq 0,10,$$

$R^i$ , ktoré sú rovnaké alebo rozdielne, znamenajú alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

$\varepsilon$  znamená počet  $O_{1/2}R^i$  jednotiek na atóm kremíka alebo so vzorcom II



kde M, D,  $R^i$  a  $\varepsilon$  majú uvedené významy a

$T = R^{ii}SiO_{3/2}$ , kde  $R^{ii}$  má uvedený význam,

$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  znamenajú molárne frakcie kremíkových atómov M, D a T jednotiek, s tým, že  $\alpha + \beta + \gamma = 1$ , a

$$\alpha \leq 0,20, \text{ výhodne } \alpha \leq 0,010$$

$$\beta \leq 0,60$$

$$\gamma \geq 0,30.$$

Výhodne majú polyorganosiloxány vzorec I alebo II a  $R^i$  je metylová alebo etylová skupina. V priemere má polyorganosiloxán tiež silanolové zakončenia ( $R^i = H$ ), pričom tieto zakončenia nepredstavujú viac ako 20% všetkých zakončení.

Podľa prvého výhodného alternatívneho znaku disperzie podľa vynálezu obsahuje polyorganosiloxán so vzorcom II, v ktorom pre každú jednotku  $T = R^{ii}SiO_{3/2}$ ,  $R^{ii}$  je metylová skupina, pre každú jednotku  $D = R^{ii}SiO_{2/2}$ , jedno  $R^{ii}$  je metylová skupina a druhé  $R^{ii}$  je oktylová skupina,

$\beta$  má hodnotu maximálne 0,10

$\gamma$  má hodnotu aspoň 0,70.

Podľa druhého výhodného alternatívneho znaku disperzie podľa vynálezu obsahuje polyorganosiloxán so vzorcom II, v ktorom pre každú jednotku  $T = R^{ii}SiO_{3/2}$ ,  $R^{ii}$  je metylová skupina, pre každú jednotku  $D = R^{ii}_2SiO_{2/2}$ , obidve  $R^{ii}$  sú metylové skupiny,

$\beta$  má hodnotu maximálne 0,30

$\gamma$  má hodnotu aspoň 0,70.

Podľa tretieho výhodného alternatívneho znaku disperzie podľa vynálezu obsahuje polyorganosiloxán so vzorcom II, v ktorom pre každú jednotku  $T = R^{ii}SiO_{3/2}$ ,  $R^{ii}$  je propylová skupina, pre každú jednotku  $D = R^{ii}_2SiO_{2/2}$ , obidve  $R^{ii}$  sú metylové skupiny

$\beta$  má hodnotu maximálne 0,40

$\gamma$  má hodnotu aspoň 0,40.

Disperzie podľa vynálezu môžu tiež obsahovať sieťovací katalyzátor. Tým môžu byť organické zlúčeniny titánu (napríklad alkyltitanáty) alebo organické zlúčeniny cínu (napríklad dialkylcíndikarboxylát).

Výhodné sú alkyltitanáty.

Použitie tohto katalyzátora sa odporúča na použitie disperzie počas upravovania sklenených substrátov.

Kvapalná fáza disperzie podľa vynálezu môže obsahovať iba polyorganosiloxán, ako už bol definovaný, alebo tiež môže obsahovať rozpúšťadlo.

Rozpúšťadlo kvapalnej fázy disperzie podľa vynálezu môže byť vodné alebo organické.

Zvyčajne je to organické rozpúšťadlo. Rozpúšťadlo sa môže vybrať z rozpúšťadiel používaných pre silikónové polyméry, ako je napríklad D4 (oktametylcyklotetrasiloxán) alebo prchavé siloxány,

lakový benzín, alkoholy s 1 až 8 atómami uhlíka alebo alifatické alebo aromatické uhľovodíky, ako cyklohexán alebo alkány.

Výber rozpúšťadla sa uskutočňuje podľa kompatibility s polyorganosiloxánom. Môže sa tak meniť transparentnosť konečného povlaku.

Disperzia podľa vynálezu výhodne obsahuje rozpúšťadlo, predovšetkým, ak je požadované zníženie koncentrácie oxidu titaničitého v povlaku, aby sa získali povlaky väčšej priehľadnosti alebo väčšej transparentnosti.

Fotokatalytickými časticami disperzie podľa vynálezu sú výhodne častice oxidu titaničitého s veľkosťou maximálne 100 nm, predovšetkým medzi 10 a 50 nm. Priemery sa merajú transmisnou elektrónovou mikroskopiou (TEM).

Kryštalická fáza má výhodne povahu prevažne anatasovej kryštalickej formy. "Prevažne" znamená, že hladina anatasu v časticách oxidu titaničitého je väčšia ako 50% hmotnostných, častice výhodne obsahujú viac ako 80% anatasu.

Stupeň kryštalizácie a povaha kryštalickej fázy sa merajú difrakciou röntgenového žiarenia.

