

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Sikativy pro oxopolymeračně zasychající nátěrové hmoty

Habilitační práce

2022

Ing. Jan Honzíček, Ph.D.

University of Pardubice

Faculty of Chemical Technology

Driers for air-drying paints

Habilitation Thesis

2022

Ing. Jan Honzíček, Ph.D.

Prohlašuji:

Práci s názvem “Sikativy pro oxopolymeračně zasychající nátěrové hmoty“ jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 22.8.2022

Ing. Jan Honzíček, Ph.D.

## **NÁZEV**

Sikativy pro oxopolymeračně zasychající nátěrové hmoty

## **ANOTACE**

Tato práce se věnuje oxopolymeračně zasychajícím pojivům a mechanismu jejich chemického zasychání. Zaměřuje se především na roli primárních sikativů v tomto procesu a na vývoj nových produktů, které mohou sloužit jako alternativa k dosud používaným sikativům na bázi kobaltu.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Nátěrové hmoty; alkyd; sikativ; kobalt; mangan; železo; vanad.

## **TITLE**

Driers for air-drying paints

## **ANOTATION**

This work deals with air-drying paints and mechanism of their chemical curing. It is focused on a role of primary driers in this process and on development of new products suitable as alternative to currently used cobalt-based driers.

## **KEYWORDS**

Paints; alkyd; drier; cobalt; manganese; iron; vanadium.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>6</b>
<b>1 OXOPOLYMERAČNĚ ZASYCHAJÍCÍ POJIVA</b> .....	<b>8</b>
1.2 POJIVA MODIFIKOVANÁ ROSTLINNÝMI OLEJI.....	11
1.3 POJIVA ZALOŽENÁ NA FENOLICKÝCH LIPIDECH.....	13
1.4 OSTATNÍ OXOPOLYMERAČNĚ ZASYCHAJÍCÍ POJIVA .....	14
<b>2 AUTOOXIDACE</b> .....	<b>15</b>
2.1 PEROXIDACE .....	15
2.2 ROZKLAD HYDROPEROXIDŮ A ROLE PRIMÁRNÍCH SIKATIVŮ.....	19
2.3 SÍŤUJÍCÍ REAKCE A VEDLEJŠÍ PRODUKTY AUTOOXIDACE .....	20
2.4 ZASYCHÁNÍ FENOLICKÝCH LAKŮ .....	22
<b>3 SIKATIVY</b> .....	<b>25</b>
3.1 SIKATIVY NA BÁZI KOBALTU .....	26
3.1.1 Současný stav .....	26
3.1.2 Využití infračervené spektroskopie pro studium prosychání nátěrů.....	28
3.2 SIKATIVY NA BÁZI MANGANU.....	33
3.2.1 Současný stav .....	33
3.2.2 Sikativační aktivita acetylacetonátu manganitého .....	35
3.3 SIKATIVY NA BÁZI ŽELEZA .....	40
3.3.1 Současný stav .....	40
3.3.2 Sikativy na bázi acyl-substituovaných ferrocenů.....	42
3.3.3 Modifikované bispidinové komplexy železa .....	45
3.3.4 Ftalocyaninový komplex železa.....	49
3.4 SIKATIVY NA BÁZI VANADU .....	51
3.4.1 Současný stav .....	51
3.4.2 Karboxylátové komplexy .....	51
3.4.3 Acetylacetonátové komplexy .....	53
3.4.4 Komplex s makrocyclickým ligandem .....	57
3.4.5 Dithiokarbamátové komplexy .....	58
3.4.6 Sulfonátové komplexy .....	63
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>67</b>
<b>LITERATURA</b> .....	<b>68</b>
<b>PŘÍLOHY</b> .....	<b>83</b>

## ÚVOD

Pojiva zasychající působením vzdušného kyslíku patří mezi významné složky nátěrových hmot používaných pro povrchovou ochranu a dekorativní účely [1]. Hlavními výhodami těchto poživ jsou jejich relativně nízká cena a vysoký podíl obnovitelných přírodních zdrojů [2]. Moderní nátěrové hmoty tohoto typu zahrnují vysokosušinnové a vodou ředitelné formulace, které splňují ekologické požadavky na nízké emise těkavých organických látek [3, 4].

Zasychání těchto poživ, při kterém tekutý nátěr přechází na pevný a odolný film, probíhá radikálovým mechanismem. Tento proces (*tzv.* autooxidace) probíhá na nenasyčených uhlovodíkových řetězcích esterů vyšší mastných kyselin [5]. V případě tradičních orientálních laků dochází nejprve k enzymaticky katalyzované oxidativní polymeraci katecholových skupin, po které probíhá autooxidace lipidických řetězců [6–8]. Zasychání vlivem vzdušného kyslíku je popsáno i u některých čistě syntetických poživ používaných v průmyslu nátěrových hmot [9, 10] a u reaktivních rozpouštědel [11–14].

Autooxidace je za běžných podmínek velmi pomalý proces, který se v praxi urychluje přidávkem aditiv (*tzv.* primárních sikativů) nebo u vypalovacích laků zvýšenou teplotou. Z chemického hlediska jsou primární sikativy sloučeniny přechodných kovů, které jsou stabilní ve dvou oxidačních stavech a katalyzují jednoelektronové redoxní procesy. Mezi komerčně nejúspěšnější primární sikativy patří kobaltnaté soli karboxylových kyselin, které jsou dobře rozpustné v organických rozpouštědlech. Tyto sloučeniny totiž vykazují vysokou účinnost při zasychání rozpouštědlových, vysokosušinnových i vodou ředitelných nátěrových hmot na bázi oxopolymeračně zasychajících poživ. Mezi nevýhody kobaltnatých sikativů patří postupná ztráta sikativační aktivity ve vodou ředitelných nátěrových hmotách, která se projevuje při dlouhodobém skladování [15], a špatné prosychání vysokosušinnových poživ [16]. Hlavním omezením při aplikaci těchto sikativů je jejich toxicita [17–19]. Tyto látky byly Evropskou agenturou pro chemické látky (EPA) zařazeny do skupiny „CMR2-toxické pro reprodukci“ a v současné době jsou jejich toxické účinky posuzovány konsorciem „Cobalt REACH“, což může vést v blízké budoucnosti k překvalifikování na „karcinogenní 1B“ a k výraznému omezení jejich použití v průmyslu nátěrových hmot. Tato situace vede výrobce nátěrových hmot k hledání nových vysoce účinných sikativů, které by měli kobaltnaté sikativy zcela nahradit.

Zde je nutné podotknout, že primární sikativy už ze své podstaty mohou ovlivňovat biologické procesy, protože zvýšená autooxidace lipidů může vést k různým onemocněním [20–24]. V případě koordinačních sloučenin netoxických přechodných kovů, jako jsou mangan

a železo, však obvykle dochází k postupnému rozkladu vlivem prostředí, což výrazně snižuje ekologickou zátěž. Dále je třeba brát v úvahu skutečnost, že kobaltnaté sikativy se mohou dostat do lidského těla především dýchacími cestami při vdechování prachu, který vzniká při mechanickém odstraňování starých nátěrů.

Přestože náhrada kobaltnatých sikativů probíhá přibližně dvě desetiletí [25], existuje pouze několik komerčně dostupných alternativ. Některé z těchto sloučenin sice fungují při mnohem nižších koncentracích, neumožňují je však zcela nahradit kvůli specifickým katalytickým vlastnostem kobaltnatých solí. Vývoj nových primárních sikativů je v současné době zaměřen především na vysokosušinnové a vodou ředitelné formulace. V případě vysokosušinnových poživ je kladen důraz převážně na vysokou účinnost sikativu, protože odpařování rozpouštědel má pouze omezený vliv na filmotvorný proces [4]. U vodou ředitelných formulací je nutné, aby byl sikativ dostatečně stabilní vůči hydrolyze [2].

# 1 OXOPOLYMERAČNĚ ZASYCHAJÍCÍ POJIVA

viz. Příloha 1

## 1.1 Rostlinné oleje

Oleje lisované ze semen rostlin se od nepaměti používají pro dekorativní účely a ochranu dřeva. Důležitým zdrojem vysychavého oleje jsou semena lnu setého (*Linum usitatissimum*), který se objevuje na nalezištích v Síríi a Řecku datovaných do období 6000 př. n. l. [26, 27]. Olejnatá semena světlice barvířské (*Carthamus tinctorius*) se poprvé objevila v Síríi (3000 př. n. l.) a pak se rozšířila do Egypta, Řecka a jihovýchodní Evropy [28].

Rafinované rostlinné oleje se skládají především s triglyceridů vyšších mastných kyselin, jejich složení je specifické pro daný rostlinný druh (tabulka 1), může se však do určité míry lišit v závislosti na sklizni. Tyto rozdíly jsou způsobeny rozdílnými klimatickými podmínkami a použitou odrůdou. Zastoupení jednotlivých mastných kyselin lze výrazně ovlivnit šlechtěním, které například umožnilo selektivně snížit obsah kyseliny erukové v řepkovém oleji a tím umožnit jeho využití v potravinářství [29, 30].

**Tabulka 1.** Obsah nenasyčených mastných kyselin v rostlinných olejích.<sup>a</sup>

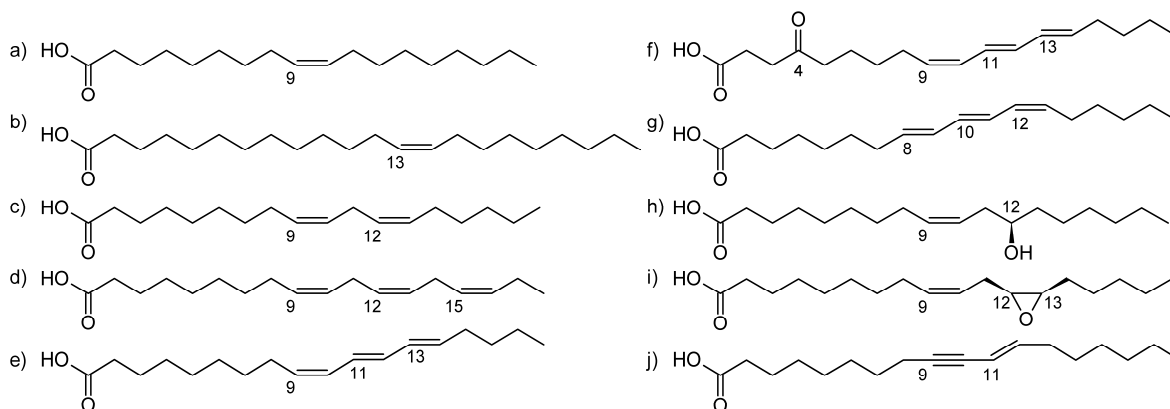
	18:1 <sup>b</sup>	18:2 <sup>c</sup>	18:3 <sup>d</sup>	Specifická <sup>e</sup>	Odkaz
Řepkový olej (odrůda s vysokým obsahem kys. erukové)	13	12	8	54 <sup>f</sup>	[31]
Řepkový olej (odrůda s nízkým obsahem kys. erukové)	64	18	9	0,00–0,01 <sup>f</sup>	[32]
Tungový	4	25	–	84 <sup>g</sup>	[14]
Oiticikový	9	4	–	72 <sup>h</sup>	[33]
Měsíčkový	5	30	–	54 <sup>i</sup>	[34]
Lněný	18	16	56	–	[35]
Perilový	18	15	55	–	[36]
Světlicový	13	76	–	–	[36]
Sójový	22	54	8	–	[37]
Mastné kyseliny talového oleje	30	44	10	–	[38]
Ricinový	3	4	1	89 <sup>j</sup>	[39]
Dávivcový	22	47	–	–	[40]
Pryšcový	12	20	0,5	60 <sup>k</sup>	[41]
Santalový	53	1	1	31 <sup>l</sup>	[42]

<sup>a</sup> Hodnoty jsou uvedeny v %. Záhlaví sloupců “*m:n*” značí: *m* = počet uhlíkových atomů, *n* = počet izolovaných dvojných vazeb. <sup>b</sup> Kyselina olejová. <sup>c</sup> Kyselina linolová. <sup>d</sup> Kyselina linolenová. <sup>e</sup> Méně běžná vyšší mastná kyselina specifická pro daný olej. <sup>f</sup> Kyselina eruková. <sup>g</sup> Kyselina  $\alpha$ -eleostearová. <sup>h</sup> Kyselina likanová. <sup>i</sup> Kyselina kalendová. <sup>j</sup> Kyselina ricinolejová. <sup>k</sup> Kyselina vernolová. <sup>l</sup> Kyselina santalbová.



Vlastnosti rafinovaných rostlinných olejů jsou dány zastoupením jednotlivých vyšších mastných kyselin, stupněm jejich nenasyčenosti, polohou dvojných vazeb a přítomností dalších funkčních skupin. Podle jodového čísla lze rostlinné oleje rozdělit na nevysýchavé (jodové číslo < 125), polovysýchavé (jodové číslo = 125–140) a vysýchavé (jodové číslo > 140) [43, 44].

Průmyslově významné rostlinné oleje obsahují směs triglyceridů mastných kyselin s 18 uhlíkovými atomy. Vyšší zastoupení nasycených mastných kyselin se vyskytuje v kokosovém, palmovém a palmojádrovém oleji [36, 45].



**Schéma 1.** Vyšší mastné kyseliny rostlinných olejů: (a) Kyselina olejová, (b) Kyselina eruková, (c) Kyselina linolová, (d) Kyselina linolenová, (e) Kyselina  $\alpha$ -eleostearová, (f) Kyselina likanová, (g) Kyselina kalendová, (h) Kyselina ricinolejová, (i) Kyselina vernolová. (j) Kyselina santalbová.

Mezi vyšší mastné kyseliny s konjugovanými dvojnými vazbami, které se vyskytují v rostlinných olejích, se řadí kyseliny  $\alpha$ -eleostearová, likanová a kalendová (schéma 1). Komerčně významný je především tungový olej, známý také jako Čínský dřevný olej, který obsahuje přibližně 84% kyseliny  $\alpha$ -eleostearové [14]. Tento olej poskytuje nátěry s vysokou odolností vůči povětrnostním vlivům a vysokou chemickou odolností. Používá se jako hlavní složka pro přípravu vysokosušivých pojiv pro vodotěsné laky [46]. Alkyl estery získávané alkoholýzou tungového oleje mohou sloužit jako reaktivní rozpouštědla [14].

Tungový olej se získává ze semen tungovníku Fordova (*Aleurites fordii*) a tungovníku horského (*A. montana*), které pocházejí z Asie. Příbuzný tungovník srdčitý (*A. cordata*) poskytuje tungový olej s velmi podobnými vlastnostmi, který se někdy se označuje jako Japonský dřevný olej [47]. V západních zemích se tungový olej začal používat začátkem dvacátého století, což vedlo rozšíření pěstování tungovníků na subtropické a tropické oblasti celého světa. Po zastavení výroby tungového oleje ve Spojených státech amerických jsou největšími producenty tungového oleje Čína, Argentina a Paraguay [48–50]. Menší část produkce konjugovaných mastných kyselin je pokryta oiticikovým olejem, který se získává se semen stromu *Licania rigida*, který se pěstuje v Brazílii. Tento olej obsahuje přibližně 72%

kyseliny likanové [33, 44]. Konjugované mastné kyseliny se vyskytují i v semenech jiných rostlin jako jsou momordika (*Momordica charantia*), granátovník obecný (*Punica granatum*), vlasokvět Kirilovův (*Trichosanthes kirilowii*), katalpa (*Catalpa bignonioides x C. ovata*) a žakaranda mimózolistá (*Jacaranda mimosifolia*) [51]. V současné době však probíhá agronomický výzkum pouze na měsíčku lékařském (*Calendula officinalis*) [52–55], který by mohl v budoucnu vést k udržitelné produkci tohoto oleje.

Vyšší mastné kyseliny s izolovanými dvojnými vazbami se běžně vyskytují v mnoha rostlinných olejích a téměř výhradně v méně reaktivní *cis*-konfiguraci. Tyto kyseliny se výrazně liší ve své stabilitě vůči oxidaci v závislosti na počtu a poloze dvojných vazeb. Estery mononenasyčených mastných kyselin jsou stabilní za pokojové teploty, protože neobsahují aktivovanou methylenovou skupinu obklopenou dvěma dvojnými vazbami. Tento bis-allylový fragment, přítomný v kyselině linolové a linolenové (schéma 1), je zodpovědný za chemické zasychání většiny oxidativně zasychajících nátěrových hmot.

Lněný olej, získávaný ze semen lnu setého (*Linum usitatissimum*), se díky vysokému obsahu kyseliny linolové (tabulka 1) vyžíval po mnoho století jako hlavní složka fermeží. Rafinovaný olej se obvykle používá ve směsi s primárními sikativy, které zajišťují dostatečně krátkou dobu zasychání. Fyzikálně-chemické vlastnosti lněného oleje lze zlepšit různými úpravami, které zlepšují jeho filmotvorné vlastnosti, zkracují dobu zasychání a zvyšují tvrdost a lesk nátěrových filmů [46, 56, 57]. V druhé polovině dvacátého století byla pojiva na bázi lněného oleje téměř zcela nahrazena alkydovými pryskyřicemi především díky nižší ceně a lepším užitným vlastnostem. V současné době se lněný olej používá především pro výrobu fermeží pro domácí použití a pro výrobu olejových barev pro výtvarné umění. Hlavním nedostatkem pojiv na bázi lněného oleje je sklon ke žloutnutí, pokud se nátěrový film uchovává ve tmě [58]. Tento jev lze výrazně omezit při použití rostlinného oleje s nízkým obsahem kyseliny linolenové jako je světlicový olej. Tento olej je díky vysokému obsahu kyseliny linolové vhodný pro výrobu bílých uměleckých olejových barev [59]. Pro výrobu olejových nátěrových hmot se používá též olej perily křovité (*Perilla frutescens*), který má složení velmi blízké lněnému oleji (tabulka 1) [60].

Polovysychavé rostlinné oleje se v současné době používají pro výrobu rozpouštědlových a vodou ředitelných formulací syntetických oxopolymeračně zasychajících pojiv, jako jsou alkydové pryskyřice nebo epoxyestery. Většinu poptávky průmyslu nátěrových hmot po polovysychavých olejích pokrývá olej získávaný ze sójových bobů (*Glycine max*). Hlavními důvody pro použití sójového oleje je vysoký obsah kyseliny linolové (tabulka 1), vysoká výtěžnost, poměrně snadné pěstování a zpracování a další ekonomické důvody [45]. Pro výrobu

rychleschnoucích pojiva se používá talový olej, který vzniká jako vedlejší produkt při sulfátové výrobě buničiny. Pro průmysl nátěrových hmot je významná destilační frakce obsahující vyšší mastné kyseliny a méně než 2% pryskyřičných kyselin. Na rozdíl od rostlinných olejů se zde mastné kyseliny vyskytují ve volné formě, což přináší určité výhody při výrobě alkydových pojiv [38]. Rychleschnoucí alkydová pojiva lze též syntetizovat z výše uvedených vysýchavých olejů nebo z dehydratovaného ricinového oleje [39]. Ricinový olej se získává ze semen skočce obecného (*Ricinus communis*). Jedná se o nevysýchavý olej obsahující volné hydroxy skupiny, jichž se využívá při modifikaci syntetických pojiv [61]. Dehydratací kyseliny ricinolejové, obsažené v tomto oleji, vzniká vysoce reaktivní konjugovaný systém dvojných vazeb.

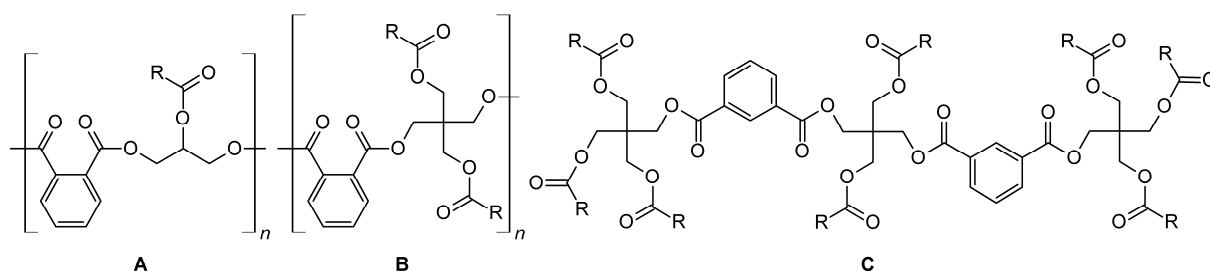
Dále existuje několik olejnatých rostlin, které by mohli v budoucnu sloužit jako nový zdroj polovysýchavých olejů nebo olejů s méně běžnými funkčními skupinami [62, 63]. V hlediska průmyslového využití má největší potenciál dávivec černý (*Jatropha curcas*), který se přizpůsobuje různým typům půdy a nekonkuruje tak potravinářským plodinám. Poskytuje olej bohatý na kyselinu linolovou (tabulka 1) [40, 64]. Je tedy vhodný nejenom pro výrobu bionafty [65], ale i pro průmysl nátěrových hmot [66, 67].

Zvýšená pozornost je věnována i kultivaci pryšce (*Euphorbia lagascae*), který poskytuje olej s vysokým obsahem kyseliny vernolové, což je vyšší mastná kyselina obsahující epoxidovou skupinu [41, 68, 69]. Zajímavé syntetické možnosti poskytuje santalový olej (*Santalum spicatum*), který obsahuje vyšší mastnou kyselinu s trojnou vazbou [42, 63, 70].

## 1.2 Pojiva modifikovaná rostlinnými oleji

Mezi nejběžnější oxopolymeračně zasychající pojiva patří nasycené polyesterové pryskyřice známé jako alkydy. Tato pojiva byla uvedena na trh ve 30. letech dvacátého století. Stručná historie vývoje alkydových pojiv je popsána v literatuře [2]. Běžné alkydové pryskyřice se vyrábějí z nasycených dikarboxylových kyselin, vícefunkčních alkoholů a rostlinných olejů resp. volných vyšších mastných kyselin [5]. Idealizovaná struktura alkydové pryskyřice se skládá z lineárního polyesterového řetězce, na kterém jsou navázány vyšší mastné kyseliny (schéma 2). V praxi však vyšší funkčnost alkoholu vede k rozvětvení polyesterového řetězce. Tvorba trojrozměrné sítě je však nežádoucí, protože vede ke gelaci. Při zasychání syntetických pojiv hraje důležitou roli odpařování rozpouštědla, což umožňuje využití polovysýchavých rostlinných olejů. Díky polymernímu charakteru pojiva totiž není nutná tak vysoká míra zesílení pro získání tvrdého a odolného nátěrového filmu.

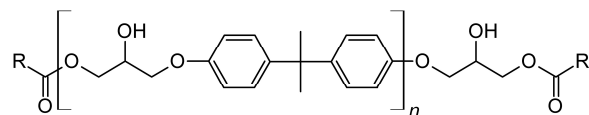
Důležitým parametrem je u alkydových pryskyřic, tzv. olejová délka, která udává množství rostlinného oleje zabudovaného v pryskyřici [5]. Obvyklé rozdělení na alkydy krátké (olej. délka < 40%), střední (olej. délka = 40–60%) a dlouhé olejové délky (60% < olej. délka < 70%) je pouze orientační a v různých literárních zdrojích se liší [5]. Pokud bereme v úvahu idealizovanou strukturu uvedenou na schématu 2 (struktura A), tak může alkydové pryskyřice složená z kyseliny ftalové, glycerolu a mastné kyseliny s 18 uhlíkovými atomy dosahovat maximální olejové délky 60,5%. V tomto případě pryskyřici tvoří dlouhé polyesterové řetězce, ve kterých jsou všechny hydroxylové skupiny esterifikovány. Vyšších hodnot olejové délky lze dosáhnout při použití vícefunkčního alkoholu jako je například pentaerythritol (max. olej. délka = 74,9%; schéma 2, struktura B). Alkydové pryskyřice s olejovou délkou vyšší než 70% se označují také jako alkydové oleje. Jedná se obvykle o směs oligomerních sloučenin, které se kvůli své nižší viskozitě používají ve vysokosušivých formulacích (schéma 2, struktura C) [71]. Zde je nutné poznamenat, že nižší molekulová hmotnost vysokosušivých pojiv oslabuje roli fyzikálního zasychání při filmotvorném procesu, kterou je nutné kompenzovat rychlejším chemickým zasycháním. Toho je většinou dosaženo použitím vysychavých rostlinných olejů při výrobě pojiva nebo použitím reaktivních rozpouštědel [11–14].



**Schéma 2.** Idealizovaná struktura A) alkydu typu kyselina ftalová/glycerol/mastná kyselina, B) alkydu typu kyselina ftalová/pentaerythritol/mastná kyselina, C) jedné ze složek nízkomolekulárního alkydu typu kyselina izoftalová/pentaerythritol/mastná kyselina. R = alkylový řetězec mastné kyseliny.