Výhodné je použitie častice monodisperzného oxidu titaničitého, čím sa získajú povlaky s väčšou transparentnosťou. Monodisperzný znamená, že priemer častíc vykazuje disperzný index maximálne 0,5, výhodne maximálne 0,3, pričom disperzný index je definovaný nasledovnou rovnicou

$$I = \frac{\varnothing_{84} - \varnothing_{16}}{2\varnothing_{50}}$$

kde

$\varnothing_{84}$  je priemer častíc, kde 84% hmotn. častíc má priemer menší ako  $\varnothing_{84}$

$\varnothing_{16}$  je priemer častíc, kde 16% hmotn. častíc má priemer menší ako  $\varnothing_{16}$

$\varnothing_{50}$  je stredný priemer častíc.





kde  $n$  a  $m$  sú celé čísla medzi 1 a 6 a  $p$  je celé číslo medzi 0 a 5,  $R^1$ ,  $R^2$  a  $R^3$ , ktoré sú rovnaké alebo rozdielne, znamenajú hydroxylovú skupinu, aminoskupinu, arylalkylovú skupinu, arylovú skupinu alebo alkylovú skupinu alebo atóm vodíka,

(3) zlúčeniny schopné uvoľňovať sulfátové ióny v kyslom prostredí

(4) soli opísaných kyselín

a v prítomnosti očiek anatasového oxidu titaničitého s veľkosťou maximálne 5 nm a v pomere hmotnosti  $TiO_2$  prítomného v očkách k titánu prítomnému pred zavedením očiek v hydrolyzovanom prostredí, vyjadrené ako  $TiO_2$ , medzi 0,01% a 3%.

Tento spôsob prípravy častíc tak zahrňuje niekoľko stupňov a najskôr stupeň prípravy východiskového roztoku obsahujúceho titánovú zlúčeninu A, zlúčeninu B, ako už bolo definované a očká oxidu titaničitého.

Tento východiskový roztok, ktorý sa má hydrolyzovať, je výhodne úplne vodný. Môže sa prípadne pridať ďalšie rozpúšťadlo, napríklad alkohol, za predpokladu, že použitá titánová zlúčenina A a zlúčenina B sú potom v podstate v tejto zmesi rozpustné.

Pokiaľ sa týka titánovej zlúčeniny A, zvyčajne sa vyberá z halogenidov, oxyhalogenidov alebo alkoxidov titánu, sulfátov a osobitne zo syntetických sulfátov.

Syntetickými sulfátmi sa chápu titanylsulfátové roztoky vyrobené výmenou iónov z veľmi čistých roztokov chloridu titánu alebo reakcií kyseliny sírovej s alkoxidom titánu.

Príprava sa výhodne uskutočňuje so zlúčeninami titánu vybratými z halogenidov titánu alebo oxyhalogenidov titánu. Halogenidy titánu alebo oxyhalogenidy titánu osobitne používanými v predloženej vynáleze sú fluoridy, chloridy, bromidy a jodidy (prípadne oxyfluoridy, oxychloridy, oxybromidy a oxyjodidy) titánu.

Výhodnou formou titánovej zlúčeniny je predovšetkým oxychlorid titánu  $TiOCl_2$ .

Množstvo titánovej zlúčeniny A prítomné v roztoku, ktorý sa má hydrolyzovať, nie je kritické.

Pôvodný roztok navyše obsahuje aspoň jednu zlúčeninu B, ako už bolo definované. Ako nelimitujúce príklady zlúčenín B prichádzajúcich do úvahy sa môžu uviesť predovšetkým:

- hydroxypolykarboxylové kyseliny a osobitne hydroxydikarboxylové alebo hydroxytrikarboxylové kyseliny, ako sú kyselina citrónová, kyselina maleínová a kyselina vínna,

- (polyhydroxy)monokarboxylové kyseliny, ako sú napríklad kyselina glukohexonová a kyselina glukónová,

- poly(hydroxykarboxylové) kyseliny, ako je napríklad kyselina vínna,

- dikarboxyaminokyseliny a ich zodpovedajúce amidy, ako sú napríklad kyselina asparágová, kyselina asparagínová a kyselina glutámová,

- hydroxylované alebo nehydroxylované monokarboxyaminové kyseliny, ako sú napríklad lyzín, serín a treonín,

- aminotri(metylénfosfonát), etyléndiaminotetra (metylénfosfonát), trietyléntetraaminohexa(metylénfosfonát), tetraetylénpentaaminohepta(metylénfosfonát) alebo pentaetylénhexaaminookta(metylénfosfonát),

- metyléndifosfonát, 1,1-etyléndifosfonát, 1,2-etyléndifosfonát, 1,1-propyléndifosfonát, 1,3-propyléndifosfonát, 1,6-hexametylénfosfonát, 2,4-dihydroxypentametylén-2,4-difosfonát, 2,5-dihydroxymetylén-2,5-difosfonát, 2,3-dihydrobutylén-2,3-difosfonát, 1-hydroxybenzyl-1,1-difosfonát, 1-aminoetylén-1,1-difosfonát, hydroxymetyléndifosfonát, 1-hydroxyetylén-1,1-difosfonát, 1-hydroxypropylén-1,1-difosfonát, 1-hydroxybutylén-1,1-difosfonát alebo 1-hydroxyhexametylén-1,1-difosfonát.

Ako sa už uviedlo, môžu sa ako zlúčenina B použiť všetky soli uvedených kyselín. Týmto solami sú predovšetkým soli s alkalickým kovom, osobitne sodné soli alebo amóniové soli.

Tieto zlúčeniny sa môžu tiež vybrať z kyseliny sírovej a síranov amónneho alebo draselného.

Zlúčeninami B, ktoré už boli definované, sú výhodne uhľovodíkové zlúčeniny alifatického typu. V tomto prípade dĺžka hlavného uhľovodíkového reťazca výhodne nepresahuje 15 atómov uhlíka ešte výhodnejšie 10 atómov uhlíka.

Množstvo zlúčeniny B nie je kritické. Molárna koncentrácia zlúčeniny B vzhľadom na titánovú zlúčeninu A je všeobecne medzi 0,2 a 10% a výhodne medzi 1 až 5%.

Konečne východiskový roztok obsahuje očka oxidu titaničitého používané špecifickým spôsobom.

Predovšetkým očka oxidu titaničitého používané v predloženom vynáleze musia mať veľkosť maximálne 5 nm, meranú röntgenovou difrakciou. Výhodne sa používajú očka oxidu titaničitého s veľkosťou medzi 3 a 5 nm.

Následne pomer hmotnosti oxidu titaničitého prítomného v očkách k titánu prítomnému v hydrolyzačnom prostredí pred zavedením očiek (to znamená titánu patriacemu zlúčenine A) a vyjadrený ako  $\text{TiO}_2$ , je medzi 0,01 a 3%. Tento pomer môže byť výhodne medzi 0,05 a 1,5%. Tieto dve podmienky spolu, čo sa týka očiek (veľkosť a hmotnostný pomer), v kombinácii s opísaným spôsobom, umožňujú precíznu kontrolu konečnej veľkosti častíc oxidu titaničitého, pričom hladina očiek je spojená s veľkosťou častíc. Môžu sa tak získať častice, ktorých veľkosť sa mení v rozsahu medzi 5 a 100 nm.

Použitie očiek oxidu titaničitého v anatasovej forme vyvoláva zrážanie oxidu titaničitého v anatasovej forme. Všeobecne vďaka ich malej veľkosti tieto malé očka existujú skôr vo forme zle vykryštalizovaného anatasu. Očka sa všeobecne získajú vo forme vodnej suspenzie zloženej z oxidu titaničitého. Môžu sa získať známym postupom neutralizácie soli titánu bázou.

Následujúci stupeň pozostáva z hydrolýzy tohto východiskového roztoku akýmkoľvek pracovníkom v odbore známym spôsobom a všeobecne zahrievaním. V prípade zahrievania sa

hydrolýza výhodne uskutočňuje pri teplote vyššej alebo rovnjej 70 °C. Tiež sa môže pracovať najskôr pri teplote pod teplotou varu prostredia a potom udržiavať hydrolyzačné prostredie na teplote varu.

Na uskutočnenie hydrolýzy sa získané častice oxidu titaničitého izolujú oddelením zrazenej pevnej látky z materských lúhov. Potom sa redispergujú vo vodnom kvapalnom prostredí, takže sa získa disperzia oxidu titaničitého. Kvapalné prostredie môže byť kyslé alebo zásadité.

Pozorovalo sa, že častice oxidu titaničitého vzniknuté z tzv. roztokového spôsobu alebo z vlhkého preparačného spôsobu a predovšetkým častice vzniknuté z opísaného spôsobu hydrolýzy pri teplote približne 100 °C, majú vďaka svojej porézności nižší index lomu ako častice oxidu titaničitého vzniknuté inými spôsobmi. Táto vlastnosť má veľký význam v prípadoch, keď sa častice používajú na prípravu povlakov na sklenené substráty, pretože získaný povlak má tiež nízky index lomu. Táto optická výhoda je dôležitá, pretože vrstva oxidu titaničitého s vyšším indexom lomu má vzrastajúci odraz svetla nosiča skla a tým klesajúcu priepustnosť svetla. V skutočnosti pri určitých aplikáciách, predovšetkým v oblasti glazovania zariadení pre vozidlá, je vhodné mať vysokú hladinu priepustnosti svetla (pre predné ochranné sklo je nutná minimálna priepustnosť svetla 75%).

Častice disperzie majú výhodne BET špecifický povrch aspoň 70 m<sup>2</sup>/g.

BET špecifický povrch znamená špecifický povrch stanovený adsorpciou dusíka podľa ASTM Standard D 3663-78, navrhutej podľa Brunauer-Emmett-Tellerovej metódy opísanej v "The Journal of the American Chemical Society", 60, 309 (1938). Pri meraní špecifického povrchu častíc podľa vynálezu, ktoré sú vo forme disperzie, je nevyhnutné postupovať podľa meracieho protokolu, ktorý spočíva v odstraňovaní kvapalnej fázy z disperzie a potom v sušení častíc za zníženého tlaku pri teplotu 150 °C aspoň počas 4 hodín.

Častice disperzie výhodne tiež majú relatívnu hustotu rádovo 2,4. "Rádovo" znamená, že relatívna hustota je  $2,4 \pm 0,2$ . Táto hodnota relatívnej hustoty je nízka vzhľadom na bežnú relatívnu hustotu anatasového oxidu titaničitého, ktorá je 3,8. Táto relatívna hustota sa vyhodnotí meraním objemov pórov.

Tieto hodnoty špecifického povrchu a s relatívnou hustotou sa môže získať pre častice oxidu titaničitého vzniknuté tzv. roztokovým spôsobom alebo vlhkým spôsobom prípravy a predovšetkým vzniknuté už uvedeným spôsobom s hydrolýzou pri teplote približne 100 °C.