Vedle běžných alkydových pojiv, založených čistě na polyesterech, se vyrábí mnoho modifikovaných a hybridních pojiv. V hybridních pojivech je na polyesterový řetězec navázána silikonová nebo fenolformaldehydová pryskyřice. Navázání polyamidu na alkydovou pryskyřici se využívá při výrobě tzv. tixotropních nátěrových hmot, které nejsou náchylné ke stékání. Alkydové pryskyřice lze dále modifikovat na řetězcích mastných kyselin. V průmyslu se využívají kopolymery alkydů se styrenem (styrenizované alkydy), které se vyznačují vysokou tvrdostí. Akrylátové alkydy, vznikající kopolymerací alkydů s akryláty, se používají pro výrobu vodou ředitelných formulací. Uretanizované alkydy lze získat částečným nahrazením dikarboxylové kyseliny dvojfunkčním izokyanátem [5].

Oxopolymeračně zasychající epoxyestery jsou dalším typem pojiv modifikovaných rostlinnými oleji. Tato pojiva však nelze zařadit mezi modifikované alkydové pryskyřice, protože neobsahují polyesterový polymerní řetězec. Chemické zasychání těchto pryskyřic však probíhá stejným mechanismem jako u alkydů [5]. Zjednodušená struktura epoxyesteru je uvedena na schématu 3.



**Schéma 3.** Idealizovaná struktura oxopolymeračně zasychajícího epoxyesteru. R = alkylový řetězec mastné kyseliny.

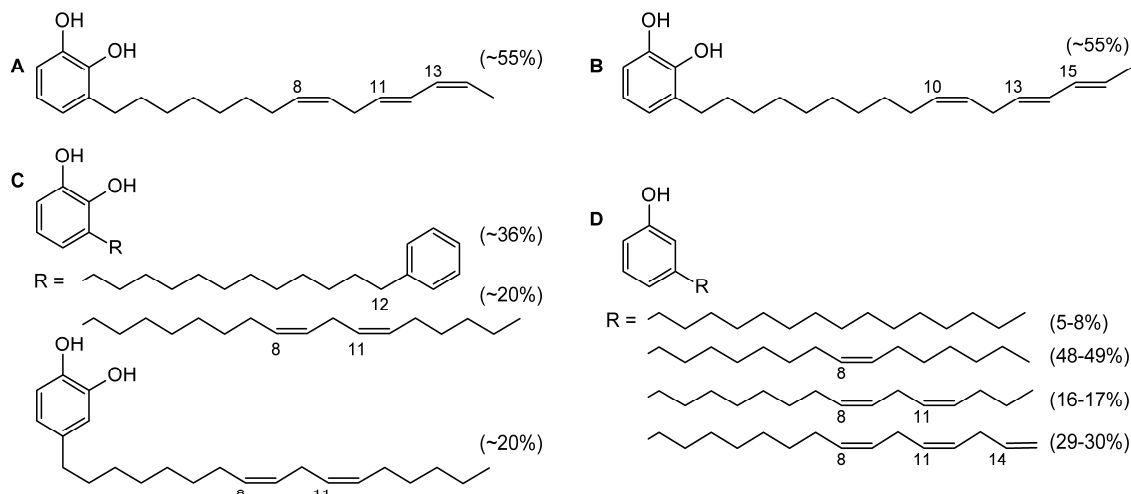
### 1.3 Pojiva založená na fenolických lipidech

Fenolické lipidy jsou hlavní složkou tradičních orientálních laků, které se používají k dekorativním účelům a k ochraně uměleckých předmětů ze dřeva, porcelánu a kovu již po tisíce let [72]. Pro výrobu orientálních laků se využívá škumpa fermežová (*Toxicodendron vernicifluum*) a příbuzné rostliny škumpa vosková (*T. succedaneum*) a *Gluta usitata* [73, 74]. Míza těchto stromů se získává čepováním, obdobně jako v případě přírodního kaučuku. Získaný latex se pak zpracovává na samovolně síťující pryskyřici. Zasychání orientálních laků je velmi pomalý proces a vzniklé filmy jsou tvrdé, houževnaté, mají vysoký lesk a jsou odolné vůči vodě, alkoholu a olejům. Jsou však citlivé na UV záření [75]. Velmi ceněný je lak známý pod názvem „uruši“, který se získává z mízy škumpy fermežové pěstované v Japonsku, Číně a Koreji [6, 76]. Základní složkou tohoto laku je fenolický lipid urušiol, což je různorodá směs katecholů substituovaných v poloze 3 převážně nenasycenými alifatickými řetězci s 15 uhlíkovými atomy (schéma 4, struktura A) [77, 78].

Vysoká hustota zesítnění, pozorovaná u zaschlého laku, je způsobena vysokým obsahem složky, která obsahuje v lipidickém řetězci jak aktivovanou methylenovou skupinu v poloze 10 tak reaktivní konjugované dvojně vazby (schéma 4, struktura A) [76].

Ve Vietnamu a na Tchaj-wanu se používá fenolický lak získávaný ze škumpy voskové. Jeho hlavní složkou je lakol, což je směs katecholů substituovaných v poloze 3 alifatickými řetězci se 17 uhlíkovými atomy (schéma 4, struktura B) [77]. Orientální laky z Thajska a Barmy se získávají s mízy stromu *Gluta usitata*. Složení thitsiolu, což je hlavní složka tohoto fenolického laku, je velmi různorodé. Kromě katecholů substituovaných v poloze 3 nebo 4 jednoduchými

alifatickými řetězci obsahuje i velké množství derivátů s řetězci ukončenými benzenovým jádrem (schéma 4, struktura C) [77, 79, 81].



**Schéma 4.** Hlavní složky fenolických lipidů: A) urušiol, B) lakol, C) thitsiol a D) kardanol [77, 79, 80].

V odborné literatuře bylo popsáno několik postupů pro přípravu tzv. „syntetického uruší“, které se svými vlastnostmi blíží přírodním orientálním lakům. Pro přípravu těchto materiálů byly použity různé fenoly a naftoly s nenasycenými alkylovými řetězci, které umožňují následné vytvrzování [7, 81–85]. Z hlediska využití v průmyslu nátěrových hmot mají největší perspektivu pojiva využívající dužinu plodů ledvinovníku západního (*Anacardium occidentale*), protože se jedná o odpadní produkt při pěstování oříšků kešu [7, 85–89]. Po zpracování poskytuje dužina plodů kapalinu bohatou na kardanol, což je směs fenolů s nasycenými a nenasycenými lineárními řetězci s 15 uhlíkovými atomy (schéma 4, struktura D) [80, 90].

#### 1.4 Ostatní oxopolymeračně zasychající pojiva

Zasychání působením vzdušného kyslíku není omezeno pouze na pojiva přírodního původu, jako jsou rostlinné oleje a fenolické lipidy, a pojiva modifikované těmito látkami (např. alkydové pryskyřice), ale i na čistě syntetická pojiva na bázi kapalných polybutadienů [9] a polyestery modifikované allyl ethery [10].

## 2 AUTOOXIDACE

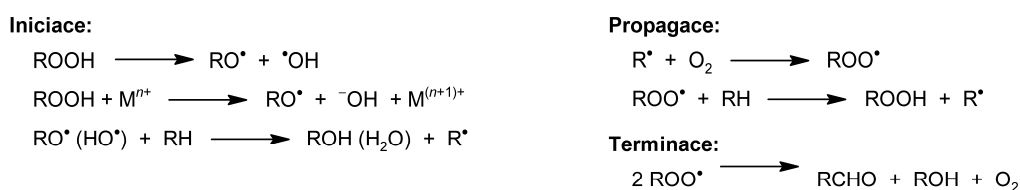
*viz. Příloha 1*

Chemické zasychání pojiv na bázi rostlinných olejů a syntetických pojiv modifikovaných těmito oleji je poměrně složitý radikálový proces, který lze pro zjednodušení rozdělit na tři fáze, kterými jsou „peroxidace“, „rozklad hydroperoxidů“ a „sít'ující reakce“. Soubor těchto procesů se obvykle nazývá autooxidace, protože vykazuje autokatalytické vlastnosti a dochází při něm k reakci se vzdušným kyslíkem. Mechanismus autooxidace je intenzivně studován již po několik desetiletí. Není však dosud zcela objasněn [91–94].

### 2.1 Peroxidace

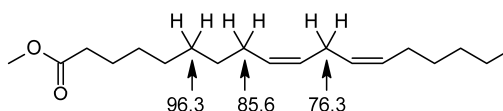
Počáteční fází procesu autooxidace je peroxidace nenasycených uhlovodíkových řetězců vyšších mastných kyselin. Tato oblast zaznamenala v posledním desetiletí výrazný rozvoj díky intenzivnímu výzkumu biochemie lipidů [95–97]. Za laboratorní teploty probíhá na substrátech s aktivovanou C–H vazbou jako jsou estery kyseliny linolové nebo kyseliny linolenové. Alternativní (neradikálový) mechanismus, při kterém není nutná aktivace C–H vazby, probíhá působením singletového kyslíku.

Peroxidace lipidů je běžně iniciována odtržením vodíkového radikálu z aktivované C–H vazby působením tepla, UV záření nebo iniciátoru [98, 99]. Komerčně dodávaná oxopolymeračně zasychající pojiva však vždy obsahují určité množství hydroperoxidů vzniklých při výrobě, které mohou peroxidaci iniciovat (schéma 5). Alkylové radikály ( $R^\bullet$ ), vznikající při iniciaci peroxidace, jsou velmi reaktivní. Snadno reagují se vzdušným kyslíkem a poskytují peroxylové radikály ( $ROO^\bullet$ ) [100]. Klíčovým krokem propagačního kroku je přesun vodíkového atomu z aktivované C–H vazby lipidického řetězce (RH) na peroxylový radikál ( $ROO^\bullet$ ) [97, 101]. Díky relativně nízké reaktivitě  $ROO^\bullet$  je tato reakce selektivnější než v případě alkoxylového radikálu  $RO^\bullet$  [95]. Propagačnímu kroku peroxidace konkuruje několik bočných reakcí (např.  $\beta$ -eliminace a adice radikálů na konjugovaný systém dvojných vazeb) a terminační reakce [102].



**Schéma 5.** Peroxidace substrátů s aktivovanou C–H vazbou [95, 97].

V okamžiku, kdy dojde ke spotřebování substrátu, tak může docházet k ukončení autooxidace, protože vzniklé hydroperoxydy jsou kineticky stabilní [103]. V případě oxopolymeračně zasychajících pojiv však dochází k rozkladu těchto hydroperoxidů díky přítomnosti primárních sikativů nebo působením zvýšené teploty. Rychlost chemického zasychání je dána zastoupením jednotlivých nenasycených mastných kyselin použitého rostlinného oleje. Reaktivita těchto kyselin je závislá na síle vazby C–H aktivované methylenové skupiny, protože přesun vodíku na peroxylový radikál je rychlost určující krok propagační reakce [101]. Například C–H vazba bis-allylové methylenové skupiny methyl esteru kyseliny linolové je mnohem slabší než v případě ale allylové C–H vazby, což lze doložit pomocí teoretických výpočtů disociačních energií (schéma 6) [104] a souhlasí s rychlostními konstantami propagačního kroku peroxidace ( $k_p$ ) kyseliny olejové a linolové [105]. Hodnoty  $k_p$  polynenasycených mastných kyselin dobře korelují s počtem bis-allylových poloh [101].



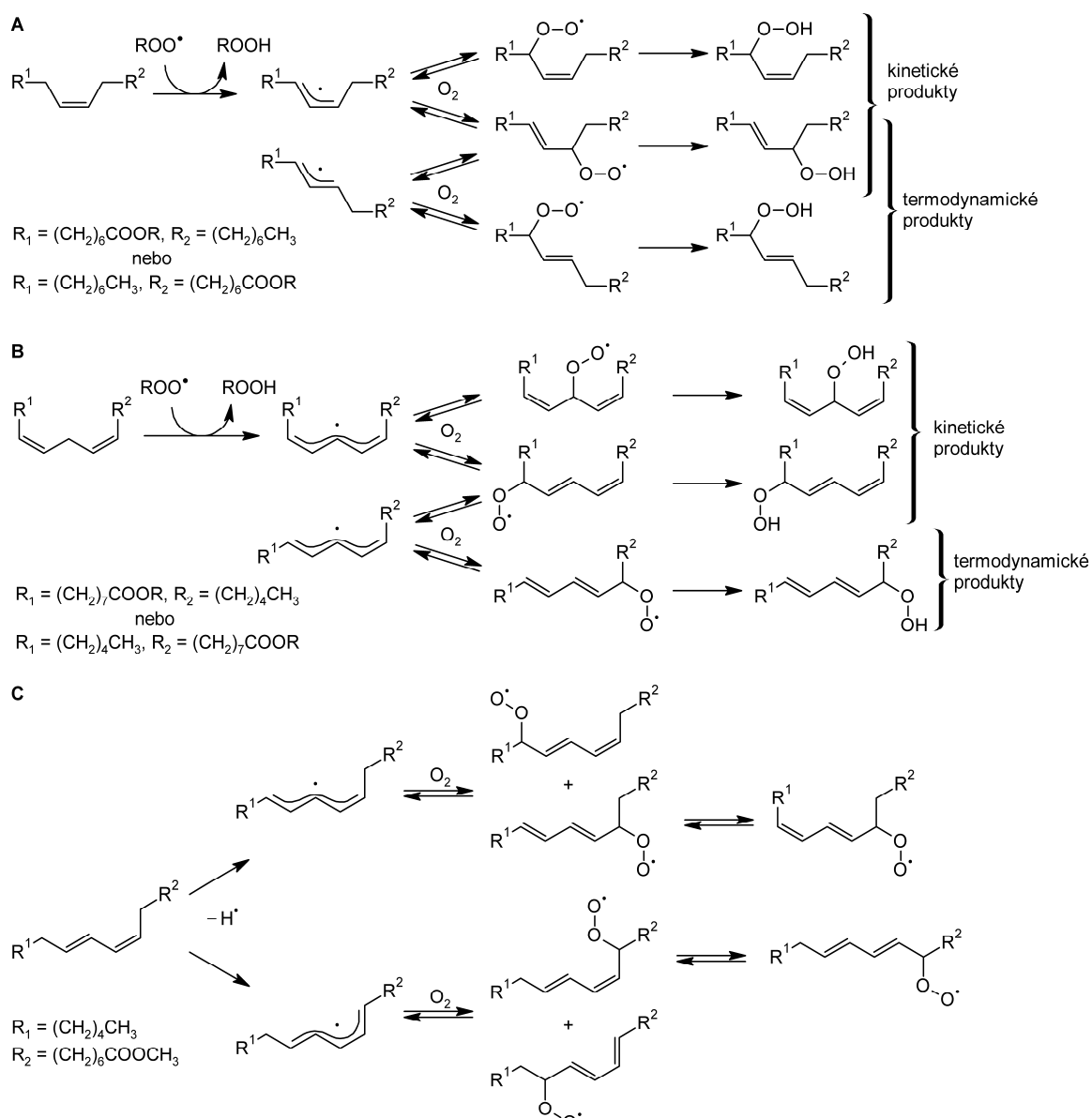
**Schéma 6.** Disociační energie [kcal/mol] C–H vazeb methyl linoleátu [104].

Při peroxidaci mastných kyselin vzniká několik izomerů hydroperoxidů. Na schématu 7 jsou uvedeny produkty vznikající při peroxidaci kyseliny olejové (reakce A) a linolové (reakce B). Kyselina olejová má ve své struktuře dvě allylové polohy s aktivovanými C–H vazbami (polohy 8 a 11). Přenos vodíku z kterékoli z těchto poloh poskytuje allylový radikál s elektronovým spinem lokalizovaným na koncových uhlíkových atomech. Adicí molekulárního kyslíku pak vznikají čtyři kinetické produkty uvedené na schématu 7 (reakce A). Adice kyslíku je ve své podstatě reverzibilní reakce, což usnadňuje přesmyk na termodynamicky stabilní produkty s dvojnou vazbou v *trans*-konfiguraci [97, 106].

Estery kyseliny linolové mají jednu bis-allylovou polohu s aktivovanými C–H vazbami (poloha 11). Pentadienylový radikál, který vzniká po přenosu vodíkového atomu, má tři polohy s lokalizovanou spinovou hustotou (uhlíky 9, 11 a 13), což by mělo vést ke vzniku třech kineticky stabilních produktů uvedených na schématu 7 (reakce B). Peroxylový radikál se dvěma izolovanými dvojnými vazbami v *cis*-konfiguraci, který vzniká adicí kyslíku do polohy 11, je však značně nestabilní. Jeho vznik byl doložen až v nedávné době za použití  $\alpha$ -tokoferolu, který zde slouží jako velmi efektivní lapač radikálů. Za běžných podmínek podléhá tento radikál rychlému přesmyku na stabilnější izomery s *cis-trans* konjugovanými dvojnými vazbami [107]. Přesmyk na izomery s *trans-trans* konjugovanými dvojnými vazbami byl rovněž



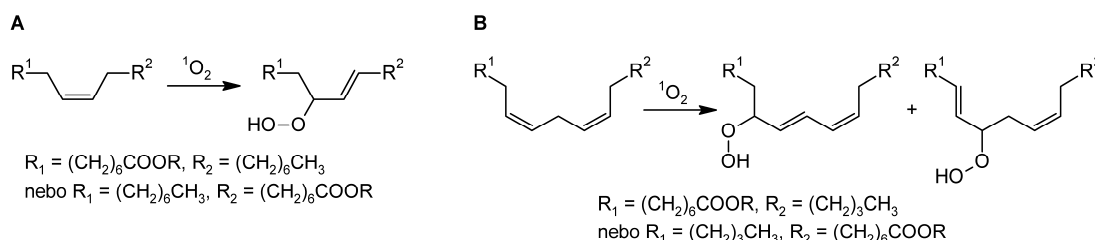
experimentálně doložen. Je však mnohem pomalejší [108]. Mastné kyseliny s vyšším stupněm nenasycenosti poskytují mnohem rozmanitější směs produktů. Například estery kyseliny linolenové tvoří nejenom jednoduché hydroperoxydy, ale také diperoxydy [109] a endoperoxydy [110].



**Schéma 7.** Peroxidace esterů mastných kyselin: A) kyseliny olejové, B) kyseliny linolenové, C) kyseliny 9-*cis*,11-*trans*-oktadekadienové [95, 99, 111].

Mechanismus zasychání mastných kyselin s konjugovanými dvojnými vazbami nebyl dosud zcela objasněn [112, 113]. Je však zřejmé, že často zmiňovaná 1,4-cykloadice molekulárního kyslíku na systém dvojných vazeb, při které vznikají endoperoxydy, nemůže probíhat bez fotochemické aktivace, protože odporuje pravidlu zachování celkového spinu systému.

Nedávné studie na esterech konjugované kyseliny linolové naznačují, že primárními produkty autooxidace jsou hydroperoxy [111, 114–116]. Peroxidace zřejmě probíhá obdobným mechanismem jako u mastných kyselin s izolovanými dvojnými vazbami. Reaktivní pentadienylový radikál vzniká přenosem vodíku z jedné ze dvou aktivovaných methylenových vazeb (schéma 7, reakce C). Adice molekulárního kyslíku pak poskytuje čtyři peroxylové radikály, které mohou být převedeny na hydroperoxy reakcí s  $\alpha$ -tokoferolem spolu s jejich dalšími dvěma produkty, které vznikají izomerizací.

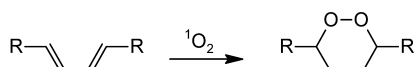


**Schéma 8.** Fotochemická peroxidace esterů mastných kyselin: A) kyseliny olejové, B) kyseliny linolové [117].

Neradikálová peroxidace mastných kyselin nastává při reakci s molekulárním kyslíkem v prvním singletovém excitovaném stavu ( $^1\text{O}_2$ ), který leží 22 kcal/mol nad základním tripletovým stavem ( $^3\text{O}_2$ ) [117, 118]. Singletový kyslík nevzniká jednoduchou excitací, ale přenosem energie z tripletového excitovaného stavu aromatických fotosenzibilizátorů jako jsou bengálská červeň nebo methylenová modř. Doba života singletového kyslíku je silně závislá na použitém rozpouštědle [119–121].

Mastné kyseliny s izolovanými dvojnými vazbami podléhají při reakci se singletovým kyslíkem tzv. “enové” reakci (schéma 8). Zajímavé je, že rychlost peroxidace je zde úměrná počtu allylických methylenových skupin v řetězci mastné kyseliny bez ohledu na disociační energii vazby C–H. Fotochemická peroxidace linoleátu je tedy pouze 1,5 krát rychlejší než v případě oleátu [122]. Dále je nutné podotknout, že zde dochází ke vzniku izomerů, které nebyly pozorovány při radikálové peroxidaci. Analýzou produktů lze tedy určit, zda se singletový kyslík účastní procesu peroxidace (schéma 8) [117, 123].

Fotochemická oxidace konjugovaných mastných kyselin nebyla dosud podrobně zkoumána. Předpokládá se však, že zde dochází k 1,4-cykloadici singletového kyslíku, při které vznikají endoperoxidy, jako v případě jednoduchých konjugovaných dienů (schéma 9) [122, 124].

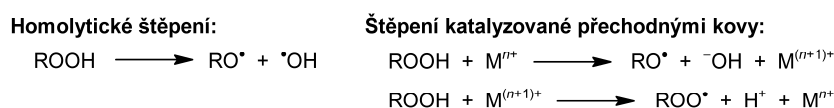


**Schéma 9.** Reakce konjugovaných dienů se singletovým kyslíkem [124].

Studie na vysokosušinnové formulaci alkydové pryskyřice modifikované dehydratovaným ricinovým olejem prokázala výrazné zrychlení procesu zasychání v přítomnosti fotosenzibilizátorů. Efekt singletového kyslíku je patrný především při teplotách pod 10 °C, kdy je výrazně inhibován primární sikativ (hexanoát kobaltnatý), který byl použit ve směsi s fotosenzibilizátory [122].

## 2.2 Rozklad hydroperoxidů a role primárních sikativů

Hydroperoxydy jsou sice kineticky stabilní látky, vlivem tepla a UV záření však podléhají homolytickému štěpení vazby O–O (schéma 10). V případě oxopolymeračně zasychajících nátěrových hmot je obvykle rozklad hydroperoxidů urychlen zvýšenou teplotou nebo sloučeninami přechodných kovů známými jako primární sikativy. Tvorba alkoxylových (RO•) a peroxylových radikálů (ROO•) při tomto rozkladu lze přiblížit pomocí tzv. Haber-Weissova mechanismu uvedeného na schématu 10 [125, 126].



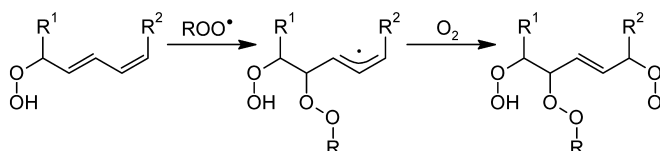
**Schéma 10.** Rozklad hydroperoxidů [125, 126].

Nedávné studie provedené na kobaltnatých sikativech však ukazují, že kinetika rozkladu hydroperoxidů nelze popsat jednoduchým redoxním procesem [127]. V případě primárních sikativů na bázi jiných přechodných kovů nebyly dosud obdobné kinetické studie provedeny, a proto je jejich aktivita dosud přisuzována klasickému Haber-Weissovu mechanismu.

Dále je nutné zdůraznit, že rozklad hydroperoxidů katalyzovaný přechodnými kovy může iniciovat autooxidaci oxopolymeračně zasychajících pojiv, protože obvykle obsahují určité množství hydroperoxidů z výroby. Jejich rozkladem tedy vznikají radikály nutné pro iniciaci peroxidace. U určitých primárních sikativů, jako jsou například karboxyláty kobaltnaté, acetylacetonát manganitý a 2-ethylhexanoát železitý / askorbyl palmitát, byl navržen alternativní mechanismus iniciace autooxidace nenasycených mastných kyselin (RH) poskytující iniciující radikál (R•) a H<sup>+</sup>. Tento mechanismus je podpořen kinetickými experimenty na ethyl linoleátu [128–130]. Nedávné studie na komplexních sloučeninách železa ukazují, že v určitých případech může primární sikativ iniciovat / katalyzovat peroxidaci mastných kyselin obdobným způsobem jako je tomu u enzymu lipoxygenázy v živých organismech [99, 131].

## 2.3 Sít'ující reakce a vedlejší produkty autooxidace

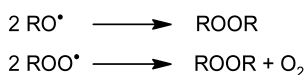
Přeměna kapalně vrstvy oxopolymeračně zasychajícího pojiva na zaschlý zesítěný film probíhá převážně díky adici radikálů na konjugovaný systém dvojných vazeb (schéma 11) a rekombinačními reakcemi radikálů (schéma 12).



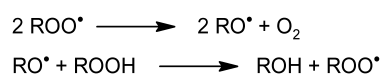
**Schéma 11.** Příklad adice peroxylového radikálu na řetězec nenasycené mastné kyseliny.