Podiely častíc k polyorganosiloxánu v disperzii podľa vynálezu sa menia podľa použitia, pre ktoré je disperzia pripravovaná. Na aplikáciu disperzie ako povlak na betón, podiel častíc je všeobecne aspoň 5% hmotnostných zmesi častica + polyorganosiloxán, na druhej strane na aplikáciu disperzie ako povlak na sklo, podiel častíc je zvyčajne aspoň 10% hmotnostných zmesi častica + polyorganosiloxán + prípadne sieťovací katalyzátor, výhodne aspoň 50% a všeobecne maximálne 90%.

Rozpúšťadlo disperzie podľa vynálezu je zvyčajne prítomné v takom množstve, že obsah pevných látok, ako častíc oxidu titaničitého, je aspoň 0,5% hmotnostných.

Ak je v disperzii podľa vynálezu prítomný sieťovací katalyzátor, predstavuje obvykle aspoň 0,5% hmotnostných zmesi polyorganosiloxán + katalyzátor a výhodne maximálne 50% hmotnostných.

Vynález sa tiež týka spôsobu prípravy uvedených disperzií, ktorý spočíva v jednoduchom miešaní častíc oxidu titaničitého a polyorganosiloxánu.

Polyorganosiloxány používané v disperzii sú známe a sú komerčne dostupné.

Častice oxidu titaničitého sa môžu tiež získať komerčne. Môžu byť dostupné v rôznych formách.

Predovšetkým môžu byť vo forme vodných disperzií častíc oxidu titaničitého, ako sú predávané firmou Rhône-Poulenc pod názvom S5-300 alebo disperzií pripravených spôsobom podľa patentu EP-A-0 335 773, ako je už uvedené.

Výhodne sa pripravujú bázické vodné disperzie, pretože sa zistilo, že tieto disperzie poskytujú povlaky väčšej transparentnosti ako kyslé vodné disperzie. V prípade nanášania na sklo sa tento rozdiel znižuje, ak je sklo pred nanášaním aktivované s NaOH.

Existujú tiež organické disperzie častíc oxidu titaničitého. Tie sa pripravujú z vodných disperzií častíc oxidu titaničitého prenosom fáz, napríklad podľa jedného z nasledovných postupov:

- premývaním s acetónom alebo požadovaným rozpúšťadlom centrifugáciou a redispergovaním v organickom rozpúšťadle,
- azeotropickou destiláciou zmesi voda/rozpúšťadlo, ak sú voda a rozpúšťadlo nemiešateľné a tvoria azeotrop,
- odparením vody na rotačnej odparovačke, ak je rozpúšťadlo miešateľné s vodou a s varom pri teplote vyššej ako je teplota varu vody,
- miešaním vodnej disperzie s organickým prostredím obsahujúcim kationové prenosové činidlo, ak sú častice negatívne nabité, čo je možné pre prenosové činidlo vybraté predovšetkým z kvartérnych amínov alebo kvartérnych amóniových solí, alebo s prostredím obsahujúcim aniónové prenosové činidlo, ak sú častice pozitívne nabité (tento postup je opísaný osobitne v patente GB-A-988 330)..

Môže sa tiež použiť práškový oxid titaničitý. Tieto prášky sú komerčne dostupné, môžu sa uviesť prášky G5 alebo DT51D predávané firmou Rhodia Chimie. Prášky sa môžu získať tiež atomizáciou vodnej disperzie, ako je už opísané.

Disperzie podľa vynálezu sa výhodne pripravujú z častíc vo forme disperzií, predovšetkým ak je potrebné uskutočniť transparentnú úpravu povrchu, prášky všeobecne poskytujú povlaky so zníženou transparentnosťou.

Vynález sa tiež týka použitia už uvedených disperzií na úpravu povrchu substrátov.

Polyorganosiloxán pôsobí ako spojivo, ktoré prichytáva častice na substrát.

Substráty môžu byť rôznych druhov: môžu to byť napríklad sklo, polyméry (plastické hmoty), stavebné materiály, ako sú malty, betóny alebo terakota, keramika, kamene, drevo, kovy alebo papier.

V prípade úpravy alkalických substrátov a predovšetkým betónu, sa výhodne používa disperzia tu definovaná ako tretia alternatíva, menovite disperzia, ktorá obsahuje aspoň jeden polyorganosiloxán vzorca II, kde

pre každú jednotku  $T = R^{ii}SiO_{3/2}$  je  $R^{ii}$  propylová skupina,

pre každú jednotku  $D = R^{ii}SiO_{2/2}$ , obidve  $R^{ii}$  sú metylové skupiny,

$\beta$  má hodnotu maximálne 0,40

$\gamma$  má hodnotu aspoň 0,40.

Ak polyorganosiloxány majú vrodené vlastnosti, ako je napríklad ochrana substrátov (odpuďzovanie vody a podobne), zistilo sa, že ich miešaním s časticami oxidu titaničitého sa ich vlastnosti nemodifikujú. To je napríklad prípad povliekania pomocou polyorganosiloxánu v tretej alternatívnej forme, keď sa môže získať povlak, ktorý prilne pevne k alkalickému substrátu a ďalej poskytuje vlastnosť odpuďzovania vody, špecifickú pre tento typ polyorganosiloxánového spojiva.

Povliekanie sa môže uskutočňovať akýmkoľvek bežným spôsobom: valcovaním, natieraním štetcom, striekacou pištolou, postrekovaním.

Nasledujúce príklady predložený vynález bližšie objasňujú, pričom nijakým spôsobom neobmedzujú jeho rozsah.

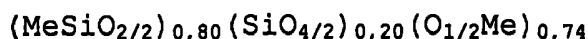
Príklady uskutočnenia vynálezu

## Príklad 1

## Príprava polyorganosiloxánu vzorca I

Do oplášteného cylindrického skleneného reaktora s kapacitou 2 litre s kotvovým miešadlom sa dajú 4 móly (609 g) metylortosilikátu, 3 móly (890 g) oktametylcyklotetrasiloxánu, 1,6 g vodného roztoku hydroxidu draselného a 72 g vody. Zmes sa zahrieva na teplotu 70 °C a teplota stacionárnej fázy sa udržiava na 70 ± 3 °C 6 hodín. Reakčná zmes sa potom ochladí a potom sa pridá 0,41 g kyseliny chlorovodíkovej ako 30 hmotnostný vodný roztok. Reakčná zmes sa nakoniec [medzera] v prítomnosti filtračnej látky (Clarcel).

Získa sa 1247 g silikónového oleja s kinematickou viskozitou 1,32 mm<sup>2</sup>/s a so vzorcom (stanovené pomocou <sup>29</sup>Si NMR)



## Príklad 2

## Príprava polyorganosiloxánu vzorca II

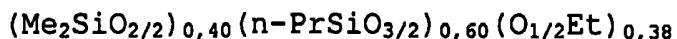
3,5 mólov dimetyldichlórsilánu a 3,5 mólov propyl-trichlórsilánu sa naplnia do 2-litrového reaktora. Teplota sa upraví na 60 °C a potom sa za miešania a zahrievania na teplotu 80 °C počas 2 hodín privádza zmes etanolu a vody (6,12 mólov etanolu a 6,6 mólov vody). Kyslý etanol sa potom odstraňuje destiláciou 1 hodinu 50 minút pri teplote 120 °C.

Vzniknutý chlór sa následne odstráni premytím so 166 g etanolu a 5,7 g vody (čím sa upraví na požadovanú viskozitu) a potom sa uskutočňuje destilácia 1 hodinu a 5 minút pri teplote 120 °C. Zmes sa ochladí na 100 °C a neutralizuje sa hydrogenuhličitanom sodný, (11,1 g) pri teplote 100 °C 1 hodinu. Po filtrácii sa získa 515 g živice.

Táto živica má kinetickú viskozitu 87,7 mm<sup>2</sup>/s pri teplote 25 °C.



Pomocou  $^{29}\text{Si}$  NMR sa stanoví nasledujúci vzorec tohto polyorganosiloxánu:

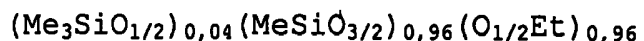


### Príklad 3

#### Príprava polyorganosiloxánu vzorca II

Sklenená banka s guľatým dnom a lopatkovým miešadlom, na ktorú je pripojený spätný chladič, sa naplní v atmosfére dusíka s 282 g absolútneho etanolu a 0,30 g silanolátu draselného získaného reakciou vodného hydroxidu draselného, oktametylcyklotetrasiloxánu a hexametyldisiloxánu, známeho pod názvom Rhodosil Cata 104. Tento katalyzátor obsahuje tak veľa mólov silanolátu, ako aj 12% roztok hydroxidu draselného. Zmes sa zahrieva na teplotu 65 °C a potom sa zavedie prúd polymetylsiloxánu s koncovými trimetylsilylovými skupinami so stredným stupňom polymerizácie 50. Teplota sa zvýši na 75 °C a tá sa udržiava ešte 3 hodiny po zavedení pometylsiloxánu. Po ochladení zmesi sa uskutoční neutralizácia 0,59 g roztoku 110, čo je silylovaný ester kyseliny fosforečnej vyrábaný firmou Rhône-Poulenc Silicones. Odparením na rotačnej odparovačke pri tlaku 666 Pa a pri teplote 70 °C sa izoluje 294 g polyméru s viskozitou 30 mm<sup>2</sup>/s pri teplote 25 °C.

Pomocou  $^{29}\text{Si}$  NMR sa stanoví nasledovný vzorec tohto polyorganosiloxánu:



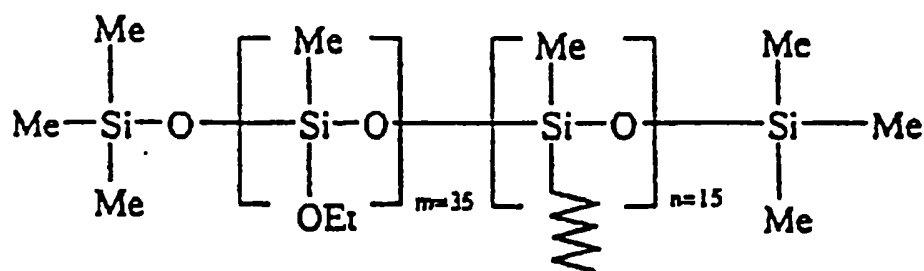
### Príklad 4

#### Príprava porovnávacieho polyorganosiloxánu

Do 500 ml trojhrdlovej banky s guľatým dnom s mechanickým miešadlom, teplomerom a kvapkovacou nálevkou sa v atmosfére dusíka zavedie 300 ml etanolu dopredu vysušeného na  $3 \cdot 10^{-1}$  nm molekulovom site a 10 µl katalyzátora Karstedt (10% v hexáne).