Sít'ujících reakcí se mohou v zásadě účastnit všechny typy radikálů, které vznikají při peroxidaci a rozkladu peroxidů ( $R^\bullet$ ,  $RO^\bullet$  a  $ROO^\bullet$ ). V praxi však těchto reakcí neúčastní alkylové radikály ( $R^\bullet$ ) kvůli nízké koncentraci způsobené snadnou reakcí s molekulárním kyslíkem. Adiční mechanismus převažuje v počátečních fázích procesu autooxidace, dokud je v systému vysoká koncentrace konjugovaných dvojných vazeb. Vzniklý alkylový radikál je velice reaktivní a snadno přechází na peroxylové radikály reakcí se vzdušným kyslíkem (schéma 11) [132]. Příspěvek tohoto typu reakcí potvrzují studie na ethyl linoleátu. Tento modelový systém totiž poskytuje při autooxidaci vyšší oligomery, které nemohou vznikat pouze rekombinačním mechanismem [133, 134]. Adici radikálů lze pozorovat i pomocí infračervené spektroskopie v oblasti okolo  $990\text{ cm}^{-1}$ , kde se vyskytují deformační vibrace C–H konjugovaného systému dvojných vazeb [16, 135].

**Rekombinace radikálů:**



**Deperoxidace:**

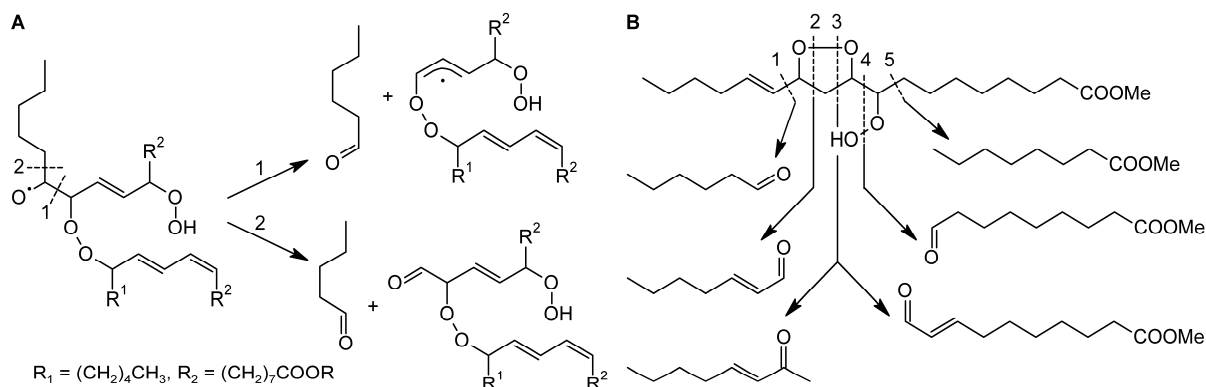


**Terminace s přenosem vodíkového atomu:**



**Schéma 12.** Zesítnění pryskyřice pomocí rekombinace radikálů a vybrané konkurenční reakce [102, 127].

Rekombinace dvou alkoxylových radikálů ( $RO^\bullet$ ), hraje v procesu zesítnění pouze omezenou roli kvůli jejich vysoké reaktivitě. Tyto radikály snadno podléhají štěpným reakcím, produkujícím těkavé organické látky zodpovědné za charakteristický zápach oxopolymeračně zasychajících pojiv [136]. Mezi tyto látky patří nasycené a nenasycené aldehydy, ketony, alkoholy, karboxylové kyseliny a furany [137].  $\beta$ -štěpení alkoxylových radikálů poskytuje dva typy aldehydů a dva typy alkylových radikálů, které se následně snadno oxidují na aldehydy a karboxylové kyseliny [123, 136].



**Schéma 13.** Příklady  $\beta$ -štěpení alkoxylových radikálů: A) štěpení oligomerního ethyl linoleátu [132], B) štěpení endoperoxidu, který se tvoří při fotochemické oxidaci methyl linoleátu [123].

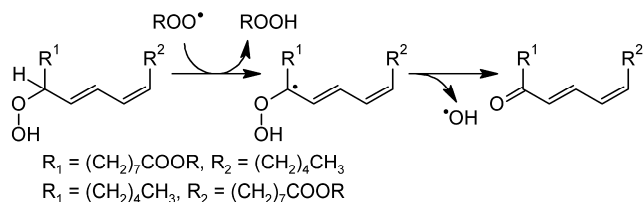
Na schématu 13 (reakce A) je uveden příklad  $\beta$ -štěpení oligomerní částice, která je podle nedávné teoretické studie hlavním zdrojem emisí hexanalů při autooxidaci ethyl linoleátu [132]. Jako další příklad je zde uveden tepelný rozklad endoperoxidu, který vzniká při fotochemické oxidaci methyl linoleátu (schéma 13, reakce B). V tomto případě vede homolytické štěpení vazby O–O k pěti reakčním cestám poskytujícím nízkomolekulární produkty [123].

Aldehydicke skupiny navázané na polymerním substrátu jsou zodpovědné za žloutnutí oxopolymeračně zasychajících povrchů, které se projevuje při uchovávání zaschlých nátěrů ve tmě. Žluté chromofory se tvoří kondenzačními reakcemi s polutanty ze vzduchu (např. s amoniakem, primárními nebo sekundárními aminy). Zajímavé je, že toto zabarvení na denním světle částečně vymizí, což je zřejmě způsobeno adicí  $\text{RO}^\bullet$  radikálů, které vznikají homolytickým štěpením peroxy vazeb v zaschlém povrchu [138, 139].

Rekombinace peroxylových radikálů ( $\text{ROO}^\bullet$ ) poskytuje nestabilní tetraoxid, jehož rozpad vede ke vzniku peroxidických vazeb ( $\text{ROOR}$ ; schéma 12). Rozpad tetraoxidů je však poměrně složitý proces, který zahrnuje vedlejší reakce, při nichž vznikají alkoholy a ketony. Nedávno publikovaná teoretická studie prokázala, že první krok rozpadu tetraoxidů je spojen se štěpením dvou vazeb O–O. Vniklé  $\text{RO}^\bullet$  radikály jsou zachyceny klecovým efektem rozpouštědla. Nemohou však spolu reagovat, protože mají stejný spin a jejich rekombinace je spinově zakázaná. U  $\text{RO}^\bullet$  radikálů zachycených v kleci probíhá mnohem snáze přesun vodíkového atomu za vzniku ketonu a alkoholu [102]. Experimentální studie prokázaly, že tyto produkty vznikají v téměř ekvimolárním poměru. Zde je nutné zdůraznit, že rozklad tetraoxidů neprobíhá často zmiňovaným intramolekulárním přesmykem (tzv. Russellův mechanismus) [140] kvůli mnohem vyšší energetické bariéře [102]. K zesílení tedy dochází pokud  $\text{RO}^\bullet$  radikály uniknou z klece rozpouštědla a rekombinují s jinými  $\text{RO}^\bullet$  radikály. Pokud však napadnou hydroperoxid ( $\text{ROOH}$ ) dochází k deperoxidaci, protože celkovou reakci lze psát jako  $2 \text{ROOH} \rightarrow \text{O}_2 + 2$

ROH. K tomuto jevu, který konkuruje rozkladu peroxidů katalyzovanému přechodnými kovy (schéma 10), dochází při vysoké koncentraci radikálů [124].

Vedlejší produkty na bázi ketonů nemusí vznikat pouze při výše uvedeném terminačním kroku, ale i přenosem vodíku z  $\alpha$ -polohy vůči OOH skupině (schéma 14). Rozklad nestabilního R<sup>•</sup> radikálu je zde spojeno se vznikem hydroxylového radikálu (HO<sup>•</sup>) [141].



**Schéma 14.** Mechanismus tvorby hydroxylového radikálu [141].

Zde je nutné poznamenat, že rekombinace radikálů ROO<sup>•</sup> and RO<sup>•</sup> nemůže vést ke vzniku etherového můstku a O<sub>2</sub>, jak se občas objevuje v odborné literatuře [126], protože by tento proces musel zahrnovat energeticky náročné štěpení vazby C–O. Dále je nutná určitá obezřetnost při interpretaci experimentů na terciálních hydroperoxidech, protože tyto modelové sloučeniny jsou mnohem stabilnější než sekundární hydroperoxydy (např. hydroperoxydy esterů mastných kyselin) a některé reakce u nich nemusí probíhat [102].

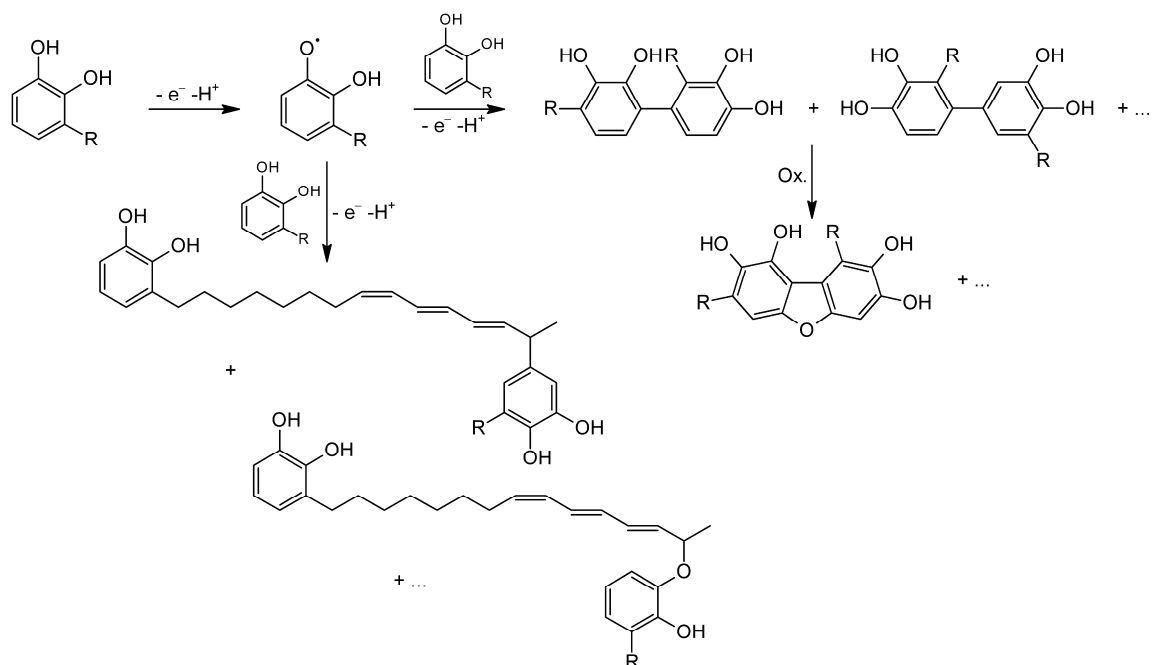
První fáze síťování lze pozorovat pomocí NMR spektroskopie s prostorovým rozlišením, kde se snižující mobilita pryskyřice projevuje zkrácením relaxačních časů [142, 143]. Peroxidace, podrobně popsána v jedné z předchozích kapitol, je obvykle dokončena v řádu hodin, což bylo doloženo pomocí infračervené a Ramanovy spektroskopie s časovým rozlišením [174, 204]. Síťující reakce však probíhají týdny až měsíce, jak ukazují měření závislosti relativní tvrdosti [144] a modulu pružnosti na čase [145]. Pomalá terminace autooxidace je zapříčiněna imobilizovanými radikály zachycenými v polymerní matici. Dalším důvodem je skutečnost, že zaschlé filmy obsahují nestabilní peroxidové vazby, které mohou disociovat na RO<sup>•</sup> radikály vlivem světla a tepla. Konečné fáze zasychání mohou vést až ke křehnutí a stárnutí filmů, protože degradace polymerů je obvykle rovněž založena na určitém typu autooxidačního procesu [146].

## 2.4 Zasychání fenolických laků

Orientální laky a jejich syntetická analoga zasychají působením vzdušného kyslíku. Chemický mechanismus tohoto procesu se však výrazně odlišuje od výše uvedených rostlinných olejů a od nich odvozených pojiv. Zásadním rozdílem jsou antioxidační vlastnosti

fenolických sloučenin, které inhibují autooxidaci lipidických řetězců [147, 148]. Orientální laky obvykle podléhají enzymaticky katalyzované oxopolymeraci. Alternativní metodou je UV vytvrzování roztoku pojiva v reaktivním rozpouštědle [75] a vypalování laku katalyzované octanem železnatým [149].

Prvním krokem oxopolymerace urušiolu, lakolu nebo thitsiolu je jejich oxidace na semichinonový radikál, který je stabilizovaný rezonancí. Snadno však reaguje s dalším katecholem za vzniku směsi bifenyľů, které při následné oxidaci poskytují deriváty dibenzofuranu (schéma 15). Druhou cestou je adice semichinonového radikálu na dvojnou vazbu lipidických řetězců (schéma 15) [73, 150, 151]. V případě thiotsiolu je výrazně preferována první reakční cesta kvůli nízkému zastoupení lipidických řetězců s konjugovanými dvojnými vazbami [152].



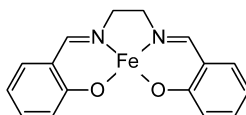
**Schéma 15.** Oxidativní polymerace orientálních laků [73, 150]

Autooxidace lipidických řetězců ve fenolických lacích je v počátečních fázích zasychání silně inhibována, výrazně však přispívá k výsledným vlastnostem filmů. Tento proces totiž začíná hrát významnou roli až v okamžiku, kdy jsou hydroxylové skupiny spotřebovány [153]. Příspěvek autooxidačního zasychání je samozřejmě závislý na míře nenasycenosti lipidického řetězce. Zajímavé je, že i hydrogenovaný urušiol, u něhož může docházet pouze k síťování na katecholových skupinách, poskytuje odolné filmy s dobrými mechanickými vlastnostmi [154].

Oxidativní polymerace orientálních laků je katalyzována lakázami, což jsou metaloenzymy přirozeně se vyskytující v míze stromů, z nichž se tyto laky vyrábějí. Lakáza škumpy

fermežové, odpovědná za polymeraci urušiolu, obsahuje ve své struktuře čtyři ionty mědi na třech aktivních centrech nezbytných pro katalýzu [155].

Syntetické deriváty katecholu, používané pro přípravu syntetického uruši, lze polymerovat za pomoci lakázy získané z houby *Pycnoporus coccineus* [7, 156]. Tento postup však nelze použít fenolů substituovaných v poloze 4 lipidickými skupinami [7]. V tomto případě se využívá reakce s peroxidem vodíku katalyzovaná salenovým komplexem železa (schéma 16), který byl navržen jako modelový systém pro peroxidázy [157]. Oxidativní polymerace zde poskytuje substituovaný polyfenylenoxid, u něhož zůstávají zachovány nenasycené lipidické řetězce. Tyto prepolymery by mohl najít využití jako nový typ oxopolymeračně zasychajících pojiv, protože zmíněné nenasycené lipidické řetězce podléhají v přítomnosti primárních sikařivů autooxidaci [7, 85–87].



**Schéma 16.** Struktura salenového komplexu.



### 3 SIKATIVY

Oblast oxidativně zasychajících nátěrových hmot v současné době čelí několika problémům, které souvisí s požadavky na snížení emisí těkavých organických látek a náhradou toxických aditiv, mezi které lze zařadit sikativy na bázi kobaltu a antioxidanty na bázi ketoximů. Zavedení limitů na emise organických těkavých látek vede výrobce k používání nízkomolekulárních pojiv vhodných pro formulace vysokosuškových nátěrových hmot, s čímž souvisí nutnost používat vysoce účinné primární sikativy.

Snahy o náhradu dosud používaných primárních sikativů na bázi kobaltu méně toxickými sloučeninami jsou často komplikovány jejich nízkou účinností, snížením aktivity sikativu při dlouhodobém skladování formulací, špatným prosycháním nátěrů nebo tvorbou povrchových defektů [158]. Nízká aktivita primárních sikativů se totiž může projevit až při špatných povětrnostních podmínkách (tj. při nízké teplotě a vysoké relativní vlhkosti). Výrazné snížení množství organických rozpouštědel ve formulacích nátěrových hmot dále může vést ke ztrátě aktivity sikativu v důsledku jeho nízké rozpustnosti. Pokles aktivity se však nemusí projevit během přípravy formulace, ale až při jejím dlouhodobém skladování, kdy se sikativ postupně sráží. Tento jev by neměl být zaměňován za adsorpci sikativu na částice pigmentu, která se také může projevit až při skladování formulace. Problémy se špatnou rozpustností sikativu totiž nelze snadno vyřešit vyšším dávkováním sikativu ani použitím aditiv, která saturují částice pigmentu [158]. Zasychání vysokosuškových formulací je specifické rychlým zasycháním povrchu nátěrového filmu a pomalým prosycháním. Tento fenomén je zodpovědný za vyšší tendenci k tvorbě povrchových defektů, jako jsou vrásnění nebo pomerančová kůra [3, 4, 158].

Další možností jak se vypořádat s limity organických těkavých látek je použití vodou ředitelných oxopolymeračně zasychajících pojiv. Tato cesta je však finančně náročná, pokud chceme splnit všechna kritéria pro kvalitní nátěrové hmoty pro venkovní použití. Použití primárních sikativů zde naráží na problémy se ztrátou aktivity způsobenou hydrolyzou případně koordinací aminů, které se používají k neutralizaci pojiva. Použití sikativů je pak obecně spojeno s mnoha dalšími problémy, z nichž některé výrobce ani nemůže ovlivnit. Patří mezi ně například nanesení příliš silné vrstvy nátěrové hmoty, použití reaktivních aditiv nebo nedostatečná doba ponechaná na proschnutí nátěru [2, 158].

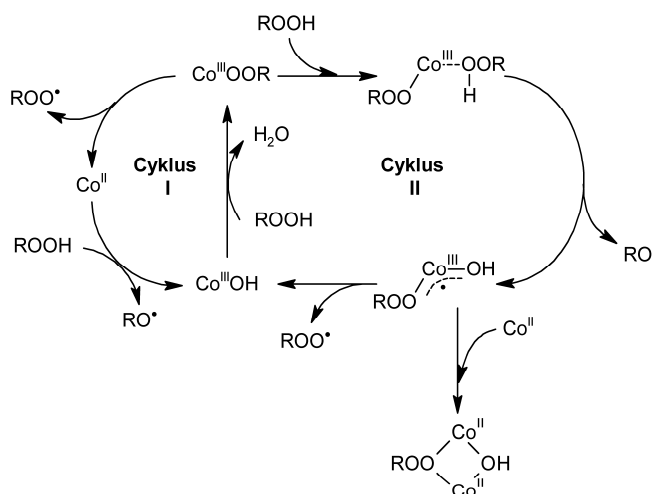
## 3.1 Sikativy na bázi kobaltu

### 3.1.1 Současný stav

*viz. Příloha 1*

Karboxyláty kobaltnaté, rozpustné v organických rozpouštědlech (např. 2-ethylhexanoát, naftenát a neodekanoát) jsou velmi účinné katalyzátory používané pro rozklad hydroperoxidů. Nepoužívají se pouze jako primární sikativy, ale i při prvním kroku výroby kyseliny adipové jako katalyzátor autooxidace cyklohexanu na směs cyklohexanolu a cyklohexanonu. Zajímavostí je, že molekulové struktura částice zodpovědné za katalytickou aktivitu nebyla dosud uspokojivě objasněna. Dosud jediná studie zabývající se touto problematikou potvrzuje přítomnost oligomerních kobaltnatých a směsných  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$  částic pomocí hmotnostní spektrometrie [159]. Je však velmi pravděpodobné, že tyto částice jsou v rovnováze s nenabitými sloučeninami a katalyticky aktivní částice může být i monomerní.

Sikativační aktivita kobaltnatých sloučenin je silně ovlivněna změnami v koordinační sféře centrálního kovu. Koordinace vody a aminů výrazně snižuje aktivitu karboxylátů kobaltnatých, na což musí být brán zřetel při formulaci, výběru aditiv a skladování vodou ředitelných nátěrových hmot [15]. Nižší aktivita byla pozorována i v případě acetylacetonátu kobaltnatého [127, 160]. V tomto případě však dochází k výraznému zvýšení aktivity po přidavku kyseliny 2-ethylhexanové [161].



**Schéma 17.** Navrhovaný mechanismus rozkladu hydroperoxidů [127, 162].

Kinetika procesu rozkladu hydroperoxidů, katalyzovaná kobaltnatými sloučeninami, je podrobně popsána v nedávno publikovaných pracích [127, 162]. Autoři zde navrhuje mechanismus, ve kterém je klasický Haber-Weissův proces (cyklus I) zahrnující  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$

redox proces doplněn o “cyklus II”, v němž zůstává kobalt ve formálním oxidačním stavu III (schéma 17).

Deaktivaci kobaltnatých sloučenin, kterou lze pozorovat na modelových systémech při vysokých koncentracích, pak připisují tvorbě stabilní neaktivní dimerní částici. Postulovaný přechod do cyklu II je zde možné díky silné vazbě  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-OOR}$ , což vede ke konkurenci mezi štěpením této vazby a koordinací druhé molekuly hydroperoxidů. Vysoká aktivita karboxylátů kobaltnatých je připisována upřednostněním katalytického cyklu II. Méně aktivní acetylacetonát pak zůstává převážně v cyklu I [127, 162]. Zajímavé je, že klíčový meziprodukt deperoxidace, obsahující  $\text{Co}^{\text{III}}\text{OOR}$  fragment, lze stabilizovat pomocí ligandů s dusíkovým donorovým atomem, což usnadňuje jeho izolaci nutnou pro jeho podrobné prostudování [163]. Tato metoda již byla použita pro určení molekulové struktury acetylacetonátového komplexu pomocí rentgenové difrakce [164].

Zde je nutné poznamenat, že mechanismus uvedený na schématu 17 by měl být platný i pro vodou ředitelné formulace oxopolymeračně zasychajících nátěrových hmot. Rozklad vodného roztoku peroxidu vodíku sice probíhá odlišným mechanismem [165], u formulací nátěrových hmot však autooxidace probíhá a organické fázi až po odpaření vody [166].

V případě karboxylátů kobaltnatých nelze uvažovat o fotochemické aktivaci, přestože se tyto úvahy objevují v odborné literatuře [15, 126]. Zanedbatelný vliv UV záření na proces zasychání byl totiž dokumentován na alkydových formulacích obsahujících hexanoát kobaltnatý [122]. Tvorba singletového kyslíku v dostatečných kvantových výtěžcích byla popsána pouze pro kobaltnaté sloučeniny s fotoaktivními anthracenylovými a pyrenylovými substituenty [167].

Další navržený mechanismus pro zahrnuje aktivaci molekulárního kyslíku kobaltnatými sloučeninami, která by měla poskytovat vysoce reaktivní superoxid  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{O}^{\cdot-}]$ . Tato částice by měla být schopna odtrhnout vodík z aktivované C–H vazby methylenové skupiny řetězce mastné kyseliny a tím iniciovat autooxidaci [125, 158]. Tento mechanismus však nelze snadno aplikovat na jednoduché karboxyláty kobaltnaté a je mnohem pravděpodobnější u sloučenin s polydentátními ligandy, u kterých koordinační okolí centrálního kovu imituje aktivní centrum metaloenzymů [168]. U karboxylátů kobaltu lze samozřejmě uvažovat i o přímé reakci s nenasyceným řetězcem mastné kyseliny. Odtržení aktivovaného vodíku zde může být výrazně usnadněno koordinací k  $\pi$ -systému. Přestože mechanismus zahrnující tuto koordinaci nebyl dosud experimentálně podložen, je v souladu se pracemi provedenými na ethyl linoleátu a studii zabývajícími se aktivací C–H vazeb [169].

V současné době se v průmyslu nejvíce používá jako primární sikativ 2-ethylhexanoát kobaltnatý, především z důvodu vysoké účinnosti a nízké ceně. Studie zabývající se vývojem

nových sikativačních systémů pak obvykle používají tento sikativ jako tzv. „zlatý standard“. Hlavním nedostatkem kobaltnatých sikativů je jejich toxicita [17, 18]. Rozpustné sloučeniny kobaltu jsou totiž genotoxické a karcinogenní. Rozkládají totiž peroxid vodíku na radikály, které způsobují chemické poškození DNA [19, 170].

Karboxyláty kobaltnaté nejsou příliš aktivní při teplotách pod 10 °C. Jejich dalším nedostatkem je poměrně vysoká citlivost na správné dávkování, která se projevuje především u vysokosušivých pojiv. Předávkování často způsobuje povrchové defekty filmu (např. vrásnění, pomerančová kůra), které jsou způsobeny rychlým zasycháním na povrchu, zatímco vnitřní vrstvy nátěru zůstávají nezaschlé. Při nízkých koncentracích dochází ke značnému nárůstu indukční periody, což se projevuje na dlouhých dobách zasychání [16]. V praxi se tyto problémy řeší použitím aditiv známých jako sekundární sikativy, což jsou karboxyláty redoxně neaktivních kovů, které zlepšují prosychání nátěrových filmů [171].