Zmes sa mieša pri teplote 65 °C a po kvapkách sa pridáva polymetylhydrosiloxán (40 g, stupeň polymerizácie  $DP_n = 50$ ). Pozoruje sa signifikantný vývoj vodíka. Rýchlosť zavádzania kvapalného Si-H sa upraví tak, aby sa kontrolovala rýchlosť prietoku vodíka a exotermicita reakcie. Po skončení pridávania polymetylhydrosiloxánu sa zmes mieša 1 hodinu.

Potom sa po kvapkách pridá 36 g 1-oktenu. Po tomto pridaní sa reakčná zmes zahrieva na teplotu 60 °C, kým sa všetky Si-H funkčné skupiny spotrebujú. Nadbytok alkoholu sa oktenu sa potom odparí. Získa sa 80 g čistého a mierne zafarbeného oleja. Pomocou  $^{29}\text{Si}$  NMR analýzy sa stanoví štruktúra:



#### Príklad 5

##### Príprava bázeickej disperzie častíc oxidu titaničitého

Vodná disperzia nanočastíc oxidu titaničitého sa pripraví podľa patentovej prihlášky EP-A-0 335 773, v prítomnosti očiek.

K 394,7 g 1,9 mol/kg roztoku titanoxýchloridu A sa postupne pridáva

- 42,02 g 36% HCl
- 4,73 g kyseliny citrónovej
- 547,1 čistenej vody
- 11,36 g (0,2% hmotnostné vzhľadom na titánový roztok A, vyjadrený ako  $\text{TiO}_2$ ) dispergovaných anatasových očiek s obsahom

TiO<sub>2</sub> 10 g/kg a s veľkosťou medzi 5 až 6 nm, pri teplote 75 °C. Táto teplota sa udržiava 2 hodiny.

Zmes sa privedie k teplote varu (0,8 °C/min) a udržiava sa pri tejto teplote 3 hodiny.

Roztok sa potom rozdelí usadením, znovu sa rozsuspenduje a neutralizuje sa na pH 6 a premýva sa, kým sa chloridy a Na<sup>+</sup> ióny odstránia.

Častice sa potom redispergujú s NaOH na pH 9 a na obsah pevných látok približne 12%.

Veľkosť častíc, meraná pomocou TEM, je 45 nm. XDC analýza ukazuje na monopopuláciu bez aglomerátov a disperzný index je 0,2.

Analýza RTG-lúčmi ukazuje, že častice obsahujú 80% hmotnostných TiO<sub>2</sub> v anatasovej forme. Sú porézne s relatívnou hustotou 2,54 g/cm<sup>3</sup>.

#### Príklad 6

Príprava bázeickej vodnej disperzie častíc oxidu titaničitého.

Vodná disperzia nanočastíc oxidu titaničitého sa pripraví podľa patentovej prihlášky EP-A-0 335 773, v prítomnosti očiek.

K 394,7 g 1,9 mol/kg roztoku titanoxychloridu A sa postupne pridáva

- 42,02 g 36% HCl
- 4,73 g kyseliny citrónovej
- 501,7 čistenej vody
- 56,8 g (1% hmotnostné vzhľadom na titánový roztok A, vyjadrené ako TiO<sub>2</sub>) dispergovaných anatasových očiek s obsahom TiO<sub>2</sub> 10 g/kg a s veľkosťou medzi 5 až 6 nm, pri teplote 75 °C. Táto teplota sa udržiava 2 hodiny.

Zmes sa privádza k teplote varu (0,8 °C/min) a udržiava sa na tejto teplote 3 hodiny.

Roztok sa potom rozdelí usadením, znova sa rozsuspenduje a neutralizuje sa na pH 6 a premýva sa, kým sa chloridy a Na<sup>+</sup> ióny odstránia.

Častice sa potom redispergujú s NaOH na pH 9 a na obsah pevných látok približne 12%.

Veľkosť častíc, meraná pomocou TEM, je 25 nm.

Analýza RTG-lúčmi ukazuje, že častice obsahujú 80% hmotnostných TiO<sub>2</sub> v anatasovej forme.

#### Príklad 7

##### Príprava organickej disperzie častíc oxidu titaničitého

Do banky s guľatým dnom sa zavedie 200 g disperzie podľa príkladu 5, v ktorej sa znížil obsah pevných látok na 10%. Pridá sa 180 g oktametylcyklotetrasiloxánu (D4), ku ktorému sa predtým pridalo 15 g izosteárovej kyseliny. Zmes sa potom zahrieva a destiluje sa na kolóne Vigreux. Azeotrop destiluje pri teplote 97 °C so zmesou vody a D4 so zložením približne 40/60. D4 sa recykluje do banky s guľatým dnom. Po 3 hodinách sa získa suspenzia TiO<sub>2</sub> v D4 s obsahom pevných látok 10%.

#### Príklad 8

##### Syntéza disperzií oxidu titaničitého a polyorganosiloxánových spojív

Disperzia sa pripraví z polyorganosiloxánov podľa príkladov 1 až 4 a z disperziou oxidu titaničitého podľa príkladov 5 až 7 alebo z komerčne dostupnej disperzie oxidu titaničitého S5-300.

##### 8.1. Disperzia 1 (porovnávacía)

Použije sa kyslá disperzia S5-300 (HNO<sub>3</sub>, pH = 1). XDC analýza ukazuje, že častice sú monopopulačné častice bez aglomerátov a

ich disperzný index je 0,41. Meraním veľkosti častíc pomocou TEM sa zistí veľkosť 45 nm. Ich BET špecifický povrch (merané podľa už uvedeného protokolu) je väčší ako 250 m<sup>2</sup>/kg. Kryštalická štruktúra, meraná pomocou analýzy RTG-lúčmi, je anatasová.

Táto disperzia so zníženým obsahom pevným látok na 10% sa zmieša s polyorganosiloxánom podľa príkladu 4 v hmotnostných podieloch 82,4% oxidu titaničitého a 17,6% polyorganosiloxánu.

Táto zmes sa potom naniesie na sklenený substrát.

Nanášanie sa uskutočňuje natieraním štetcom na sklenené platne, ktoré sa pred tým umyli acetónom a potom sa vysušili na vzduchu. Povlak sa potom nechá voľne schnúť na vzduchu.

Získaný film je nehomogénny, biely a nepriľnavý. Odstráni sa jednoducho škrabnutím prstom cez sklenenú platňu.

## 8.2. Disperzia 2 (podľa vynálezu)

Disperzia S5-300 už opísaná, so zníženým obsahom pevných látok na 10%, sa zmieša so zmesou M1 na báze polyorganosiloxánu podľa príkladu 1, pričom táto zmes obsahuje:

- 5% hmotnostných polyorganosiloxánu podľa príkladu 1,
- 5% hmotnostných poly(propylsilikátu),
- 1% hmotnostné butyltitanátu
- 89% hmotnostných Petrolu E.

Poly(propylsilikátom) sa mieni poly(propylsilikát) vzorca  $(\text{SiO}_2)(\text{O}_{1/2n-\text{Pr}})_{2,04}$  pripravený kyslou hydrolýzou propylortosilikátu s použitím HCl a potom neutralizáciou hydrogenuhličitanom sodným a filtráciou. To je spojivo.

Petrol E je frakcia tvorená alifatickými uhľovodíkmi a teplotami varu medzi 96 a 113 °C pri štandardnom tlaku.

Disperzia S5-300 a zmes M1 sa zmieša v hmotnostných podieloch 20,1% oxidu titaničitého a 79,9% polyorganosiloxánu podľa príkladu 1 + butyltitanát.



sklo U.V.A. žiarenie až do  $30 \text{ W/m}^2$ . Ožarovanie trvá 8 až 22 hodín. Postup fotorozkladu izobutánu sa stanoví kvantitatívne s použitím plynového chromatografu monitorovaním množstva  $\text{O}_2$ . Tento postup fotodegradácie sa vyjadrí s použitím rýchlostnej konštanty zániku  $\text{O}_2$  v  $\text{mol/h/cm}^2$ .

Tento test uskutočnený so samotným polyorganosiloxánom v prítomnosti vzduchu neukazuje žiadnu spotrebu  $\text{O}_2$ . Živica sa nedegraduje UVA žiarením.

Tento test uskutočnený so živicom v prítomnosti  $\text{TiO}_2$  a vzduchu stále neukazuje žiadnu spotrebu  $\text{O}_2$ . Živica sa nedegraduje UVA žiarením.

V prítomnosti izobutánu a vzduchu platňa obsahujúca živicu a  $\text{TiO}_2$  ukazuje spotrebu 1 až 1,5%  $\text{O}_2$  počas 17 hodín, čo ukazuje na fotokatalytickú účinnosť platne.

#### 8.4. Disperzia 4 (podľa vynálezu)

Disperzia častíc podľa príkladu 6 sa mieša so zmesou M2 na báze polyorganosiloxánu podľa príkladu 3, pričom táto zmes obsahuje:

- 7% hmotnostných polyorganosiloxánu podľa príkladu 3
- 5% hmotnostných butyltitanátu
- 88% hmotnostných hexametyldisiloxánu.

Disperzia podľa príkladu 6 a zmes M2 sa miešajú v hmotnostných podieloch 15% oxidu titaničitého a 85% polyorganosiloxánu podľa príkladu 3 + butyltitanát.

Nanášanie sa uskutočňuje na sklenenú platňu už opísaným spôsobom.

Získaný film je homogénny, priesvitný (môže sa cez neho čítať) a tvrdý.

#### 8.5. Disperzia 5 (podľa vynálezu)

Použije sa disperzia oxidu titaničitého podľa príkladu 7.

Pripraví sa disperzia podľa príkladu 2, zriedený na 8% hmotnostných lakovým benzínom a 1% hmotnostné  $\text{TiO}_2$ , vzhľadom na celok.

Táto disperzia sa nastrieka v pomere  $200 \text{ g/m}^2$  na betónovú platňu, na ktorú sa predtým nastriekala disperzia oxidu titaničitého podľa príkladu 7 s obsahom pevných látok 1% hmotnostné, tiež v pomere  $200 \text{ g/m}^2$ .

Získaný film je homogénny a priľnavý. Farba betónu nie je filmom nijako poškodená.

Pozorovalo sa, že povlak má voduodpuďujúce vlastnosti ekvivalentné samotnému polyorganosiloxánu. Sorpcia vody betónom je rovnako nízka pri úprave betónu polyorganosiloxánom samotným ako pri úprave disperziou podľa vynálezu.