Nedávné studie využívající NMR spektroskopii s prostorovým rozlišením [143, 172] a naše experimenty s použitím IR/ATR techniky [16] potvrzují, že alternativní primární sikativy na bázi sloučenin manganu, železa a vanadu jsou mnohem méně citlivé na tvorbu filmu zaschlého pouze na povrchu a jejich správné dávkování umožňuje katalyzovat homogenní zasychání i u silných nátěrů.

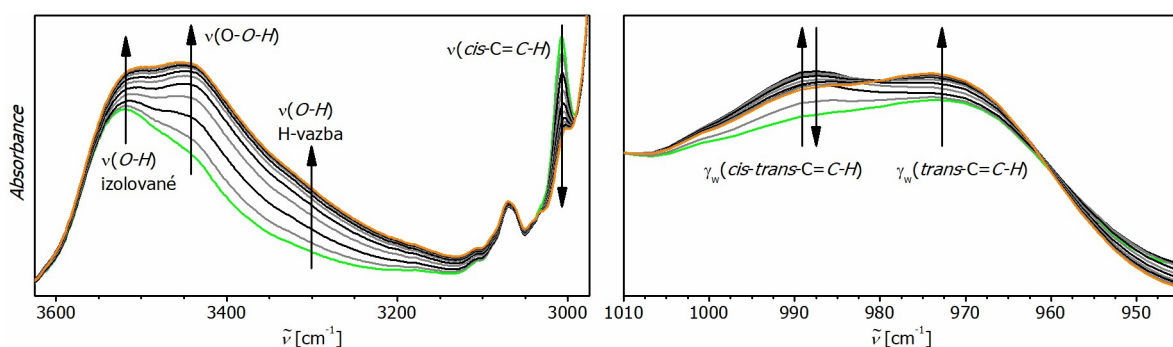
### 3.1.2 Využití infračervené spektroskopie pro studium prosychání nátěrů

*viz. Příloha 2*

Jak již bylo zmíněno v předchozích kapitolách, prosychání nátěrů je velmi důležitou charakteristikou u oxopolymeračně zasychajících pojiv, které přímo souvisí se vznikem určitých povrchových defektů. V rámci této studie jsme se zaměřili na chování 2-ethylhexanoátu kobaltnatého (**Co**) ve vysokosušivém pojivu modifikovaném mastnými kyselinami talového oleje (CHS-Alkyd TI 870; Spolchemie, a.s.), u něhož lze předpokládat silný sklon k nerovnoměrnému zasychání, a porovnání jeho sikativační aktivity s komerčně dostupnými alternativami jako jsou 2-ethylhexanoát manganatý (**Mn**; Borchers, GmbH), bispidinový komplex železa Fe(bispi)Cl]Cl (**Fe**; Borchers, GmbH) a sikativ na bázi vanadu dodávaný pod označením VP 0132 (**V**; Borchers, GmbH).

Pro studium byla použita IR spektroskopie s časovým rozlišením, která umožňuje sledovat chemické změny probíhající při procesu zasychání nenasyčených mastných kyselin a jejich derivátů [173]. Změny pozorované v oblasti valenčních vibrací C–H, O–H a deformačních vibrací C–H jsou uvedeny na obrázku 1. Pro studium kinetiky peroxidačního kroku autooxidace

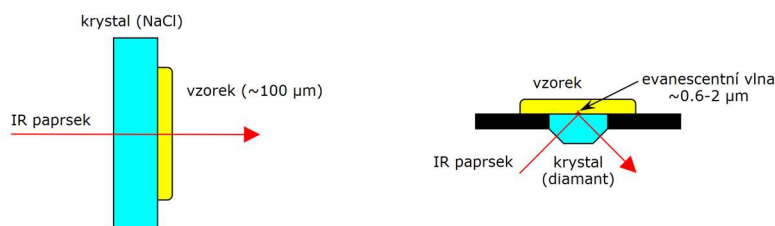
je důležitý pokles intenzity valenční vibrace CH pozorované při  $3008\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_a(\text{cis-C=C-H})$ ], který souvisí především s přeměnou izolovaných dvojných vazeb kyseliny linolové na konjugovaný systém dvojných vazeb (schéma 7, rovnice B). Při této reakci vznikají jako kineticky stabilní meziprodukty hydroperoxy (ROOH), což dokládá široký pás valenční vibrace OH, který se objevuje při  $3400\text{ cm}^{-1}$  a deformační vibrace C–H konjugovaného systému dvojných vazeb při  $989\text{ cm}^{-1}$ . Využití pásu valenční vibrace OH pro kvantitativní analýzu je však komplikované, protože dochází k překryvu s valenčními vibracemi OH vody a alkoholů [ $\nu(\text{OH})$ :  $3520$  a  $3300\text{ cm}^{-1}$ ], které vznikají jako vedlejší produkt autooxidace [174]. Ve spektrech se dále projevuje adice radikálů na izolovaný systém dvojných vazeb, která je zodpovědná za pokles intenzity pásu při  $989\text{ cm}^{-1}$ . Tento pokles nastává v okamžiku, kdy síťující reakce začínají převažovat nad peroxidací. Při tomto procesu dochází k nárůstu koncentrace izolovaných dvojných vazeb v *trans*-konfiguraci, který se projevuje zvyšováním intenzity pásu při  $973\text{ cm}^{-1}$  [174].



**Obrázek 1.** Změny pozorované v oblasti valenčních vibrací CH a OH (vlevo) a deformačních vibrací CH (vpravo) infračervených spekter. Zelená křivka označuje první a oranžová křivka poslední spektrum v sérii.

V odborné literatuře se objevují studie, které tuto metodu využívají pro studium autooxidace na modelových systémech [175, 176]. V případě alkydových pryskyřic byla dosud tato kinetická měření prováděna pouze v klasickém transmisním modu na rozpouštědlových pojivech, u kterých lze předpokládat homogenní zasychání i při poměrně velké tloušťce nátěru [174, 177]. Pro studium prosychání filmů vysokosušivých pojiv však nejsou měření v transmisním modu příliš vhodná, protože poskytují zprůměrovaná data z celého profilu filmu. Z tohoto důvodu jsme navrhli pro měření použít metodou ATR, která získává spektra z tenké vrstvy na rozhraní pojivo/ATR krystal, do kterého proniká tzv. evanescentní vlna (obrázek 2). V našem experimentálním uspořádání proniká záření do hloubky okolo  $0,67\text{ }\mu\text{m}$  (při  $3000\text{ cm}^{-1}$ ). Přesná hodnota závisí na indexu lomu vzorku, indexu lomu ATR krystalu a vlnové délce záření [178].

Naše prvotní experimenty byly provedeny na nátěrových filmech o mokré tloušťce 30  $\mu\text{m}$ , u nichž se předpokládá homogenní zasychání v celém objemu a zanedbatelný vliv difuze kyslíku. Tato měření nám tedy poskytují informace o peroxidaci na povrchu filmu. Zde je nutné poznamenat, že saturace nátěru vzdušným kyslíkem je nutná pro zachování podmínek odpovídajících kinetice reakce pseudo-prvního řádu, u které se koncentrace jedné reakční složky zahrnuje do rychlostní konstanty [174].



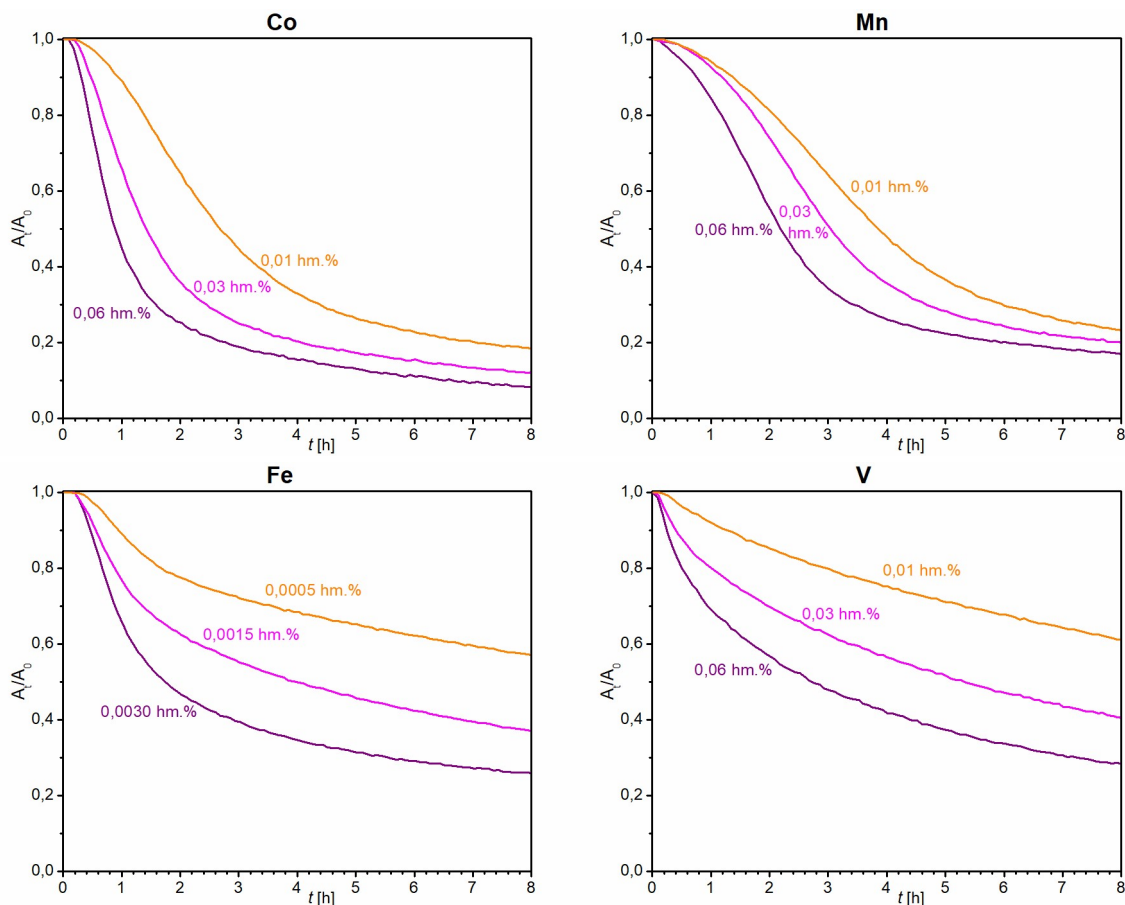
**Obrázek 2.** Uspořádání experimentu při transmisním měření (vlevo) a při měření metodou ATR (vpravo).

Obrázek 3 ukazuje vývoj intenzity valenční vibrace  $\nu_a(\text{cis-C}=\text{C-H})$  v čase pro 30  $\mu\text{m}$ -vrstvy formulací s různou koncentrací kobaltnatého sikativu (**Co**) a pro srovnání i alternativních sikativů **Mn**, **Fe** a **V**. U všech studovaných systémů bylo potvrzeno chování odpovídající reakci pseudo-prvnímu přibližně do 50% konverze. Při vyšších konverzích docházelo k výraznému zpomalení reakce oproti teorii z důvodu tuhnutí systému. Podle předpokladu zde u všech systémů roste rychlost peroxidace se vzrůstající koncentrací sikativu.

Kobaltnatý sikativ **Co** vykazuje, při koncentraci 0,01 hm. % kovu v sušině alkydu, vysokou hodnotu rychlostní konstanty ( $1,05 \text{ h}^{-1}$ ) a zanedbatelnou indukční periodu (0,1 h). Se snižováním koncentrace dochází ke snižování rychlostní konstanty a prodlužování indukční periody. I při koncentraci 0,01 hm. % jsou však kinetické parametry dostačující pro rychlé zaschnutí filmu ( $k = 0,44 \text{ h}^{-1}$ ,  $t_{\text{ind}} = 0,5 \text{ h}$ ). Sikativy na bázi manganu, železa a vanadu vykazují, při koncentraci doporučené výrobcem, výrazně nižší rychlostní konstanty než **Co** (**Mn**, 0,06 hm. %:  $0,57 \text{ h}^{-1}$ ; **Fe**, 0,003 hm. %:  $0,62 \text{ h}^{-1}$ ; **V**, 0,06 hm. %:  $0,59 \text{ h}^{-1}$ ). Poměrně dlouhá indukční perioda byla pozorována pouze u **Mn** (0,9 h). U ostatních sikativů jsou indukční periody zanedbatelné. Pozorované kinetické chování je v souladu s dobami zasychání měřeními mechanickými metodami na filmech o mokré tloušťce 38  $\mu\text{m}$ .

Přestože IR/ATR technika nelze použít pro přímé sledování zasychání vzorku v různých hloubkách pod povrchem jako v případě konfokální Ramanovy spektroskopie nebo NMR spektroskopie s prostorovým rozlišením [135, 172, 179], sledování série vzorků o stejném složení a různé tloušťce umožňuje nepřímé sledování prosychání pojiva, protože spektra jsou získávána z tenké vrstvy na rozhraní vzorek/ATR krystal (obrázek 4). V našem případě byla

použita série vzorků nanesených pravítky o štěrbinách 30, 80, 130 a 180  $\mu\text{m}$ . Tato série měření pak lze použít pro popis prosychání nátěrových filmů o mokré tloušťce 130 a 180  $\mu\text{m}$ .

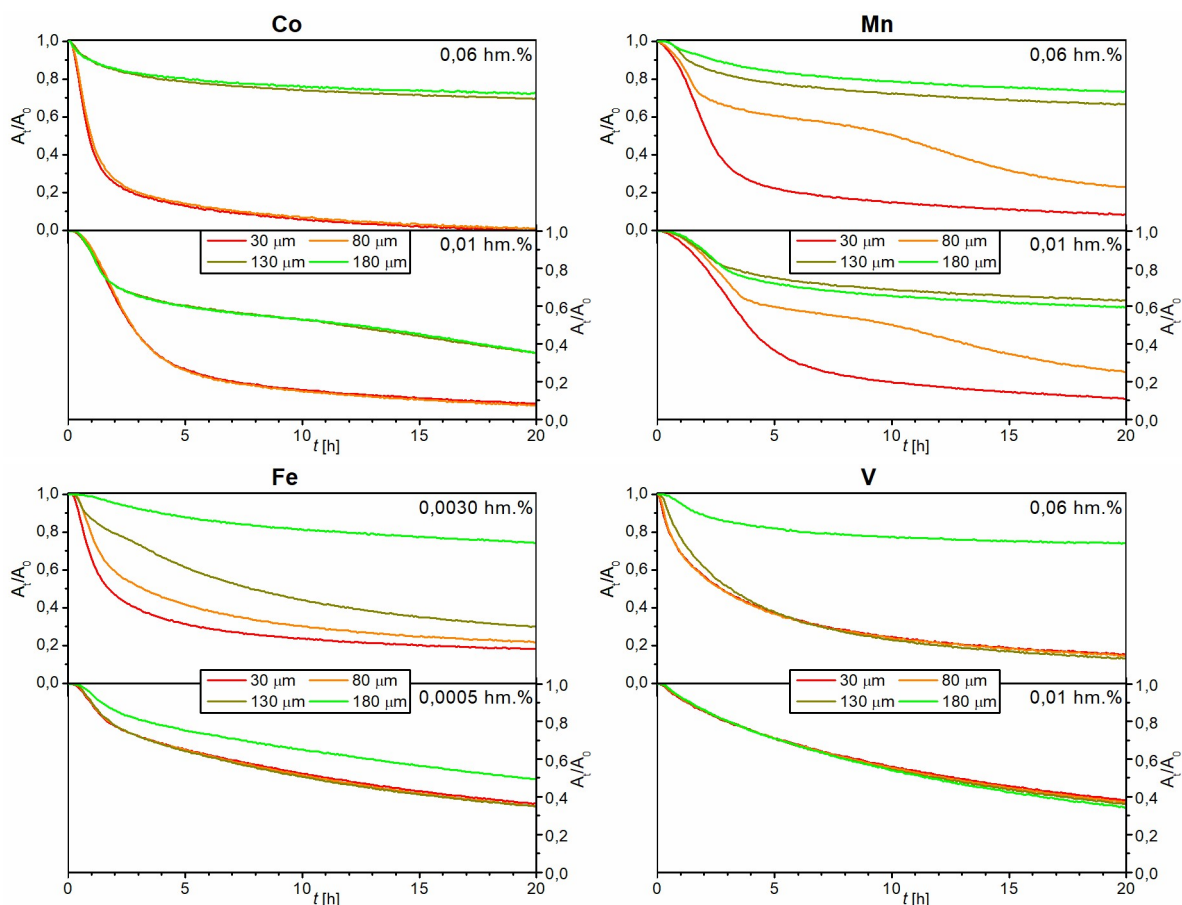


**Obrázek 3.** Závislost intenzity valenční vibrace  $\nu_a(\text{cis-C}=\text{C-H})$  u 30  $\mu\text{m}$ -nátěrů formulací o různé koncentraci studovaných primárních sikařů.

Porovnání infračervených spekter s časovým rozlišením ukazuje, že formulace **Co** zasychají homogenně až do mokré tloušťky nátěru  $\sim 80 \mu\text{m}$ , což je zřejmé ze stejného průběhu křivek uvedených na obrázku 4. U silnějších filmů zůstává na rozhraní vzorek/ATR krystal vysoký podíl nezreagovaných dvojných vazeb v *cis*-konfiguraci, což naznačuje vznik zesílené vrstvy alkydu na povrchu nátěru, která zabraňuje průchodu vzdušného kyslíku do celého objemu nátěru. Podle očekávání je tvorba této špatně propustné vrstvy mnohem pomalejší při nižších koncentracích **Co**, což je doloženo vyššími konverzemi na rozhraní vzorek/ATR krystal u 130 a 180  $\mu\text{m}$ -filmů (srov. **Co** při 0,01 a 0,06 hm. % na obr. 4).

Formulace **Mn** tvoří velmi tenkou polymerní vrstvu na povrchu, jak je zřejmé z průběhu křivek uvedených na obrázku 4. Nátěry o mokré tloušťce 30 and 80  $\mu\text{m}$  mají totiž stejný průběh pouze do  $\sim 30\%$  konverze. Poté se u 80  $\mu\text{m}$ -vrstvy peroxidace na rozhraní vzorek/ATR krystal prakticky zastaví, což je způsobeno omezeným přístupem vzdušného kyslíku. Zajímavé je, že

po určité době dochází ke zrychlení procesu peroxidace, což je možné považovat za důkaz postupného prosychání nátěru od povrchu. V případě 130 and 180  $\mu\text{m}$ -nátěrů dochází k velmi špatnému prosychání, obdobně jako v případě **Co**. K opětovnému zrychlení peroxidace totiž nedochází ani po 20 h.



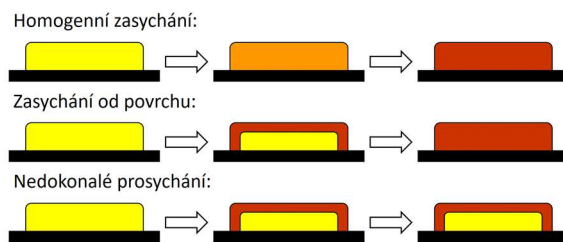
**Obrázek 4.** Závislost intenzity valenční vibrace  $\nu_a(\text{cis-C=C-H})$  u nátěrů různé mokré tloušťky.

Velmi dobré prosychání bylo pozorováno u formulací obsahujících železnatý sikativ (**Fe**). Přestože mechanické testy, uvedené v příloze 2, ukazují na tvorbu polymerního filmu na povrchu nátěru při koncentraci 0,003 hm. % kovu v sušině, tento film je zřejmě dostatečně propustný, aby umožnil difuzi kyslíku až k ATR krystalu i u 130  $\mu\text{m}$ -nátěru. Z křivek uvedených na obrázku 4 je zřejmé, že prosychání 130  $\mu\text{m}$ -nátěru není homogenní. Nedochází však k zastavení peroxidace na rozhraní vzorek/ATR krystal jako v případě **Co** a **Mn**. Snížením koncentrace **Fe** na 0,0005 hm. % kovu pak lze u 130  $\mu\text{m}$ -nátěru dosáhnout homogenního zasychání. Při této koncentraci nátěry dobře prosychají až do mokré tloušťky 180  $\mu\text{m}$ .

Filmy obsahující sikativ na bázi vanadu (**V**) prosychají velmi dobře při koncentracích 0,01–0,06 hm. % kovu. Křivky uvedené na obrázku 4 ukazují, že při koncentraci 0,06 hm. % dochází k homogennímu zasychání u nátěrů s mokrou tloušťkou do 130  $\mu\text{m}$ . Při koncentraci 0,01 hm. %



je sice proces peroxidace velmi pomalý, dochází však k rovnoměrnému prosychání až do mokré tloušťky 180  $\mu\text{m}$ .



**Obrázek 5.** Schématické znázornění filmotvorného procesu.

Uvedené experimenty na čtyřech komerčních sikativech ukazují, že IR/ATR technika lze s výhodou použít pro studium prosychání formulací oxopolymeračně zasychajících pojiv. Pokud budeme uvažovat o nátěrovém filmu dané tloušťky, lze pomocí této metody rozlišit, jestli dochází k „homogennímu prosychání“, „prosychání od povrchu“ nebo zda k dokonalému proschnutí nedochází (obrázek 5). Jako příklady formulací, u kterých dochází k homogennímu zasychání, lze uvést 130  $\mu\text{m}$ -nátěry formulace s obsahem sikativu **V** o koncentracích 0,01–0,06 hm. % kovu. Zasychání od povrchu bylo pozorováno například u 130  $\mu\text{m}$ -nátěru formulace obsahující **Fe** (0,0015 hm. % kovu). Posledním příkladem jsou 130  $\mu\text{m}$ -nátěry formulací **Co** a **Mn** (0,01–0,06 hm. % kovu), u kterých během 20 h nedošlo k rovnoměrnému proschnutí.

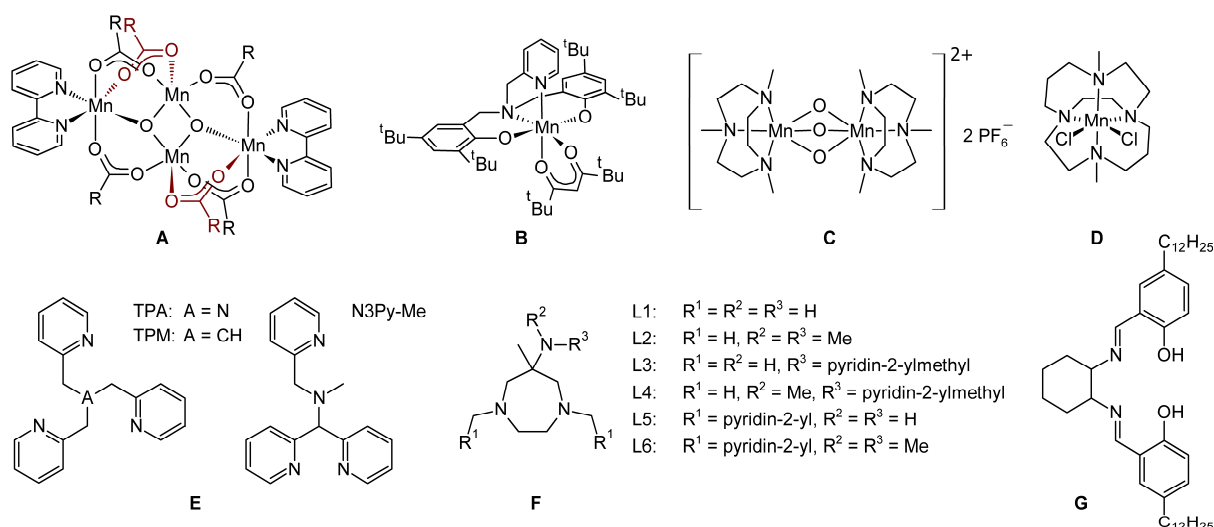
## 3.2 Sikativy na bázi manganu

### 3.2.1 Současný stav

*viz. Příloha 1*

Karboxyláty manganaté se používají jako primární sikativy již mnoho let. Vykazují však poměrně nízkou účinnost. V praxi se proto používají ve vysokých koncentracích nebo v kombinaci s výše uvedenými kobaltnatými sikativy. U manganatých sikativů dochází ke snížení aktivity v prostředí s vysokou vzdušnou vlhkostí. Další nevýhodou manganatých sikativů je jejich hnědé zbarvení, které omezuje jejich použití prakticky pouze na tmavé emaily [180]. Výrazného zvýšení účinnosti manganatých sikativů lze dosáhnout přidávkem *N,N*-chelatujících ligandů, které tvoří *in situ* stabilní komplexy [181–183]. Podrobné studium koordinačních vlastností manganu potvrdilo vznik dvoujaderného  $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$  komplexu (schéma 18, struktura A), který je zodpovědný zvýšenou aktivitu formulací s obsahem 2,2'-bipyridinu [159, 175].

Dalším sikativem na bázi manganu, který byl intenzivně studován, je acetylacetonát manganitý  $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ . Tento sikativ sice vykazuje sikativační účinky srovnatelné se karboxyláty kobaltnatými, jeho použití v praxi je však omezeno jeho nízkou rozpustností v organických rozpouštědlech [200]. Testy na modelových systémech naznačují, že rychlost autooxidace je možné i v tomto případě zvýšit přidávkem *N,N*-chelatujících ligandů, která se vysvětluje snazší redukcí  $\text{Mn}^{\text{III}}$  na  $\text{Mn}^{\text{II}}$  poskytující stabilní komplexy typu  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{N,NL})]$  [128, 129, 184–186]. Následné studie provedené na alkydových pojivech však pozitivní efekt chelatujících ligandů na  $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$  nepotvrdily [180].



**Schéma 18.** Struktura komplexů s chelatujícími ligandy: A) komplex izolovaný ze směsi 2-ethylhexanoátu manganatého a 2,2'-bipyridinu [175], B) manganitý komplex s tetradentátním ligandem [187], C) dvoujaderný manganičitý komplex s  $\text{Me}_3\text{TACN}$  ligandy [189], D) manganatý komplex s Bcyclam ligandem [199], E) polydentátní ligandy uváděné v patentové literatuře [195], F) polydentátní ligandy odvozené od 1,4-diazacyklononanu [196], (F) Schiffova báze uvedená v patentové literatuře [197].

Experimentální studie na modelových systémech popisují sikativační aktivitu manganitých sloučenin s tetradentátními *N,N,O,O*-chelatujícími ligandy. Vysokou aktivitu vykazoval derivát s *terc.* butylovými substituenty (schéma 18, struktura B), který vykazoval velmi dobrou rozpustnost v organických rozpouštědlech [187, 188].

Mezi nejúčinnější sikativy na bázi manganu patří dvoujaderný manganičitý komplex 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyklononanu ( $\text{Me}_3\text{TACN}$ ; schéma 18, struktura C), který byl původně navržen jako katalyzátor zvyšující bělicí účinky peroxidů při nízkých teplotách [189, 190]. Prvotní experimenty na emulzích ethyl linoleátu, použité jako modelový systém pro vodou ředitelné formulace, prokázaly mnohem vyšší aktivitu než v případě karboxylátů manganatých. Katalytickou aktivitu komplexu lze dále zvýšit použitím polyaminu (např. 1,1,4,7,10,10-hexamethyltriethylenetetraminu) [191, 192]. Toto aditivum zlepšuje fázový přechod

kationového katalyzátoru do organické fáze, kde probíhá vlastní autooxidace. Následující práce na rozpouštědlových a vodou ředitelných formulacích potvrdili vysokou aktivitu při srovnatelných koncentracích s karboxyláty kobaltnatými a přijatelné zbarvení alkydových filmů [179]. Modifikované sloučeniny manganu nesoucí Me<sub>3</sub>TACN ligand jsou v současné době komerčně dostupné a fungují při výrazně nižší koncentraci než kobaltnaté sikařiny [143].

V patentové literatuře se v posledním desetiletí objevilo několik sikařivačních systémů založených na sloučeninách manganu s Me<sub>3</sub>TACN. Aktivitu tohoto komplexu lze zvýšit záměnou jednoho či více kyslíkových můstků karboxyláty [192]. Dále bylo popsáno, že katalyticky aktivní částice může být připravena *in situ* reakcí karboxylátů manganatých s Me<sub>3</sub>TACN nebo s můstkovým analogem 1,2-bis(4,7-dimethyl-1,4,7-triazacyklononan-1-yl)ethanem (Me<sub>4</sub>DTNE) bez následné izolace [201]. Tento postup umožňuje optimalizovat vlastnosti sikařivačního systému změnou molárního poměru výchozích látek. Přebytek manganaté soli zvyšuje relativní tvrdost zaschlých alkydových filmů, zatímco přebytek makrocyclického ligandu snižuje intenzitu zbarvení filmů díky nižší koncentraci kovu ve filmu [193, 194]. Reakce karboxylátů manganatých s polydentátními ligandy bez následné izolace byla použita i pro přípravu dalších vysoce aktivních sikařivačních systémů jako jsou komplexy tris(pyridin-2-yl)aminu (TPA), tris(pyridin-2-yl)methanu (TPM), *N*-methyl-1,1-di(pyridin-2-yl)-*N*-(pyridin-2-ylmethyl)methanaminu (N3Py-Me) [195], substituovaných 1,4,6-trimethyl-1,4-diazacyklononan-6-aminů [196] a Schiffovy báze (schéma 18, struktury E–G) [197]. Vysoká aktivita byla popsána i u manganatého komplexu 4,11-dimethyl-1,4,8,11-tetraazabicyklo[6.6.2]hexadekanu (Bcyclam; schéma 18, struktura D) [198].

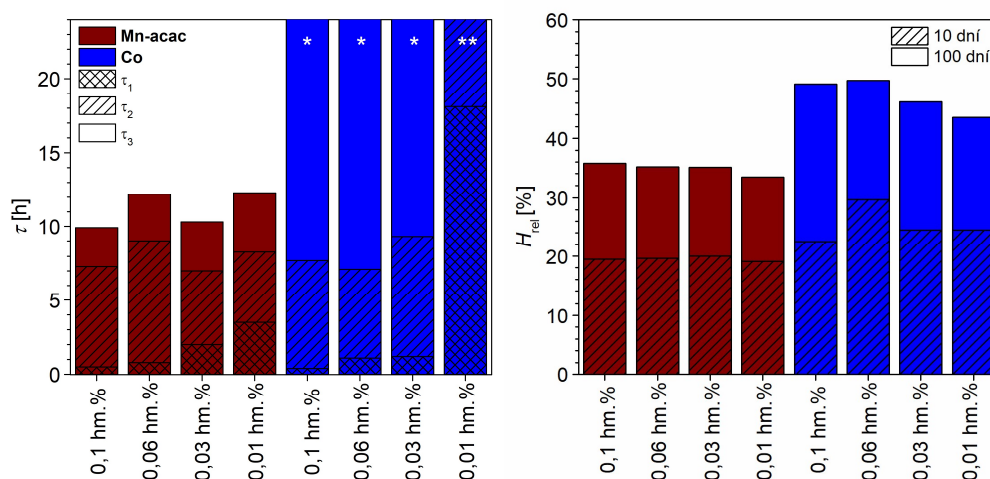
### 3.2.2 Sikařivační aktivita acetylacetonátu manganitého

*viz. Příloha 3*

Acetylacetonát manganitý (**Mn-acac**) je tmavě hnědá krystalická látka nerozpustná v organických rozpouštědlech běžně používaných v průmyslu nátěrových hmot. Pro testy sikařivační aktivity byl proto použit roztok v dimethylsulfoxidu, který patří mezi netoxická rozpouštědla s nízkou těkavostí [202].

Prvotní testy sikařivační aktivity tohoto systému byly provedeny na rozpouštědlových alkydových pryskyřicích. Jako příklad jsou zde uvedeny výsledky pro alkydovou pryskyřici střední olejové délky CHS-Alkyd S 471 X 60 (Spolchemie, a.s.). Doby zasychání formulací byly stanoveny metodou dle Becka a Kollera v souladu s normou ASTM D5895-03 [215] při koncentracích 0,01–0,1 hm. % manganu v sušině pojiva. Doba aktivní lepivosti ( $\tau_1$ ) se u

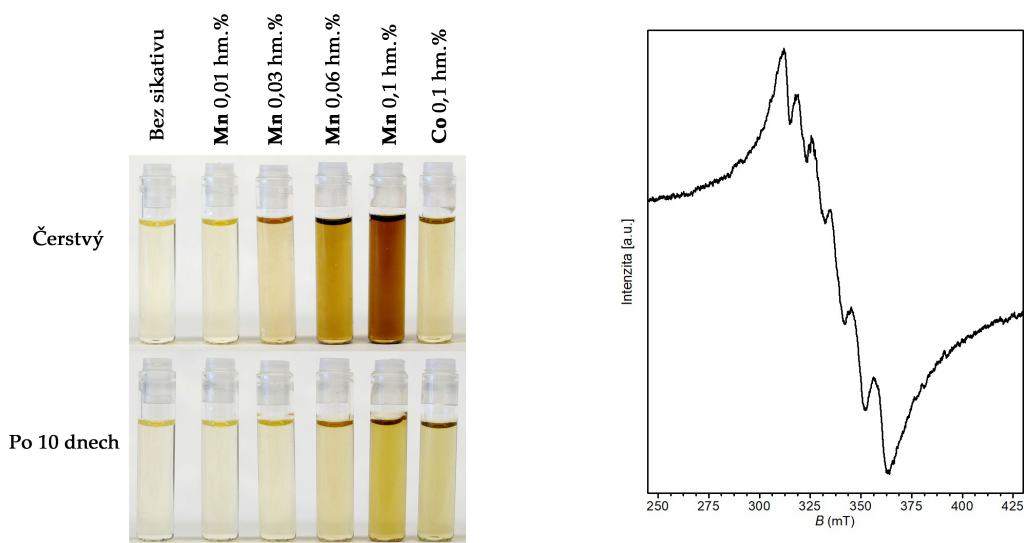
formulací obsahujících **Mn-acac** výrazně prodlužuje se snižující se koncentrací, zatímco doba vytvrzení povrchu ( $\tau_2$ ) a celková doba zasychání ( $\tau_3$ ) se v tomto rozmezí koncentrací příliš nemění, což je zřejmě způsobeno rychlým prosycháním nátěrů s nižším obsahem sikativu. Sikativační roztok **Mn-acac** vykazuje vysokou aktivitu i koncentraci 0,01 hm. % kovu v sušině, kde je komerční 2-ethylhexanoát kobaltnatý (**Co**) téměř neaktivní (obrázek 6). Další výhodou tohoto sikativačního systému je rychlejší prosychání zkušebních nátěrů. Měření doby zasychání totiž ukazují, že nátěry s obsahem **Co** o mokré tloušťce 76  $\mu\text{m}$  nejsou zcela proschlé během 24 hodin. Relativní tvrdost zkušebních nátěrů o mokré tloušťce 150  $\mu\text{m}$  byla určena metodou dle Persoze [216]. U filmů s obsahem **Mn** se hodnoty získané deset dní po aplikaci pohybují okolo 20 % vůči skleněnému standardu. Za stejných podmínek poskytuje kobaltnatý sikativ filmy o relativní tvrdosti okolo 25 %. Relativní tvrdost, měřená sto dní po aplikaci, se u nátěrů s obsahem **Mn-acac** pohybuje okolo 35%. Vyšší hodnoty pozorované v případě nátěrů s obsahem **Co** (44–49%) jsou zřejmě způsobeny vyšší hustotou zesítnění v důsledku vyšší dlouhodobé stability katalyticky aktivní částice. Zde je však nutné poznamenat, že příliš vysoká dlouhodobá stabilita aktivní částice může vést ke křehnutí nebo k předčasnému stárnutí filmu, poněvadž degradační procesy, probíhající na alkydových filmech, jsou rovněž založeny na autooxidačních reakcích a mohou být tedy urychleny primárními sikativy [146].



**Obrázek 6.** Doby zasychání (vlevo) a relativní tvrdost (vpravo) nátěrových filmů CHS-Alkyd S 471 X 60 s obsahem **Mn-acac**. \*  $\tau_3 > 24\text{h}$ . \*\*  $\tau_2 > 24\text{h}$ .

Tmavé zbarvení sikativů na bázi manganu často znemožňuje jejich použití v bezbarvých lácích a ve světle pigmentovaných emailech [180]. Přestože čerstvě připravené formulace **Mn-acac** jsou hnědě zbarvené, během jejich skladování v uzavřených nádobách dochází k jejich odbarvení (obrázek 7). Tato barevná změna je zapříčiněna redukcí  $\text{Mn}^{\text{III}}$  na  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , což bylo potvrzeno elektronovou paramagnetickou rezonancí (EPR). Spektra vzorků měřených po

desetidenním skladování vykazují typickou hyperjemnou strukturu způsobenou interakcí nepárového elektronu s jádrem  $^{55}\text{Mn}$  ( $I = 5/2$ ), jehož přirozené zastoupení je 100% (obrázek 7).



**Obrázek 7.** Zabarvení formulací CHS-Alkyd S 471 X 60 s různým obsahem **Mn-acac** (vlevo); EPR spektrum formulace s obsahem manganu 0,1 hm. % (vpravo) měřené po desetidenním skladování ( $\nu = 9,4274$  GHz,  $|A_{\text{iso}}| = 93,4 \times 10^{-4}$  T,  $g_{\text{iso}} = 1,9985$ ).

**Tabulka 2.** Zabarvení nátěrových filmů alkydové pryskyřice CHS-Alkyd S 471 X 60 s obsahem **Mn-acac** a **Co**.<sup>a</sup>

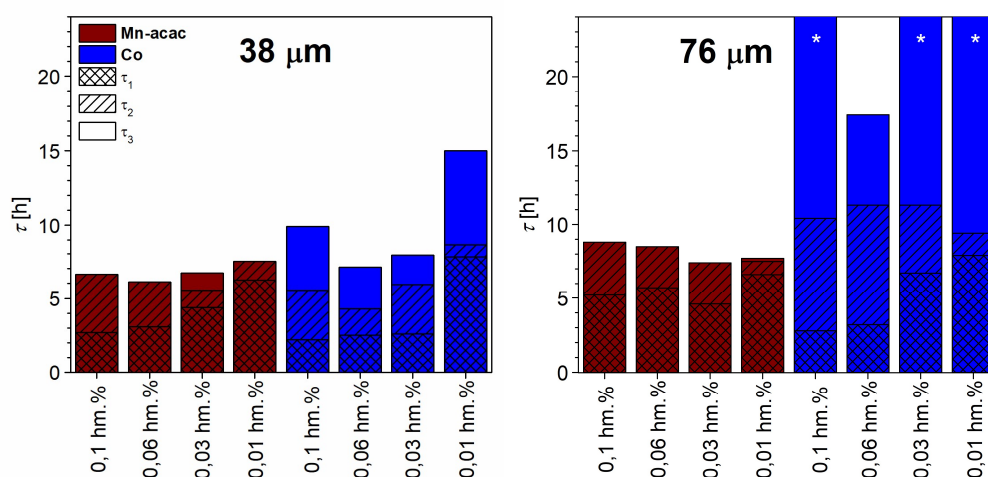
Sikativ	Koncentrace	L*	a*	b*
<b>Mn-acac</b>	0,1 hm. %	99,4	-0,10	0,95
<b>Mn-acac</b>	0,06 hm. %	99,6	-0,07	0,47
<b>Mn-acac</b>	0,03 hm. %	99,6	-0,07	0,33
<b>Mn-acac</b>	0,01 hm. %	99,9	-0,06	0,16
<b>Co</b>	0,1 hm. %	99,7	-0,17	0,50
<b>Co</b>	0,06 hm. %	99,7	-0,15	0,42
<b>Co</b>	0,03 hm. %	99,4	-0,10	0,26
<b>Co</b>	0,01 hm. %	99,6	-0,06	0,14

<sup>a</sup> Měřeno na transparentních nátěrech o mokré tloušťce 120  $\mu\text{m}$  transmisí metodou 3 dny po natření na transparentní substrát. Zabarvení je vyjádřeno v barevném prostoru CIELAB.

Zabarvení transparentních filmů s obsahem **Mn-acac** a **Co** bylo stanoveno pomocí spektroskopie ve viditelné oblasti na formulacích alkydové pryskyřice CHS-Alkyd S 471 X 60. Měření byla provedena na zkušebních nátěrech o mokré tloušťce 120  $\mu\text{m}$  tři dny po aplikaci na skleněný substrát. Výrazné zažloutnutí nátěru bylo pozorováno pouze u filmu s vysokým obsahem **Mn-acac** (0,1 hm. %). Při koncentracích 0,03 a 0,06 hm. % kovu v sušině jsou u **Mn-acac** hodnoty parametru  $b^*$ , který vyjadřuje míru zažloutnutí filmu, přijatelné pro běžné aplikace (tabulka 2). Blíží se totiž hodnotám pro **Co** při koncentracích doporučovaných výrobcem (0,06–0,1 hm. %). Při koncentraci 0,01 hm. % kovu v sušině je již vliv sikativu na

zabarvení filmu zanedbatelný. Pozorované zažloutnutí je zde způsobeno prakticky pouze vlastním pojivem. Zde je nutné zdůraznit, že ani **Co** zde nekompensuje zažloutnutí pojiva, jak by se dalo předpokládat na základě jeho fialového zbarvení. Při zasychání filmu zřejmě dochází ke změnám v koordinační sféře kobaltu, které jsou spojeny s výraznou změnou barevnosti.

Velmi dobrá sikativační aktivita **Mn-acac** v rozpouštědlových alkydových pryskyřicích nás přivedla k otestování tohoto sikativačního systému ve vysokosuškových formulacích, které jsou v současné době preferovány z důvodu nízkého obsahu těkavých organických látek. Jsou však mnohem citlivější na správnou volbu primárního sikativu a jeho dávkování. Filmotvorný proces je zde založen především na chemickém zasychání, protože odpařování rozpouštědel zde hraje pouze zanedbatelnou roli [4].



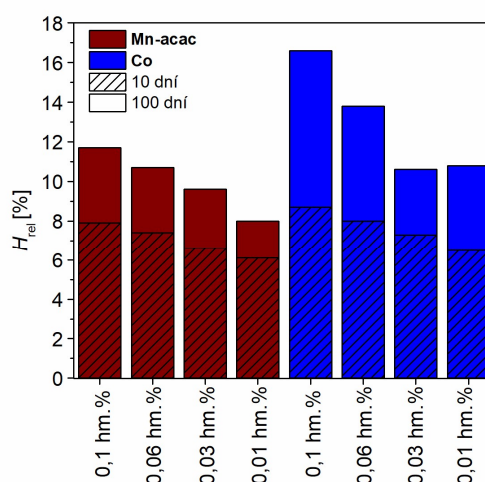
**Obrázek 8.** Zasychání filmů alkydové pryskyřice Nebores FP 07-90 D o mokré tloušťce 38  $\mu\text{m}$  (vlevo) a 76  $\mu\text{m}$  (vpravo). \*  $\tau_3 > 24\text{h}$ .

Jako příklad jsou zde uvedeny výsledky pro pojivo Nebores FP 07-90 D dodávané firmou Satic-Alcan Česko, s.r.o. Doby zasychání byly stanoveny na filmech o mokré tloušťkách 38 a 76  $\mu\text{m}$ , což nám umožnilo určit vliv sikativu na prosychání nátěrových filmů. Vysokosušivá pojiva obvykle špatně prosychají. Chemické zasychání totiž musí probíhat mnohem rychleji než u rozpouštědlových pojiv, aby bylo dosaženo srovnatelných dob zasychání. Rychlé zaschnutí povrchu pak může vést k výraznému omezení difuze kyslíku do nátěrového filmu a k jeho nedokonalému proschnutí [16].

Pojivo Nebores FP 07-90 D s obsahem **Mn-acac** zasychá velmi dobře v koncentračním rozmezí 0,01 až 0,1 hm. %, jak je zřejmé z celkové doby zasychání ( $\tau_3$ ) nátěrových filmů o mokré tloušťce 76  $\mu\text{m}$  (obrázek 8). Optimální dávkování se pohybuje okolo 0,03 hm. % kovu v sušině. Při vyšších koncentracích lze pozorovat pouze nepatrné předávkování, které se projevuje prodloužením doby  $\tau_3$ . V celé koncentrační řadě prosychají filmy téměř homogenně,

jak je zřejmé ze srovnání s hodnotami získanými pro filmy o mokré tloušťce 38  $\mu\text{m}$  (obrázek 8). Sikativ na bázi kobaltu (**Co**) vykazuje optimální aktivitu při koncentraci 0,06 hm. % kovu v sušině, při které film o tloušťce 76  $\mu\text{m}$  zaschl za 14,4 h. Při vyšších ani při nižších koncentracích filmy neproschly během 24 h. Zkoušky provedené, za stejných podmínek, na filmech o tloušťce 38  $\mu\text{m}$  poskytují mnohem kratší celkové doby zasychání, což potvrzuje, že formulace sikativované komerčním kobaltnatým sikativem (**Co**) nezasychají homogenně jako v případě **Mn-acac**, ale postupně od povrchu. Prosychání filmu je totiž u 76  $\mu\text{m}$ -filmů výrazně ovlivněno pomalou difuzí kyslíku do náteru.

Relativní tvrdost nátěrů zkušebních nátěrů vysokosušivého pojiva Nebores FP 07-90 D je podle očekávání mnohem nižší než v případě rozpouštědlových alkydových pryskyřic, což je způsobeno nižším polymeračním stupněm čerstvé pryskyřice. Filmy s obsahem **Mn-acac** jsou dostatečně vytvrzené již po deseti dnech od aplikace na skleněný substrát. Hodnoty relativní tvrdosti jsou zde srovnatelné s filmy s obsahem **Co** o stejné koncentraci (obrázek 9). V obou případech proces vytvrzování dále pokračuje. Výsledná tvrdost nátěrů je však výrazně vyšší u zkušebních filmů s obsahem **Co**, což potvrzuje jeho silnější dlouhodobý účinek na alkydové pryskyřice.



**Obrázek 9.** Relativní tvrdost nátěrových filmů Nebores FP 07-90 D s obsahem **Mn-acac**.

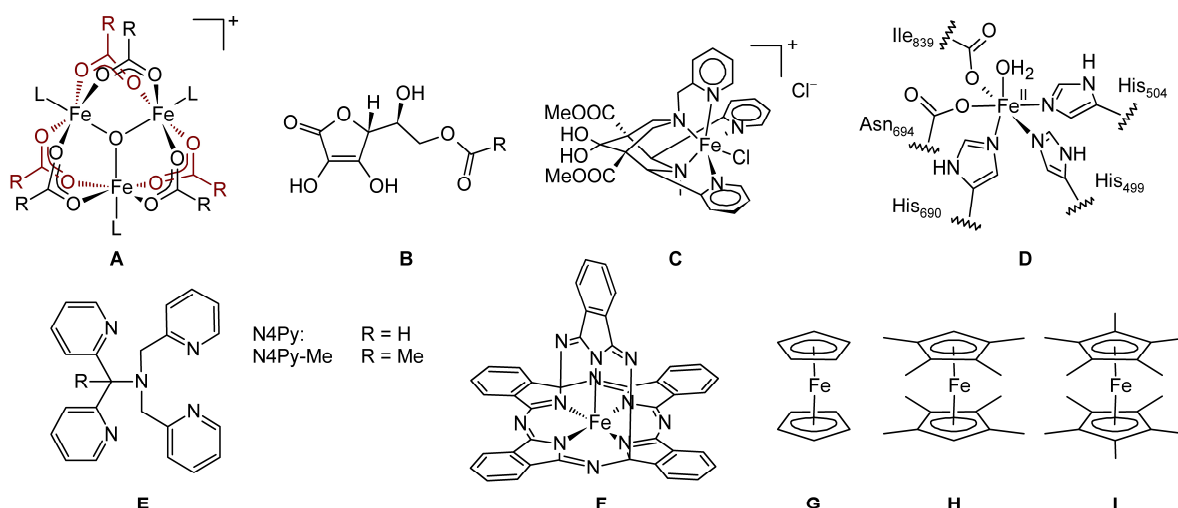
Závěrem lze říci, že sikativační systém založený na roztoku **Mn-acac** v dimethylsulfoxidu funguje jako sikativ pro rozpouštědlové a vysokosušivové alkydové nátěrové hmoty. Hlavními výhodami tohoto systému jsou vysoká aktivita i při koncentracích nižších než se běžně používají u komerčního 2-ethylhexanoátu kobaltnatého (**Co**) a rovnoměrnější prosychání nátěrových filmů.

### 3.3 Sikativy na bázi železa

#### 3.3.1 Současný stav

viz. Příloha 1

Sikativy na bázi železa se v současné době intenzivně studují z důvodu nízké toxicity sloučenin železa. Karboxyláty železité vykazují za běžných podmínek výrazně nižší aktivitu než výše uvedené karboxyláty manganaté a kobaltnaté. V praxi se používají pouze ve vypalovacích nátěrových hmotách. 2-ehylhexanoát železitý tvoří trojjaderné klastry s karboxylátovými můstky a téměř symetrickou strukturou, v jejímž středu se nachází kyslíkový můstek, který spojuje tři atomy železa. Důvodem jeho nízké sikativační aktivity je zřejmě ireverzibilní charakter redoxního systému  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ , který neumožňuje štěpení hydroperoxidu podle Haber-Weissova mechanismu [130, 159].



**Schéma 19.** Molekulová struktura A) karboxylátu železitého (L = koordinované rozpouštědlo) [130], B) askorbyl karboxylátu, C)  $[\text{Fe}(\text{bispi})\text{Cl}]\text{Cl}$  [215]. D) Aktivní centrum lipoxygenázy [99]. E) Ligandy použité pro přípravu sikativačních systémů [198]. Struktura F) ftalokyaninového komplexu [213], G) ferrocenu, H) oktamethylferrocenu, I) dekamethylferrocenu [216].