## P A T E N T O V É   N Á R O K Y

1. Disperzia častíc fotokatalytického oxidu titaničitého, v y z -  
n a č u j ú c a   s a   t ý m, že kvapalná fáza obsahuje aspoň  
jeden polyorganosiloxán buď vzorca I



kde

M je  $R^{i1}_3SiO_{1/2}$

D je  $R^{i1}_2SiO_{2/2}$

Q je  $SiO_{4/2}$

kde  $R^{i1}$ , ktoré sú rovnaké alebo rozdielne, znamenajú buď lineárnu alebo rozvetvenú alkylovú skupinu s 1 až 8 atómami uhlíka alebo substituovanú alebo nesubstituovanú arylovú skupinu so 6 až 12 atómami uhlíka alebo arylalkylovú skupinu, alkylarylovú skupinu, aryloxyalkylovú skupinu alebo alkoxyarylovú skupinu, v ktorých arylová skupina obsahuje od 6 do 12 atómov uhlíka, ktoré môžu byť prípadne substituované aspoň jednou lineárnou alebo rozvetvenou alkylovou skupinou alebo alkoxy skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka a kde alkylová skupina alebo alkoxy skupina má s až 4 atómy uhlíka a je lineárna alebo rozvetvená,

$\alpha$ ,  $\beta$  a  $\delta$  znamenajú molárne frakcie kremíkových atómov M, D a Q jednotiek, s tým, že  $\alpha + \beta + \delta = 1$ , a

$\alpha \leq 0,10$ , výhodne  $\alpha \leq 0,010$

$\beta \leq 0,85$

$\delta \leq 0,10$ ,

$R^i$ , ktoré sú rovnaké alebo rozdielne, znamenajú alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

$\varepsilon$  znamená počet  $O_{1/2}R^i$  jednotiek na atóm kremíka

alebo vzorca II



kde M, D,  $R^i$  a  $\varepsilon$  majú uvedené významy a

$T = R^{ii}SiO_{3/2}$ , kde  $R^{ii}$  má uvedený význam,

$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  znamenajú molárne frakcie kremíkových atómov M, D a T jednotiek, s tým, že  $\alpha + \beta + \gamma = 1$ , a

$\alpha \leq 0,20$ , výhodne  $\alpha \leq 0,010$

$\beta \leq 0,60$

$\gamma \geq 0,30$ .

2. Disperzia podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že polyorganosiloxán má vzorec I alebo II a  $R^i$  je etylová skupina alebo metylová skupina.

3. Disperzia podľa nároku 1 alebo 2, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že polyorganosiloxán má vzorec II a pre každú jednotku  $T = R^{ii}SiO_{3/2}$ ,  $R^{ii}$  je metylová skupina, pre každú jednotku  $D = R^{ii}_2SiO_{2/2}$ , jedno  $R^{ii}$  je metylová skupina a druhé  $R^{ii}$  je oktylová skupina,

$\beta$  má hodnotu maximálne 0,10

$\gamma$  má hodnotu aspoň 0,70.

4. Disperzia podľa nároku 1 alebo 2, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že polyorganosiloxán má vzorec II a pre každú jednotku  $T = R^{ii}SiO_{3/2}$ ,  $R^{ii}$  je metylová skupina, pre každú jednotku  $D = R^{ii}_2SiO_{2/2}$ , obidve  $R^{ii}$  sú metylové skupiny,

$\beta$  má hodnotu maximálne 0,30

$\gamma$  má hodnotu aspoň 0,70.

5. Disperzia podľa nároku 1 alebo 2, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že polyorganosiloxán má vzorec II a pre každú jednotku  $T = R^{ii}SiO_{3/2}$ ,  $R^{ii}$  je propylová skupina, pre každú jednotku  $D = R^{ii}_2SiO_{2/2}$ , obidve  $R^{ii}$  sú metylové skupiny,

$\beta$  má hodnotu maximálne 0,40

$\gamma$  má hodnotu aspoň 0,40.

6. Disperzia podľa ktoréhokolvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že kvapalná fáza obsahuje sieťovací katalyzátor.

7. Disperzia podľa nároku 6, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že sieťovací katalyzátor je vybratý zo skupiny zahrňujúcej organické zlúčeniny titánu alebo organické zlúčeniny cínu, predovšetkým alkyltitanáty a dialkylcíndikarboxylát.

8. Disperzia podľa ktoréhokolvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že kvapalná fáza obsahuje organické rozpúšťadlo vybraté zo skupiny zahrňujúcej rozpúšťadlá pre silikónové polyméry, ako je D4 (oktametyl-cyklotetrasiloxán) alebo iné prchavé siloxány, lakový benzín, alkoholy s 1 až 8 atómami uhlíka alebo alifatické alebo aromatické uhľovodíky.

9. Disperzia podľa ktoréhokolvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že častice oxidu titaničitého majú veľkosť častíc maximálne 100 nm.

10. Disperzia podľa ktoréhokolvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že pomery častíc k polyorganosiloxánu sú také, že častice predstavujú aspoň 5% hmotnostných zmesi častica + polyorganosiloxán.

11. Disperzia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje aspoň 5% hmotnostných sieťovacieho katalyzátora vzhľadom na zmes polyorganosiloxán + katalyzátor.

12. Spôsob prípravy disperzie podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že sa zmiešajú častice oxidu titaničitého a polyorganosiloxán.

13. Použitie disperzie podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 11 na úpravu povrchu substrátu.

14. Použitie disperzie podľa nároku 5 na úpravu alkalického substrátu.