Výrazného zvýšení aktivity bylo dosaženo po přidavku lipofilních askorbyl esterů mastných kyselin (schéma 19, struktura B), který v systému funguje jako slabé redukční činidlo a umožňuje tak přechod  $\text{Fe}^{\text{III}}$  na  $\text{Fe}^{\text{II}}$  [205–207]. Přestože dosud nebyla zcela objasněna struktura redukované částice, elektrochemická data naznačují, že dochází k redukci pouze jednoho atomu železa v klastru [130]. Oxidovaný askorbyl ester se přitom pravděpodobně koordinuje k aktivnímu centru. Použitelnost tohoto katalytického systému byla dokumentována na rozpouštědlových formulacích, které zahrnovaly pigmentovanou nátěrovou hmotu obsahující všechna potřebná aditiva. Zde je nutné poznamenat, že jednoduchý systém síran



železnatý/kyselina askorbová není vhodný ani pro vodou ředitelné formulace kvůli omezené rozpustnosti v organické fázi [175]. Dále by mělo být zdůrazněno, že použití vysokých koncentrací kyseliny askorbové a jejich derivátů není příliš vhodné, protože by mohlo způsobovat inhibici autooxidace díky svým antioxidačním vlastnostem.

V současné době je vysoká pozornost věnována železnatému komplexu s bispidinovým ligandem  $[\text{Fe}(\text{bispi})\text{Cl}]\text{Cl}$  (schéma 19, struktura C) [198, 208]. Tento rigidní pentadentátní ligand totiž vytváří specifické koordinační okolí atomu železa, které připomíná aktivní centrum lipoxygenáz (schéma 19, struktura D), což jsou enzymy schopné oxidovat lipidy na hydroperoxy [99]. Sloučeniny na bázi bispidinových komplexů železa byly původně vyvinuty jako katalyzátory usnadňující bělení textilií [190]. Pozdější studie pak odhalily vysokou aktivitu v rozpouštědlových, vodou ředitelných i vysokosušinných formulacích alkydových pryskyřic při koncentracích o dva řády nižších než je běžné u karboxylátů kobaltnatých [16, 143, 208–210].

V patentové literatuře jsou popsány i další sikativační systémy založené na komplexech železa, které využívají strukturní podobnost s metalloenzymy. Jedná se o sloučeniny s pentadentátními ligandy N4Py a N4Py-Me (schéma 19, struktura E) [198]. Vysoká katalytická aktivita byla pozorována i u komplexů připravených *in situ* reakcí karboxylátů železa s ligandy TPA a N3Py-Me (schéma 18, struktura E) [195], nebo s ligandy odvozenými od 1,4,6-trimethyl-1,4-diazacyklononan-6-aminu (ligandy L4–L6 na schématu 18, struktura F) [196].

Katalytická aktivita vůči autooxidaci byla pozorována i u ftalocyaninového komplexu s poměrně neobvyklou klecovou strukturou (schéma 19, struktura F). Přestože účinky tohoto komplexu jsou známé již několik desetiletí [211, 212], jeho molekulová struktura byla objasněna teprve nedávno [213, 214].

V odborné literatuře se objevuje několik studií, které se zabývají sikativačními vlastnostmi ferrocenu a jeho derivátů (schéma 19, struktura G). Prvotní studie na ethyl linoleátu, který byl použit jako modelový systém alkydové nátěrové hmoty, uvádí velmi dobré kinetické parametry především pro oktamethyl a dekamethyl substituované deriváty (schéma 19, struktury H a I) [216]. Přestože následné studie na komerčním alkydovém pojivu uvádějí pro nesubstituovaný ferrocen spíše inhibiční vlastnosti [177], umožňuje ferrocen a některé jeho deriváty částečné nahrazení sikativů na bázi kobaltu [177, 217].

### 3.3.2 Sikativy na bázi acyl-substituovaných ferrocenů

*Přílohy 4 až 6*

Ferrocen je termodynamicky stabilní a chemicky inertní sloučenina, která poskytuje stabilní reverzibilní jednoelektronový redoxní systém  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^{\text{II}}]/[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^{\text{III}}]^+$ , který se mimo jiné využívá v elektrochemii jako standard [218]. Na rozdíl od karboxylátů kobaltnatých by sikativační aktivita ferrocenu neměla souviset s koordinací hydroperoxidů. Mělo by se tedy jednat o čistě redoxně aktivní katalyzátor indukující rozklad hydroperoxidů podle Haber-Weissova mechanismu. Elektronové vlastnosti ferrocenu lze snadno ovlivnit substitucí na cyklopentadienylových kruzích, což by mělo mít výrazný vliv na jejich katalytickou aktivitu. Z tohoto důvodu byla v rámci této studie studována série acyl-substituovaných ferrocenů uvedená na schématu 20.

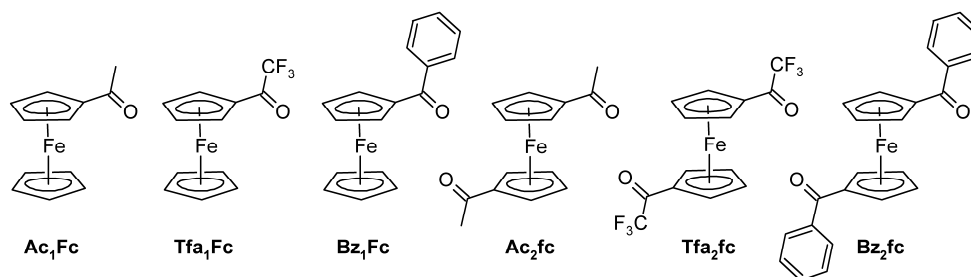
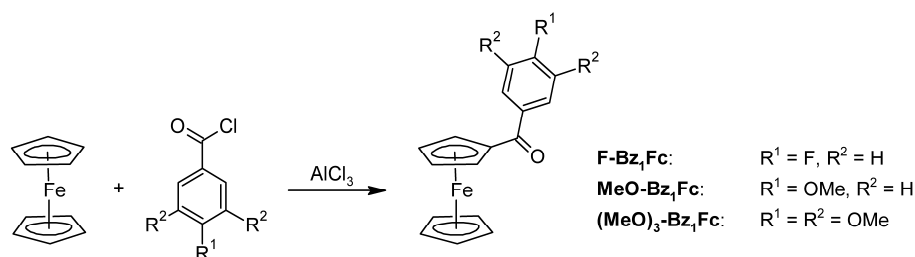


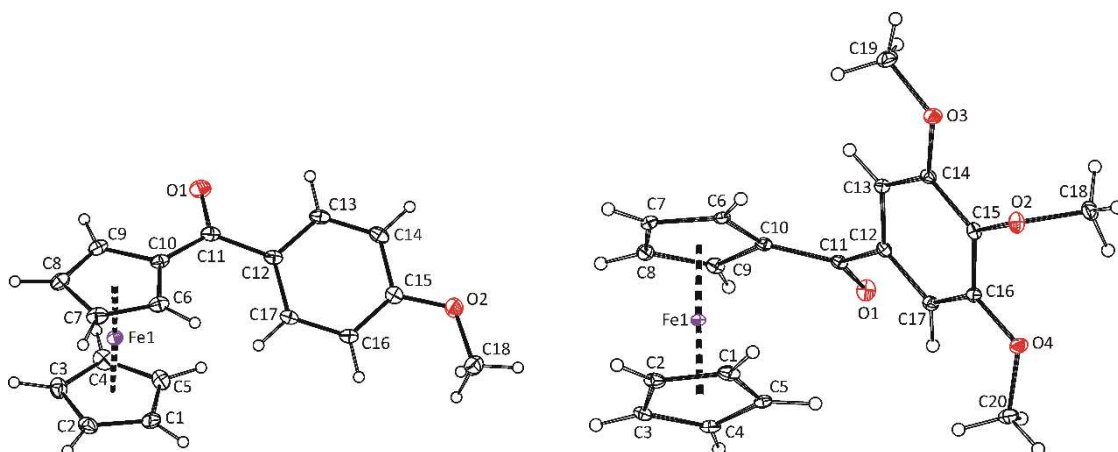
Schéma 20. Molekulová struktura acyl-substituovaných ferrocenů.

Sikativační aktivita derivátů ferrocenu byla stanovena na rozpouštědlovém alkydu střední olejové délky modifikovaném mastnými kyselinami talového oleje (Balkyd T49 WX 55; Barvy a laky Hostivař, a.s.). Monosubstituované deriváty vykazují při koncentraci 0,1 hm. % kovu v sušině výrazně kratší celkové doby zasychání (**Ac<sub>1</sub>Fc**: 2,6 h; **Tfa<sub>1</sub>Fc**: 6,5h; **Bz<sub>1</sub>Fc**: 2,4 h) než komerční 2-ethylhexanoát kobaltnatý (8,6 h). U disubstituovaných derivátů byly pozorovány mnohem delší doby zasychání (10,8–20,2 h). Nicméně i v tomto případě dochází k výraznému zlepšení oproti nesubstituovanému ferrocenu (79,9 h) nebo alkydu bez přídavku sikativu (82,0 h). Ve směsi s kobaltnatým sikativem umožňují acyl-substituované ferroceny dosáhnout výrazného snížení koncentrace kovu v sušině. Například při použití směsi **Bz<sub>1</sub>Fc** s 2-ethylhexanoátem kobaltnatým (**Co**) zasychá alkydový film během 0,9 h při celkové koncentraci 0,05 hm. % kovu v sušině (Fe : Co = 1 : 1).



**Schéma 21.** Příprava substituovaných benzoylferrocenů.

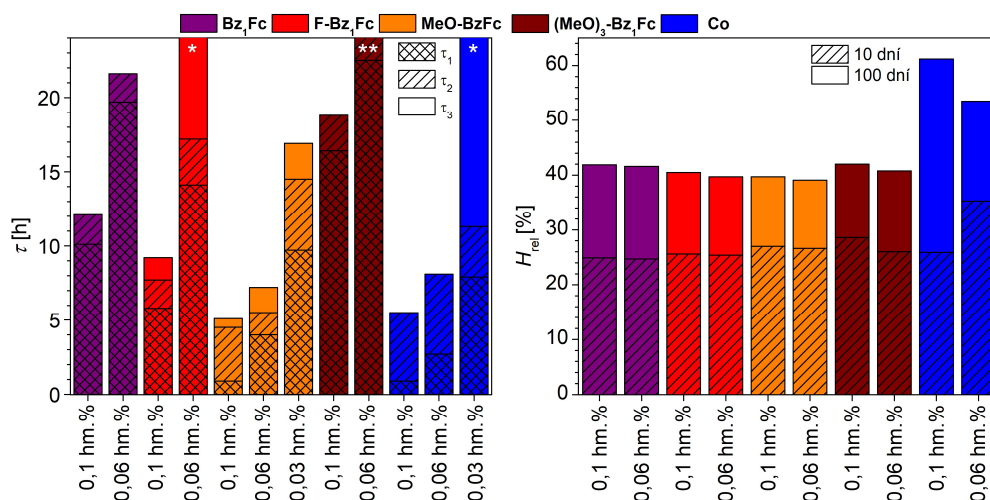
Pro podrobné studium byl vybrán vysoce účinný **Bz<sub>1</sub>Fc** a jeho deriváty substituované na benzenovém jádře **F-Bz<sub>1</sub>Fc**, **MeO-Bz<sub>1</sub>Fc** a **(MeO)<sub>3</sub>-Bz<sub>1</sub>Fc**. Tyto deriváty byly připraveny Friedel-Craftsovou acylací ferrocenu (schéma 21) a přečištěny sloupcovou chromatografií. Získané produkty byly rekrystalovány a charakterizovány analytickými metodami a rentgenovou difrakční analýzou. Komplexy mají typickou sendvičovou strukturu se dvěma paralelními cyklopentadienylovými kruhy  $\eta^5$ -vázanými k centrálnímu kovu. Jako příklad jsou zde uvedeny struktury sloučenin **MeO-Bz<sub>1</sub>Fc** a **(MeO)<sub>3</sub>-Bz<sub>1</sub>Fc** (obrázek 10).



**Obrázek 10.** Rentgenové struktury sloučenin **MeO-Bz<sub>1</sub>Fc** (vlevo) a **(MeO)<sub>3</sub>-Bz<sub>1</sub>Fc** (vpravo).

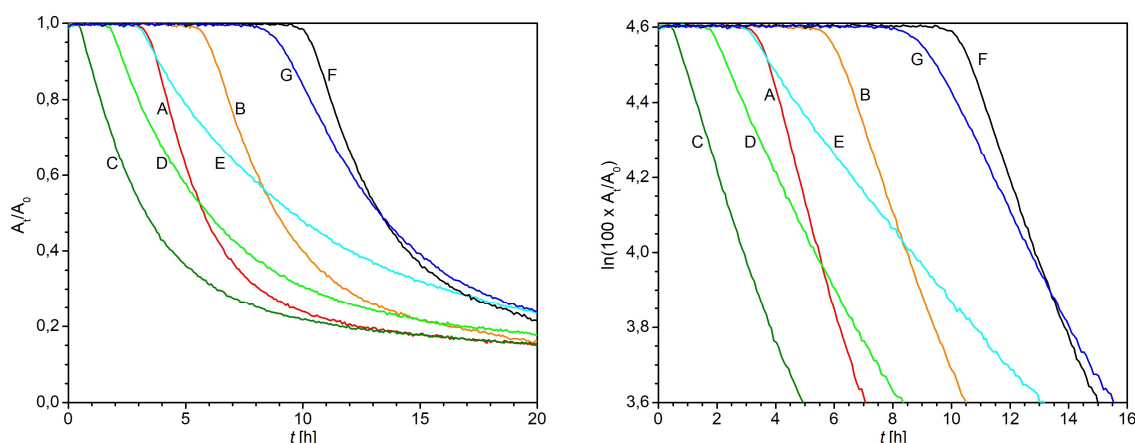
Testy sikativační aktivity byly provedeny na alkydové pryskyřice střední olejové délky modifikované sójovým olejem CHS-Alkyd S 471 X 60, která zasychá mnohem pomaleji než výše uvedený alkyd (Balkyd T49 WX 55). Z výsledků měření doby zasychání, provedené podle normy ASTM D5895-03 [203] je zřejmé, že i drobné modifikace na benzenovém jádře mohou vést k neobvykle výrazným změnám v sikativační aktivitě benzoylferrocenu. Z porovnání dob zasychání, uvedených na obrázku 11, vyplývá, že aktivita komplexů roste v řadě: **(MeO)<sub>3</sub>-Bz<sub>1</sub>Fc** < **Bz<sub>1</sub>Fc** < **F-Bz<sub>1</sub>Fc** < **MeO-Bz<sub>1</sub>Fc**. Zajímavé je, že tyto rozdíly zřejmě přímo nesouvisí s redox potenciálem páru Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup>. Elektrochemická data, získaná pomocí cyklické voltametrie, totiž ukazují, že tento reverzibilní jednoelektronový proces prakticky není ovlivněn substitucí na benzenovém jádře. Vliv koordinace hydroperoxidu je rovněž velmi nepravděpodobný,

protože ferrocen i jeho deriváty jsou známé jako koordinačně i elektronicky nasycené sloučeniny, které za běžných podmínek nepodléhají substitučním reakcím.



**Obrázek 11.** Doby zasychání (vlevo) a relativní tvrdost (vpravo) nátěrových filmů CHS-Alkyd S 471 X 60 s obsahem ferrocenů. \*  $\tau_3 > 24h$ . \*\*  $\tau_2 > 24h$ .

Rychlé zasychání alkydové pryskyřice bylo pozorováno především u derivátu **MeO-Bz<sub>1</sub>Fc**. Tento sikativ vykazuje, při koncentraci 0,1 hm. % kovu v sušině alkydu, srovnatelné hodnoty dob zasychání  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  a  $\tau_3$  jako komerční sikativ **Co**. Relativní tvrdost nátěrových filmů, měřená metodou dle Persoze [204] sto dní po aplikaci, roste s rostoucí koncentrací sikativu. Při koncentraci 0,1 hm. % kovu v sušině dosahují nátěry s obsahem **Bz<sub>1</sub>Fc** a jeho derivátů hodnot v rozmezí 39,7–42,0 % (obrázek 11).



**Obrázek 12.** Průběh intenzity  $\nu_3(cis-C=C-H)$  pro filmy s obsahem ferrocenů v lineární (vlevo) a logaritmičeské (vpravo) škále. Označení: A) **Bz<sub>1</sub>Fc** (0,1 hm. %); B) **Bz<sub>1</sub>Fc** (0,06 hm. %); C) **MeO-Bz<sub>1</sub>Fc** (0,1 hm. %); D) **MeO-Bz<sub>1</sub>Fc** (0,06 hm. %); E) **MeO-Bz<sub>1</sub>Fc** (0,03 hm. %); F) **(MeO)<sub>3</sub>-Bz<sub>1</sub>Fc** (0,1 hm. %); G) **(MeO)<sub>3</sub>-Bz<sub>1</sub>Fc** (0,06 hm. %).

Pro kinetická měření procesu autooxidace byla použita infračervená spektroskopie v ATR uspořádání. Závislost intenzity pásu valenční vibrace  $\nu_a(\text{cis-C}=\text{C-H})$  pro formulace s různou koncentrací **Bz1Fc** a jeho derivátů jsou uvedeny na obrázku 12. Průběhy v logaritmické škále jsou lineární až do konverze ~50 %, což odpovídá reakci pseudo-prvního řádu a souhlasí se studii provedenými na modelových systémech [175]. Následné zpomalení reakce je zřejmě způsobeno tuhnutím systému a omezenou difuzí kyslíku.

Tato kinetická měření ukazují, že zvýšená aktivita derivátu **MeO-Bz1Fc** je zřejmě způsobena rychlejší iniciací procesu autooxidace, což je patrné z mnohem kratších indukčních period. Rychlostní konstanta je, při dané koncentraci, u **Bz1Fc** a jeho derivátů srovnatelná (tabulka 3).

Studie na acyl-substituovaných ferrocenech potvrzují, že k urychlení chemického zasychání oxopolymeračních nátěrových hmot lze použít sikativy fungující čistě na bázi redoxně aktivního systému, u něhož nelze očekávat koordinaci k centrálnímu kovu. Rozklad hydroperoxidů zde silně závisí na elektronových vlastnostech centrálního kovu, které lze výrazně ovlivnit substitucí na cyklopentadienylových kruzích. Zavedení funkčních skupin však může vést i k výraznému ovlivnění iniciace autooxidačního procesu, který se projevuje prodloužením či zkrácením iniciační periody.

**Tabulka 3.** Kinetické parametry autooxidace nátěrových filmů alkydové pryskyřice CHS-Alkyd S 471 X 60 s obsahem **Bz1Fc** a jeho derivátů.

Sikativ	Koncentrace	$k$ [ $\text{h}^{-1}$ ] <sup>a</sup>	$t_{\text{ind}}$ [h] <sup>b</sup>
<b>Bz1Fc</b>	0,1 hm. %	0,30	3,4
<b>Bz1Fc</b>	0,06 hm. %	0,24	5,7
<b>MeO-Bz1Fc</b>	0,1 hm. %	0,25	0,5
<b>MeO-Bz1Fc</b>	0,06 hm. %	0,18	1,8
<b>MeO-Bz1Fc</b>	0,03 hm. %	0,12	3,0
<b>(MeO)<sub>3</sub>-Bz1Fc</b>	0,1 hm. %	0,23	10,3
<b>(MeO)<sub>3</sub>-Bz1Fc</b>	0,06 hm. %	0,16	8,9

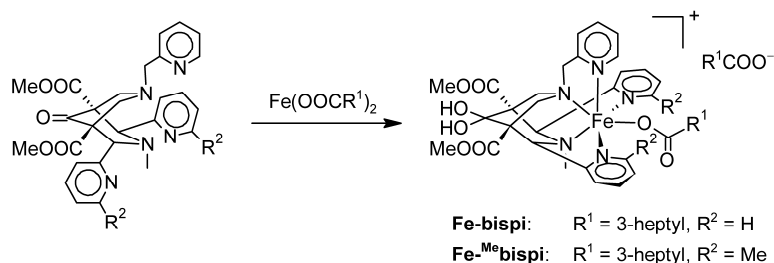
<sup>a</sup> Rychlostní konstanta. <sup>b</sup> Indukční perioda.

### 3.3.3 Modifikované bispidinové komplexy železa

#### *Přílohy 7 a 8*

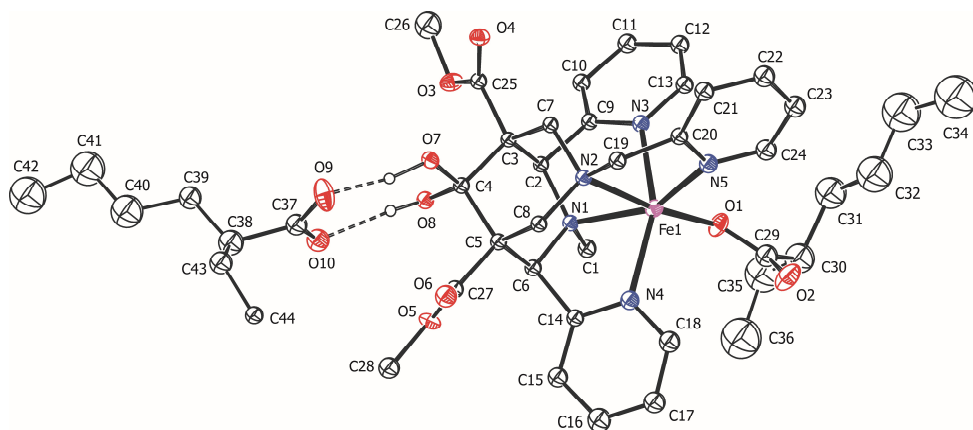
Železnatý komplex s bispidinovým ligandem  $[\text{Fe}(\text{bispi})\text{Cl}]\text{Cl}$  (**Fe**; schéma 19, struktura C) je v současné době zřejmě nejlepší alternativou ke kobaltnatým sikativům, která se již používá v průmyslové praxi. Jedním z problémů, který u této sloučeniny nastává, je nízká rozpustnost v běžných organických rozpouštědlech. Využívá se proto především jeho vodný roztok, který

je určený pro vodu ředitelné nátěrové hmoty. Pro rozpouštědlové a vysokosušivé formulace se dodává ve formě roztoku v propan-1,2-diolu. Použití tohoto rozpouštědla však sebou nese určité komplikace nejenom při praktickém použití, ale i při studiu mechanismu jeho působení.



**Schéma 22.** Příprava bispidinových komplexů.

V rámci této studie jsme se zaměřili na nové komplexy se zvýšenou rozpustností v aprotických rozpouštědlech. Komplex, u kterého jsou chloridy nahrazeny 2-ethylhexanoátem [Fe(bispi)OCOC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>][OCOC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>] (**Fe-bispi**), a jeho analog substituovaný na dvou pyridinech methylovou skupinou [Fe(<sup>Me</sup>bispi)OCOC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>][OCOC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>] (**Fe-Me-bispi**) byly připraveny reakcí 2-ethylhexanoátu železnatého s příslušným bispidinem (schéma 22). Získané produkty byly rekrystalovány a charakterizovány analytickými metodami a rentgenovou difrakční analýzou. Oba komplexy mají velmi podobnou molekulovou strukturu; jako příklad je zde uvedena struktura **Fe-bispi** (obrázek 13).



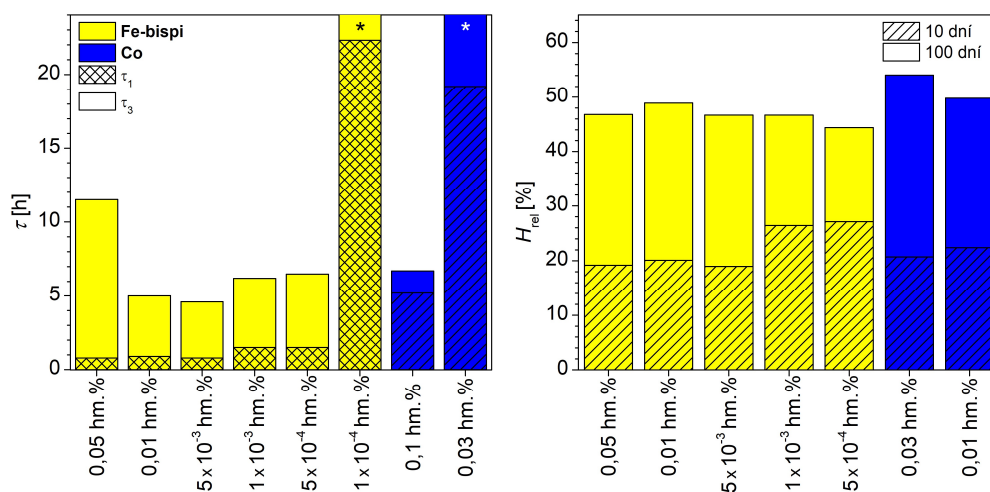
**Obrázek 13.** Rentgenová struktura komplexu **Fe-bispi**.

Sloučeniny **Fe-bispi** a **Fe-Me-bispi** mají typickou strukturu bispidinových komplexů, ve které je pět dusíkových donorových atomů bispidinového ligandu koordinováno k centrálnímu kovu v oxidačním stavu II. Šestá pozice je zde obsazena na monodentátně vázaným karboxylátem. Jedná se o kationtové komplexy, jejichž náboj je kompenzován druhým 2-ethylhexanoátem. Bispidinový ligand se zde vyskytuje v hydratované formě jako geminální diol. Hydratace keto skupiny probíhá samovolně díky stericky vynucené  $sp^3$  hybridizaci uhlíkového atomu v rigidní

strukturu koordinovaného ligandu. Geminální diol je stabilizovaný dvěma vodíkovými vazbami ke karboxylátovému aniontu.

Velmi dobrá rozpustnost modifikovaných bispidinových komplexů umožnila studovat jejich sikačivost v širokém rozmezí koncentrací od  $1 \times 10^{-4}$  do 0,05 hm. % kovu v sušině. Testy byly provedeny na rozpouštědlových alkydových pojivech krátké, střední a dlouhé olejové délky modifikovaných sójovým olejem. Jako příklad jsou zde uvedeny výsledky mechanických testů na zkušebních nátěrech alkydu střední olejové délky CHS-Alkyd S 471 X 60 s různou koncentrací komplexu **Fe-bispi**.

Tyto testy dokazují velmi dobrou sikačivost při koncentracích výrazně nižších než je běžné pro kobaltnaté sikačivost. V rozmezí koncentrací  $5 \times 10^{-4}$  až 0,01 hm. % kovu v sušině se celková doba zasychání ( $\tau_3$ ) pohybuje mezi 4,6 a 6,5 h, zatímco u 2-ethylhexanoátu kobaltnatého (**Co**) nátěr zaschne za 6,7 h při koncentraci doporučené výrobcem (0,1 hm. %). Nejrychleji zasychá formulace s obsahem **Fe-bispi** o koncentraci  $5 \times 10^{-3}$  hm. % kovu v sušině. Při vyšších koncentracích se předávkování projevuje prodloužením celkové doby zasychání (obrázek 14), což je zřejmě způsobeno vytvořením tenké vrstvy na povrchu nátěru, která omezuje difuzi kyslíku. Při snižování koncentrace sikačivost zasychají zkušební nátěry pomaleji. Doba aktivní lepivosti ( $\tau_1$ ) i celková doba zasychání ( $\tau_3$ ) je však přijatelná pro běžné aplikace i při koncentraci  $5 \times 10^{-4}$  hm. % kovu v sušině. K výraznému zpomalení procesu zasychání dochází až při koncentraci  $1 \times 10^{-4}$  hm. % kovu v sušině.



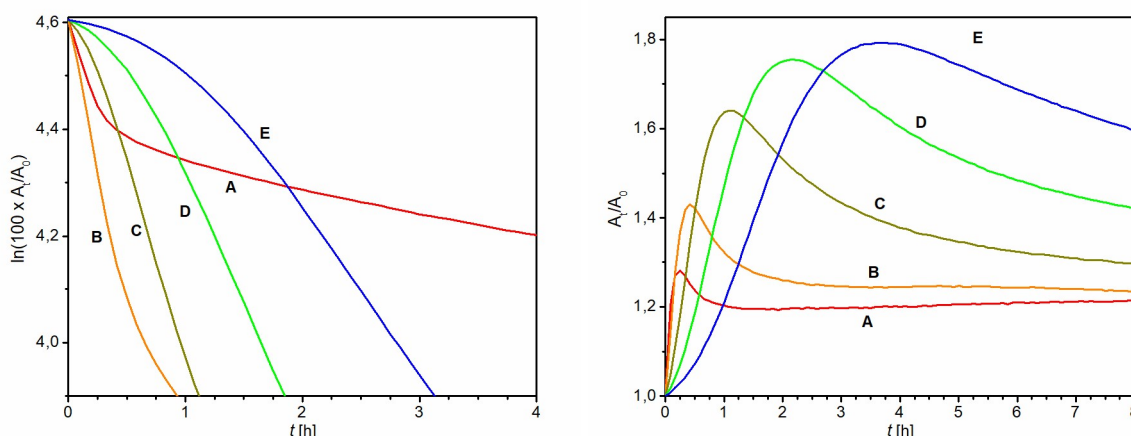
**Obrázek 14.** Doby zasychání (vlevo) a relativní tvrdost (vpravo) nátěrových filmů CHS-Alkyd S 471 X 60 s obsahem **Fe-bispi**. \*  $\tau_3 > 24$ h.

Relativní tvrdost nátěrových filmů, měřená metodou dle Persoze sto dní po aplikaci, se při použití **Fe-bispi** pohybuje mezi 44,4 a 48,9 % (obrázek 14). Nejtvrdší film vzniká při použití

formulace o koncentraci 0,01 hm. % kovu v sušině. Relativní tvrdost tohoto filmu se blíží hodnotě získané při použití **Co** o koncentraci 0,1 hm. % kovu v sušině ( $H_{rel} = 54,1 \%$ ).

Proces peroxidace byl u jednotlivých formulací sledován pomocí infračervené spektroskopie v transmisním uspořádání na filmech o mokré tloušťce 100  $\mu\text{m}$ . Závislost intenzity pásu valenční vibrace C–H na izolovaných dvojných vazbách  $\nu_a(\text{cis-C=C-H})$  a deformační vibrace systému konjugovaných dvojných vazeb  $\gamma_w(\text{cis-trans-C=C-H})$  jsou uvedeny na obrázku 15.

Průběh intenzity pásu valenční vibrace C–H v logaritmické škále je lineární do konverze 50 % pouze u formulací s koncentrací  $5 \times 10^{-4}$  až  $5 \times 10^{-3}$  hm. % kovu v sušině alkydu. V tomto rozmezí roste rychlostní konstanta ( $k$ ), odpovídající reakci prvního řádu, se vzrůstající koncentrací a zároveň klesá indukční perioda peroxidace ( $t_{ind}$ ; tabulka 4). Při koncentraci 0,01 hm. % sice hodnota  $k$  dále narůstá, k výraznému odchýlení od linearity však dochází již při konverzi  $\sim 40 \%$ , což je zřejmě způsobeno nehomogenním zasycháním alkydového filmu. K výraznému předávkování pak dochází při koncentraci 0,01 hm. %, kdy polymerní vrstva na povrchu výrazně omezuje difuzi kyslíku již při nízkých konverzích, což se projevuje výrazným snížením rychlostní konstanty (Tabulka 4).



**Obrázek 15.** Průběh intenzity  $\nu_a(\text{cis-C=C-H})$  (vpravo) a  $\gamma_w(\text{cis-trans-C=C-H})$  (vlevo) pro alkydové filmy s obsahem **Fe-bispi**. Koncentrace: A) 0,05 hm. %; B) 0,01 hm. %; C)  $5 \times 10^{-3}$  hm. %; D)  $1 \times 10^{-3}$  hm. %; E)  $5 \times 10^{-4}$  hm. %.

Závislost intenzity pásu deformační vibrace  $\gamma_w(\text{cis-trans-C=C-H})$  na čase potvrzuje vznik konjugovaného systému dvojných vazeb na počátku procesu autooxidace, který je spojen s tvorbou hydroperoxidů (schéma 7). Intenzita tohoto pásu dosáhne maxima v čase  $t_{konj}$  a pak pomalu klesá, což souvisí s adicí přítomných radikálů na konjugované dvojně vazby a vznikem zesíťované struktury (schéma 11). Zajímavé je, že hodnota  $t_{konj}$  klesá se vzrůstající koncentrací sikativu bez ohledu na možné předávkování. Příliš vysoká koncentrace sikativu sice zpomaluje



peroxidaci z důvodu nedostatečného přísunu vzdušného kyslíku, rozklad peroxidů je však velmi rychlý, protože nezávisí na koncentraci kyslíku ale pouze na koncentraci sikativu.

**Tabulka 4.** Kinetické parametry autooxidace nátěrových filmů alkydové pryskyřice CHS-Alkyd S 471 X 60 s obsahem **Fe-bispi**.

Koncentrace	$k$ [ $\text{h}^{-1}$ ]	$t_{\text{ind}}$ [h]	$t_{\text{konj}}$ [h]
0,05 hm. %	0,70	0,1	0,3
0,01 hm. %	1,24	0,1	0,5
$5 \times 10^{-3}$ hm. %	0,78	0,2	1,2
$1 \times 10^{-3}$ hm. %	0,51	0,3	1,8
$5 \times 10^{-4}$ hm. %	0,32	0,6	3,9

V rámci této studie bylo potvrzeno, že modifikací bispidinových komplexů lze výrazně zvýšit jejich rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech. Připravené komplexy mají vysokou aktivitu v rozpouštědlových alkydových pojivech, což bylo potvrzeno mechanickými zkouškami a studiem kinetiky peroxidace.

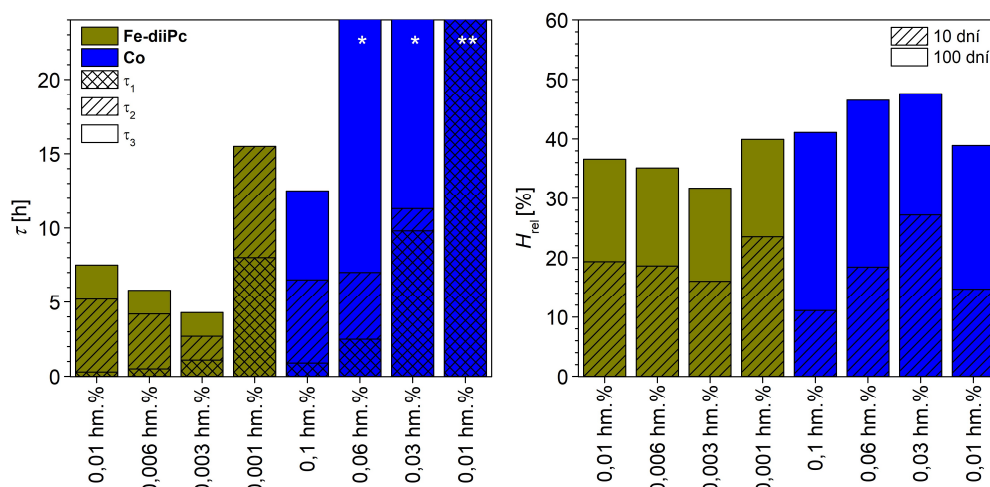
### 3.3.4 Ftalocyaninový komplex železa

#### *Příloha 9*

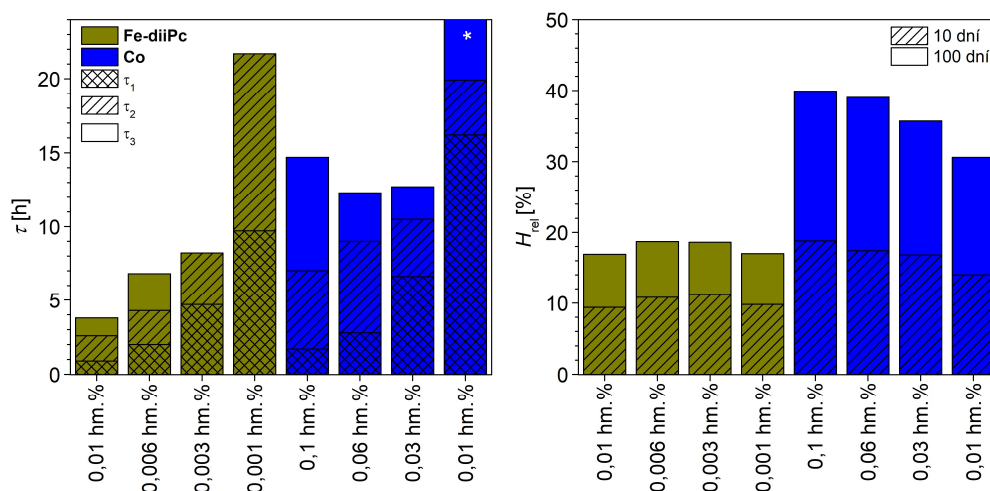
Železitý komplex s bicyklickým ligandem odvozeným od ftalocyaninu [Fe(diiPc)] (**Fe-diiPc**; schéma 19, struktura F) byl v nedávné době podroben testům katalytické aktivity vůči epoxidaci olefinů [219], oxidaci cykloalkanů [220] a oxidaci primárních a sekundárních alkoholů [221–223]. Následná studie, zabývající se autooxidací methylesterů slunečnicového oleje, naznačuje mnohem silnější katalytické účinky než u 2-ethylhexanoátu kobaltnatého (**Co**) a bispidinového komplexu [Fe(bispi)Cl]Cl [214]. Podrobnější výzkum na oxopolymeračních pojivech však dosud nebyl publikován. Z tohoto důvodu jsme se zaměřili na stanovení sikativační aktivity v rozpouštědlových a vysokosušinových alkydových pojivech.

Testy, provedené na alkydové pryskyřici střední olejové délky CHS-Alkyd S 471 X 60, ukazují velmi dobrou sikativační aktivitu **Fe-diiPc** při koncentracích přibližně o jeden řád nižších, než se běžně používá u komerčního sikativu **Co** (obrázek 16). Při optimální koncentraci (0,003 hm. % kovu v sušině pojiva) vykazuje formulace s obsahem **Fe-diiPc** velmi krátkou dobu aktivní lepivosti ( $\tau_1 = 1,1$  h), rychlé vytvrzení povrchu ( $\tau_2 = 2,7$  h) i celkovou dobu zasychání ( $\tau_3 = 4,3$  h). Při vyšších koncentracích se objevují první zámky předávkování, které se zde projevují prodlužováním dob zasychání  $\tau_2$  a  $\tau_3$  (obrázek 16). Relativní tvrdost, měřená metodou dle Persoze deset dní po aplikaci na skleněný podklad, je u formulací s obsahem **Fe-**

**diiPc** a **Co** srovnatelná. Filmy s obsahem **Fe-diiPc** však vykazují nižší tvrdost sto dnů po aplikaci, což je zřejmě způsobeno nižší hustotou zesítní pojiva.



**Obrázek 16.** Doby zasychání (vlevo) a relativní tvrdost (vpravo) nátěrových filmů CHS-Alkyd S 471 X 60 s obsahem **Fe-diiPc**. \*  $\tau_3 > 24$ h. \*\*  $\tau_1 > 24$ h.



**Obrázek 17.** Doby zasychání (vlevo) a relativní tvrdost (vpravo) nátěrových filmů CHS-Alkyd S 622 N 60 s obsahem **Fe-diiPc**. \*  $\tau_3 > 24$ h.

Sikativační vlastnosti **Fe-diiPc** byly dále studovány na alkydovém pojivu dlouhé olejové délky a na vysokosušinnových alkydových pojivech. Velmi krátké doby zasychání byly pozorovány u alkydové pryskyřice dlouhé olejové délky CHS-Alkyd S 622 N 60 (obrázek 17). Nátěrové filmy s obsahem **Fe-diiPc** velmi dobře prosychají. Při srovnatelných dobách aktivní lepivosti ( $\tau_1$ ) totiž dochází u těchto filmů k mnohem rychlejšímu vytvrzení povrchu ( $\tau_2$ ) i k celkovému zaschnutí filmu ( $\tau_3$ ) než v případě **Co**. Určitým problémem pro případné průmyslové využití je nižší tvrdost filmů s obsahem **Fe-diiPc**, která naznačuje nižší

dlouhodobou účinnost tohoto sikařivu. Rozdíly v rychlosti vytvrzování se zde projevují již deset dní po aplikaci nátěru (obrázek 17). V případě vysokosušiových pojiv byla pozorována nižší sikařivační aktivita **Fe-diiPc** než v případě rozpoušředlových alkydů. Hlavní nevýhodou oproti kobaltnatému sikařivu je zde opět výrazně nižší tvrdost nátěrových filmů.

Přestože komplex **Fe-diiPc** nedosahuje tak silné sikařivační aktivity jako bispidinové komplexy železa, má tento komplex určitý potenciál pro praktické použití v rozpoušředlových systémech. Jeho hlavní výhodou je poměrně jednoduchá příprava z běžně dostupných surovin.

### 3.4 Sikařivy na bázi vanadu

#### 3.4.1 Současný stav

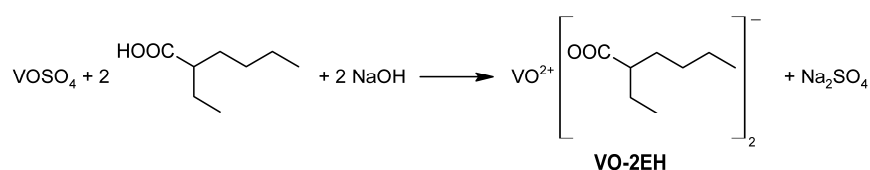
#### *Příloha 1*

Poměrně málo prozkoumanou skupinou sikařivů jsou sloučeniny vanadu. Dosud se totiž zmínky o tomto typu sikařivů vyskytovali pouze v souhrnných člácích [125, 126] nebo v patentové literatuře [224, 225]. Malé povědomí o sikařivech na bázi vanadu je docela překvapivé, když si uvědomíme, že se sloučeniny vanadu běžně používají jako katalyzátory při oxidačních reakcích [226–228]. V minulosti se na trhu objevily pouze dva komerční sikařivy na bázi vanadu dodávané firmou Borchers, GmbH pod označením VP 0132 a VP 9950. Složení těchto produktů však nebylo výrobcem zveřejněno a v současné době již nejsou dostupné.

#### 3.4.2 Karboxylátové komplexy

#### *Příloha 10*

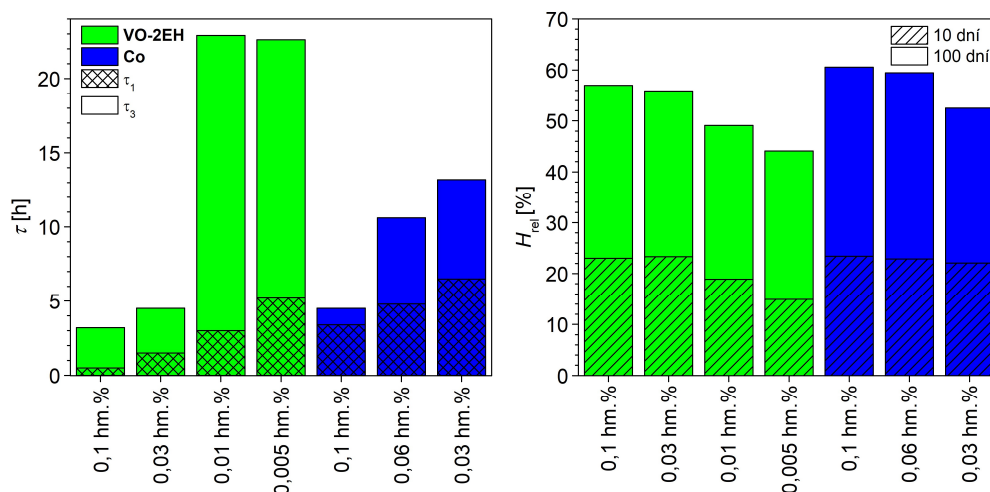
Pro přípravu 2-ethylhexanoátu oxidovanadičitého (**VO-2EH**) byla použita reakce síranu vanadylu s kyselinou 2-ethylhexanovou. Požadovaný produkt, vznikající po neutralizaci hydroxidem sodným, lze vyextrahovat organickými rozpoušředly (schéma 23). V našem případě byl karboxylátový komplex izolován ve formě roztoku v kyselině 2-ethylhexanové (20–35 hm. %), který je dobře mísitelný s alkydovými pryskyřicemi a dostatečně stabilní pro použití v nátěrových hmotách.



**Schéma 23.** Příprava 2-ethylhexanoátu oxidovanadičitého.

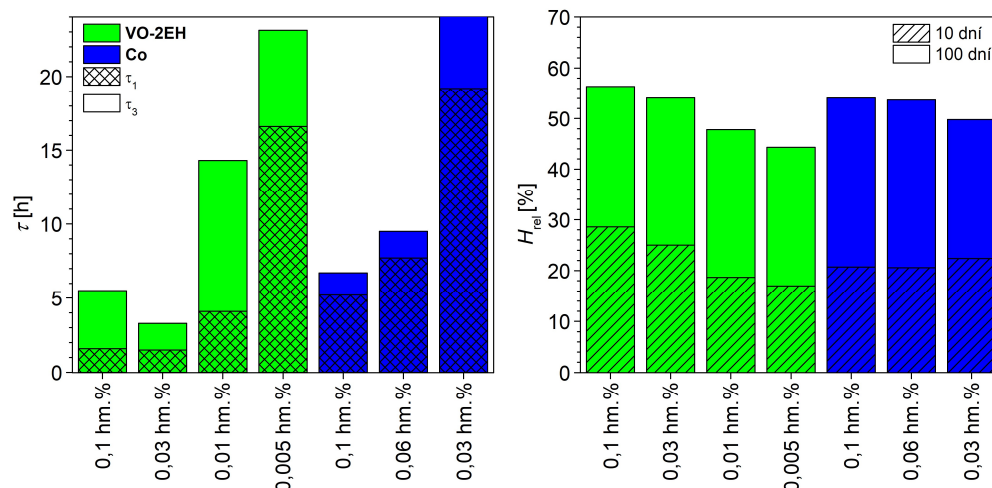
Sikativizační aktivita komplexu **VO-2EH** byla studována na rozpouštědlových alkydových pojivech různé olejové délky. Jako příklad jsou zde uvedeny výsledky pro alkydové pryskyřice střední olejové délky modifikované mastnými kyselinami talového oleje CHS-Alkyd T 501 WX 55 (Spolchemie, a.s.) a sójového oleje CHS-Alkyd S 471 X 60.

V případě alkydového pojiva CHS-Alkyd T 501 WX 55 byly pozorovány krátké doby zasychání a vysoké hodnoty relativní tvrdosti i při poměrně nízkých koncentracích **VO-2EH**. Při koncentraci 0,03 hm. % kovu v sušině zasychají nátěrové filmy s obsahem **VO-2EH** obdobnou rychlostí jako filmy s obsahem 0,1 hm. % kobaltu v sušině, což je zřejmé ze srovnatelné doby aktivní lepidlosti ( $\tau_1$ ) a celkové doby zaschnutí filmu ( $\tau_3$ ; obrázek 18). Výrazně pomalejší zasychání bylo pozorováno až při velmi nízkých koncentracích (0,005 a 0,01 hm. % vanadu). Zajímavé je, že při koncentraci 0,1 hm. % vanadu v sušině nedochází k předávkování. Zkrácení dob zasychání nátěrů a zvýšení jejich relativní tvrdosti je však už pouze malé.



**Obrázek 18.** Doby zasychání (vlevo) a relativní tvrdost (vpravo) nátěrových filmů CHS-Alkyd T 501 WX 55 s obsahem **VO-2EH**.

V alkydové pryskyřici CHS-Alkyd S 471 X 60 vykazuje komplex **VO-2EH** optimální chování při koncentraci 0,03 hm. % kovu v sušině. Doby zasychání jsou zde přibližně poloviční ve srovnání s nátěrovým filmem s obsahem 0,1 hm. % kobaltu v sušině. Na rozdíl od pryskyřice CHS-Alkyd T 501 WX 55 je zde při koncentraci 0,1 hm. % patrné předávkování, které se projevilo prodloužením celkové doby zaschnutí filmu ( $\tau_3$ ; obrázek 19). Relativní tvrdost filmů s obsahem **VO-2EH**, měřená metodou dle Persoze 100 dní po aplikaci, je u obou pryskyřic srovnatelná s filmy sikativovanými **Co** o stejné koncentraci kovu v sušině (obrázky 18 a 19).

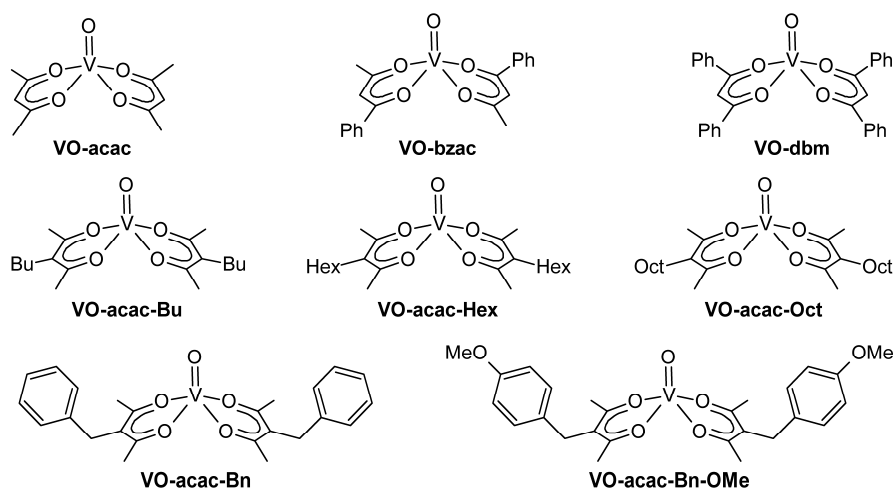


**Obrázek 19.** Doby zasychání (vlevo) a relativní tvrdost (vpravo) nátěrových filmů CHS-Alkyd S 471 X 60 s obsahem VO-2EH.

### 3.4.3 Acetylacetonátové komplexy

*Přílohy 11–13*

Acetylacetonát oxidovanadičitý (**VO-acac**; schéma 24) je komerčně dostupná sloučenina běžně používaná jako výchozí látka pro syntézu vanadylových komplexů [229]. V pevné fázi je **VO-acac** dlouhodobě stabilní vůči vzdušnému kyslíku i vlhkosti. Sikativační aktivita **VO-acac** byla studována na alkydové pryskyřici CHS-Alkyd S 471 X 60, společně s jeho deriváty obsahujícími benzoylacetonátové (**VO-bzac**) a dibenzoylmethanidové ligandy (**VO-dbm**). Tyto deriváty byly připraveny podle postupu uvedeného v literatuře [230].

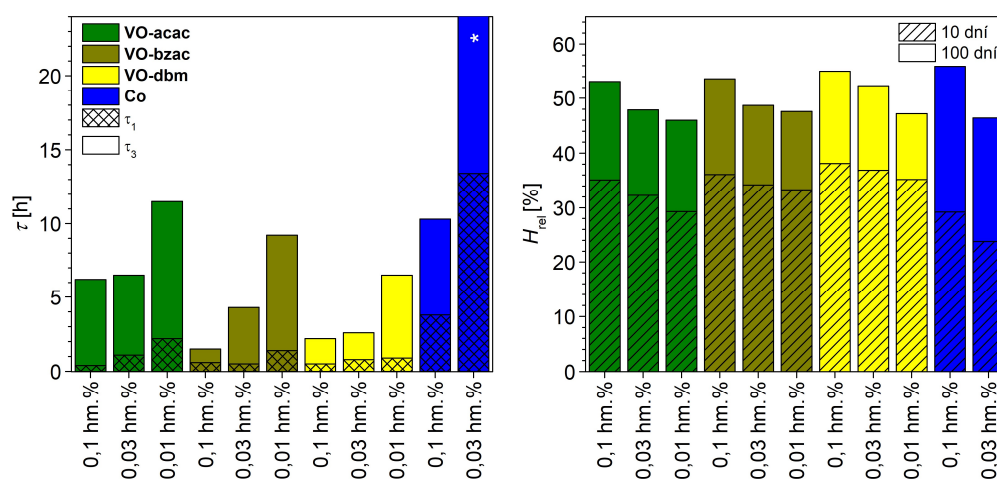


**Schéma 24.** Vanadylové komplexy s modifikovanými acetylacetonátovými ligandy.

Acetylacetonátový komplex **VO-acac** vykazuje vysokou sikativační aktivitu při koncentracích srovnatelných s **VO-2EH**. Optimální koncentrace se tedy pohybuje okolo 0,03 hm. % vanadu v sušině pojiva, kdy doba aktivní lepivosti ( $\tau_1$ ) dosahuje 1,1 h a celková doba zasychání ( $\tau_3$ ) činí 6,5 h. Při vyšším dávkování sice nedochází k předávkování, celková doba zasychání se však výrazně nezkracuje. Relativní tvrdost nátěrových filmů s obsahem **VO-acac**, měřená metodou dle Persoze 100 dní po aplikaci, je srovnatelná s filmy sikativovanými **Co** o stejné koncentraci kovu. Filmy s obsahem **VO-acac** se však vytvrzují mnohem rychleji, jak je zřejmé z hodnot relativní tvrdosti měřených 10 dní po aplikaci (obrázek 20).

V případě derivátů **VO-bzac** a **VO-dbm** byly, při dané koncentraci, stanoveny ještě nižší celkové doby zasychání než u **VO-acac** (obrázek 20). Praktické využití těchto komplexů je však omezené z důvodu jejich výrazně nižší rozpustnosti v běžných organických rozpouštědlech. Z tohoto důvodu též nebyly provedeny testy na širší škále alkydových pojiv.

Série vanadylových komplexů a modifikovaná na acetylacetonátovém ligandu alkylovými substituenty byla připravena reakcí síranu vanadylu s příslušným acetylacetonem. Výrazné zvýšení rozpustnosti v nepolárních rozpouštědlech bylo pozorováno u derivátů obsahujících delší alkylové řetězce (**VO-acac-Bu**, **VO-acac-Hex** a **VO-acac-Oct**; schéma 24). Molekulová struktura těchto komplexů byla ověřena rentgenovou difrakční analýzou.

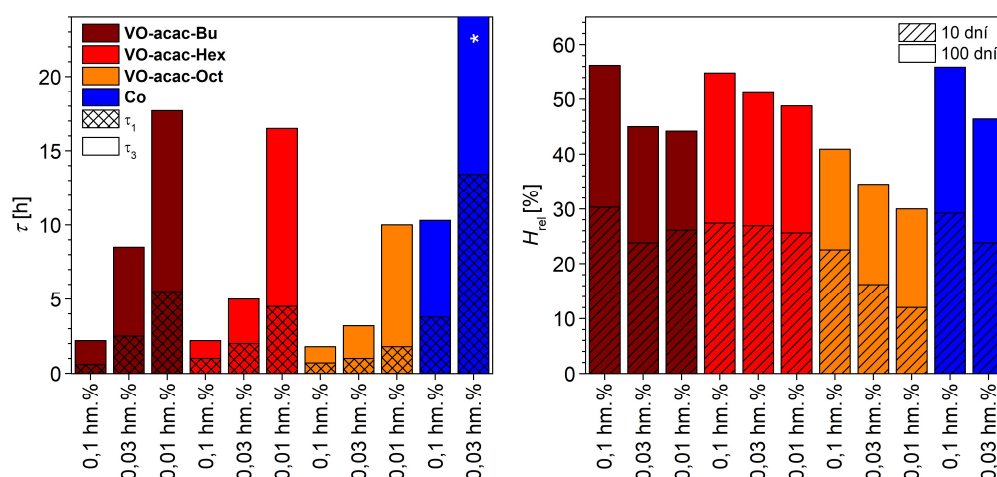


**Obrázek 20.** Doby zasychání (vlevo) a relativní tvrdost (vpravo) nátěrových filmů CHS-Alkyd S 471 X 60 s obsahem **VO-acac**, **VO-bzac** a **VO-dbm**. \*  $\tau_3 > 24$ h.

Sikativační aktivita alkyl-substituovaných komplexů byla stanovena na alkydových pojivech krátké, střední i dlouhé olejové délky modifikovaných sójovým olejem. Jako příklad jsou zde uvedeny výsledky získané pro formulace alkydové pryskyřice střední olejové délky CHS-Alkyd S 471 X 60. Nátěrové filmy s obsahem alkyl-substituovaných komplexů velmi dobře zasychají při koncentraci 0,03 hm. % kovu v sušině a vyšších. Při dané koncentraci klesá doba

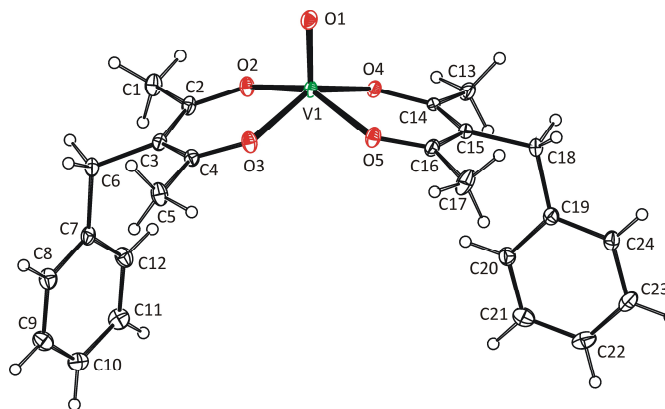
aktivní lepivosti ( $\tau_1$ ) i celková doba zaschnutí filmu ( $\tau_3$ ) v řadě **VO-acac-Bu** > **VO-acac-Hex** > **VO-acac-Oct** (obrázek 21). U oktyl-substituovaného derivátu byla vysoká sikativační aktivita pozorována i při koncentraci 0,01 hm. % kovu v sušině. V tomto případě je doba  $\tau_1$  přibližně poloviční a doba  $\tau_3$  srovnatelná s filmy s obsahem sikativu na bázi kobaltu o desetkrát vyšší koncentraci kovu v sušině.

Relativní tvrdost filmů s obsahem komplexů **VO-acac-Bu** a **VO-acac-Hex** je srovnatelná s filmy s obsahem **Co** o stejné koncentraci kovu v sušině. Nižší hodnoty pozorované u **VO-acac-Oct** jsou patrně způsobené jeho nižší dlouhodobou stabilitou. Nízká stabilita zásobních roztoků vůči vzdušnému kyslíku je hlavním problémem tohoto typu komplexů, která brání jejich širšímu využití. Pro účely testování byly alkyl-substituované komplexy skladovány pod inertní atmosférou a připravené zásobní roztoky a formulace v alkydových pojivech byly okamžitě zpracovány.



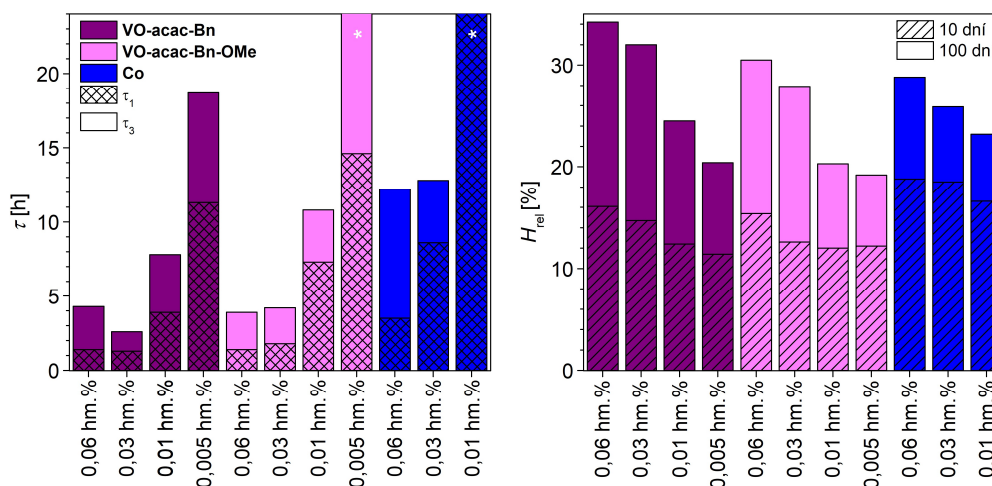
**Obrázek 21.** Doby zasychání (vlevo) a relativní tvrdost (vpravo) nátěrových filmů CHS-Alkyd S 471 X 60 s obsahem **VO-acac-Bu**, **VO-acac-Hex** a **VO-acac-Oct**. \*  $\tau_3 > 24$ h.

Další skupinou acetylacetonátových komplexů, které byly syntetizovány, jsou deriváty obsahující benzylový (**VO-acac-Bn**) a 3-methoxybenzylový substituent (**VO-acac-Bn-OMe**; schéma 23). Tyto sloučeniny byly charakterizovány dostupnými analytickými metodami včetně rentgenové difrakční analýzy. Oba komplexy mají podobnou molekulovou strukturu. Jako příklad je zde uvedena struktura komplexu **VO-acac-Bn** (obrázek 22). V obou sloučeninách tvoří okolí centrálního kovu deformovanou tetragonální pyramidu, v jejímž vrcholu se nachází vanadylový kyslík. Základnu této pyramidy tvoří kyslíkové atomy substituovaných acetylacetonátových ligandů.



**Obrázek 22.** Rentgenová struktura komplexu **VO-acac-Bn**.

V případě benzyl-substituovaných derivátů je do určité míry vyvážena jejich rozpustnost v organických rozpouštědlech a jejich stabilita. Dostatečná rozpustnost umožnila jejich testování v alkydových pryskyřicích různé olejové délky. V naší studii byly použity dva alkydy střední olejové délky a dva alkydy dlouhé olejové délky získané od dvou výrobců. Přestože benzyl-substituované komplexy vykazují zvýšenou stabilitu i v tomto případě byly připravené vzorky dlouhodobě skladovány pod inertní atmosférou.



**Obrázek 23.** Doby zasychání (vlevo) a relativní tvrdost (vpravo) nátěrových filmů Nebores SP 252-70 DMV s obsahem **VO-acac-Bn** a **VO-acac-Bn-OMe**. \*  $\tau_3 > 24$ h. \*\*  $\tau_1 > 24$ h.

Sikativační aktivita benzyl-substituovaných komplexů je zde demonstrována na příkladu pomalu schnoucí alkydové pryskyřice dlouhé olejové délky Nebores SP 252-70 DMV (Safic-Alcan Česko, s.r.o.). V tomto pojivu vykazují oba komplexy velmi vysokou aktivitu. Při koncentraci 0,01 hm. % kovu v sušině je celková doba zaschnutí filmu ( $\tau_3$ ) srovnatelná s nátěrovými filmy s obsahem **Co** o koncentraci 0,06 hm. % kovu v sušině (obrázek 23). Naměřené doby zasychání dále ukazují, že komplex **VO-acac-Bn** je účinnější než **VO-acac-Bn-OMe**. Při koncentracích 0,03 a 0,06 hm. % kovu v sušině byly v obou případech získány

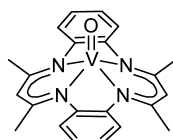


velmi tvrdé filmy. Po deseti dnech zasychání sice tyto filmy nedosahují relativní tvrdosti filmů s obsahem Co o stejné koncentraci. Výsledná tvrdost, měřená 100 dní po aplikaci, je však výrazně vyšší (obrázek 23).

### 3.4.4 Komplex s makrocyclickým ligandem

#### Přílohy 14

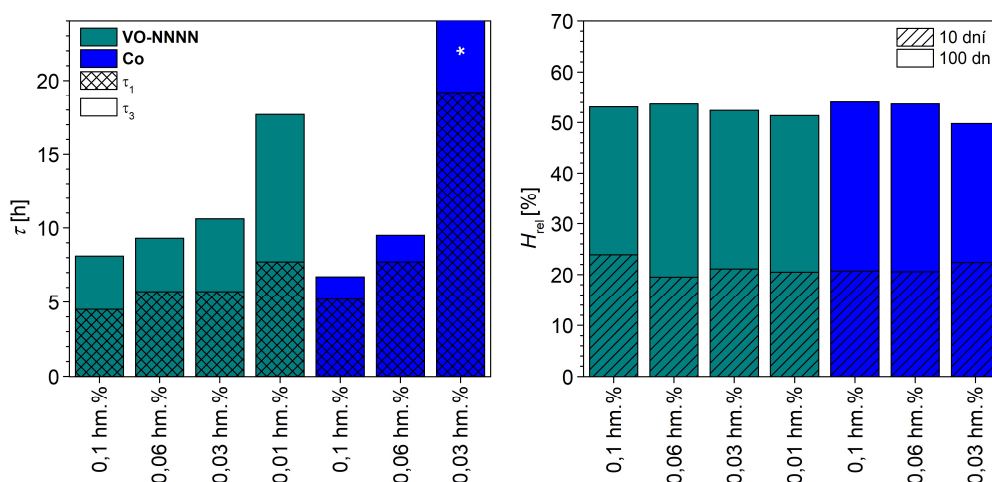
V rámci studie sikativů na bázi vanadu byl, podle postupu uvedeného v literatuře [231], syntetizován vanadylový komplex s tetradentátní dianiontovým makrocyclickým ligandem VO-NNNN (schéma 25). U tohoto komplexu lze očekávat zvýšenou stabilitu způsobenou chelátovým efektem.



VO-NNNN

Schéma 25. Vanadylový komplex s makrocyclickým ligandem.

Sikativační aktivita VO-NNNN byla stanovena na alkydových pojivech krátké a střední olejové délky modifikovaných sójovým olejem. Nízká rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech bohužel neumožnila rozšířit tuto studii o pryskyřici dlouhé olejové délky. Jako příklad jsou zde uvedeny výsledky pro pojivo střední olejové délky CHS-Alkyd S 471 X 60.



Obrázek 24. Doby zasychání (vlevo) a relativní tvrdost (vpravo) nátěrových filmů CHS-Alkyd S 471 X 60 s obsahem VO-NNNN. \*  $\tau_3 > 24$ h.

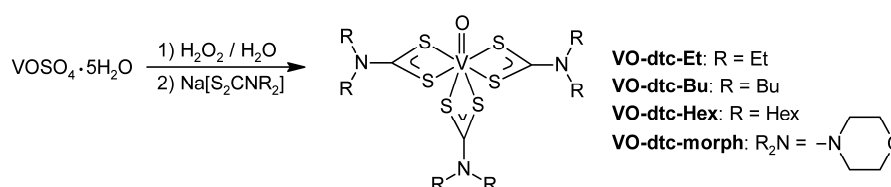
Formulace této pryskyřice s obsahem **VO-NNNN** zasychá při koncentraci 0,03 hm. % kovu v sušině poměrně pomalu. Doba aktivní lepivosti ( $\tau_1$ ) zde činí 5,8 h a celková doba zaschnutí filmu ( $\tau_3$ ) 10,6 h (obrázek 24). Zvýšením koncentrace lze sice celkovou dobu zaschnutí zkrátit. Ani při koncentraci 0,1 hm. % kovu v sušině však není zasychání tak rychlé jako u **Co** při koncentraci 0,1 hm. %. Relativní tvrdost filmů s obsahem **VO-NNNN**, měřená metodou dle Persoze, příliš nezávisí na koncentraci tohoto sikativu. Hodnoty získané 10 i 100 dní po aplikaci nátěru na skleněný substrát jsou srovnatelné s hodnotami filmu s obsahem **Co** (0,1 hm. % kovu v sušině).

### 3.4.5 Dithiokarbamátové komplexy

#### *Přílohy 15 a 16*

Vanadylové komplexy s dithiokarbamátovými ligandy byly pro tuto studii vybrány z důvodu snadné modifikace jejich fyzikálně chemické vlastností. Toho lze dosáhnout záměnou substituentů na dusíkovém atomu ligandu. Širokou škálu výchozích dithiokarbamátů alkalických kovů lze poměrně snadno připravit reakcí sekundárních aminů se sulfidem uhlíčitým v bazickém prostředí [232].

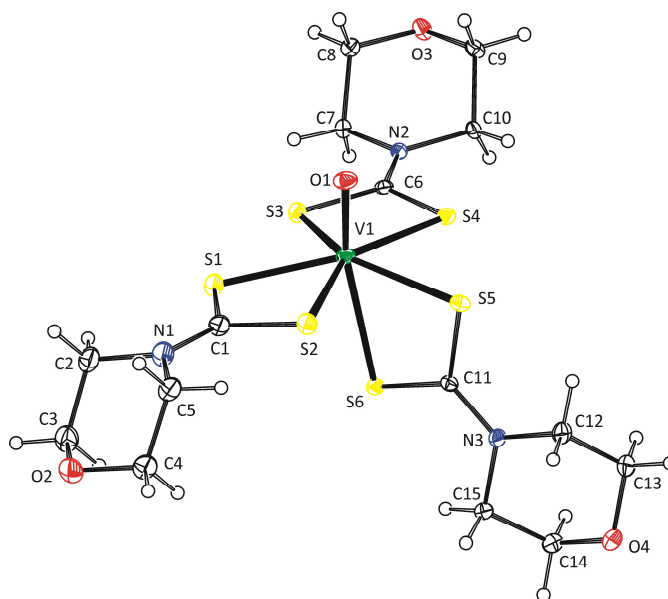
Původním záměrem této studie bylo stanovit sikativační aktivitu dithiokarbamátů oxidovanadičitých, které byly připraveny reakcí síranu vanadylu s příslušným dithiokarbamátem sodným. Tyto sloučeniny jsou však velmi citlivé vůči vzdušnému kyslíku, což znemožnilo jejich testování v alkydových pryskyřicích. Z tohoto důvodu jsme se dále zaměřili na analogy s vanadem v oxidačním stavu V; tedy dithiokarbamáty oxidovanadičné. Tyto sloučeniny byly připraveny podle reakce uvedené na schématu 26. Síran vanadylu byl oxidován pomocí peroxidu vodíku. Následná reakce se třemi ekvivalenty dithiokarbamátu sodného pak poskytla příslušný oxidovanadičný komplex. Takto připravené sloučeniny byly rekrystalizovány a charakterizovány pomocí analytických a spektroskopických metod.



**Schéma 26.** Příprava dithiokarbamátových komplexů.

Struktura komplexů **VO-dtc-Et** a **VO-dtc-morph** byla určena rentgenovou difrakční analýzou. Oba komplexy mají velmi podobnou molekulovou strukturu; jako příklad je zde

uvedena struktura komplexu **VO-dtc-morph** (obrázek 25). Koordinační okolí centrálního kovu zde tvoří značně deformovanou pentagonální bipyramidu, kde jsou axiální polohy obsazeny vanadylovým kyslíkem (O1) a jedním atomem síry (S6). Ostatní atomy síry (S1–S5) se nacházejí v ekvatoriálních polohách. Největší odchylka od pravidelné pentagonální bipyramidy je způsobena vyosením atomu S6 z axiální polohy, což se projevuje nízkou hodnotou vazebného úhlu O1–V1–S6 (~165°). Dithiokarbamátové ligandy jsou v komplexech **VO-dtc-Et** a **VO-dtc-morph** chelátově vázány. Rozdíl v délkách vazeb V–S nepřesahuje u jednotlivých ligandů 0,2670(7) Å.

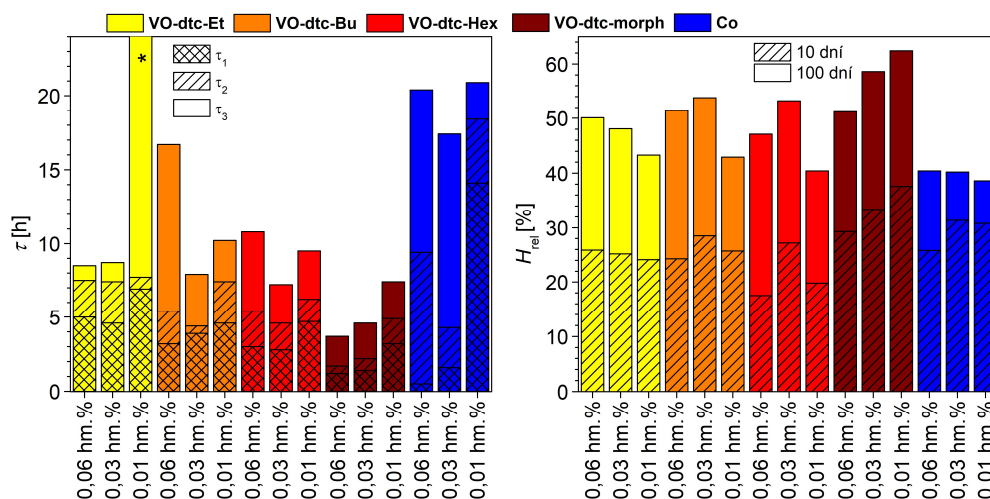


**Obrázek 25.** Rentgenová struktura komplexu **VO-dtc-morph**.

Prvotní testy sikativační aktivity dithiokarbamátových komplexů byly provedeny na alkydové pryskyřici střední olejové délky CHS-Alkyd S 471 X 60 a porovnány se sikativem na bázi kobaltu (**Co**). Měření doby zasychání ukazují, že aktivita dithiokarbamátových komplexů je značně závislá na použitém ligandu. Nejrychleji zasychají formulace s obsahem **VO-dtc-morph**. Při koncentraci 0,06 hm. % kovu v sušině poskytuje tento sikativ proschlý film již za 3,7 h. Celkové doby zasychání ( $\tau_3$ ) filmů s obsahem **Co** jsou mnohem delší.

U většiny dithiokarbamátových komplexů lze za optimální považovat koncentraci 0,03 hm. % kovu v sušině. Při vyšší koncentraci se totiž u komplexů **VO-dtc-Bu** a **VO-dtc-Hex** projevují určité známky předávkování. Dochází u nich k pomalejšímu vytvrzení povrchu ( $\tau_2$ ) a k pomalejšímu proschnutí filmu ( $\tau_3$ ). Nátěrové filmy s obsahem dithiokarbamátových komplexů vykazují vysokou relativní tvrdost. Hodnoty stanovené 100 dní po aplikaci metodou dle Persoze jsou, v rozmezí koncentrací 0,01–0,06 hm. % kovu v sušině, srovnatelné nebo vyšší než u filmů s obsahem **Co**. Pro testování na širší škále alkydových pryskyřic byl vybrán derivát

s butylovými skupinami **VO-dtc-Bu**. Tento komplex totiž vykazuje mnohem vyšší rozpustnost v organických rozpouštědlech než **VO-dtc-morph**, který byl v pryskyřici CHS-Alkyd S 471 X 60 účinnější.



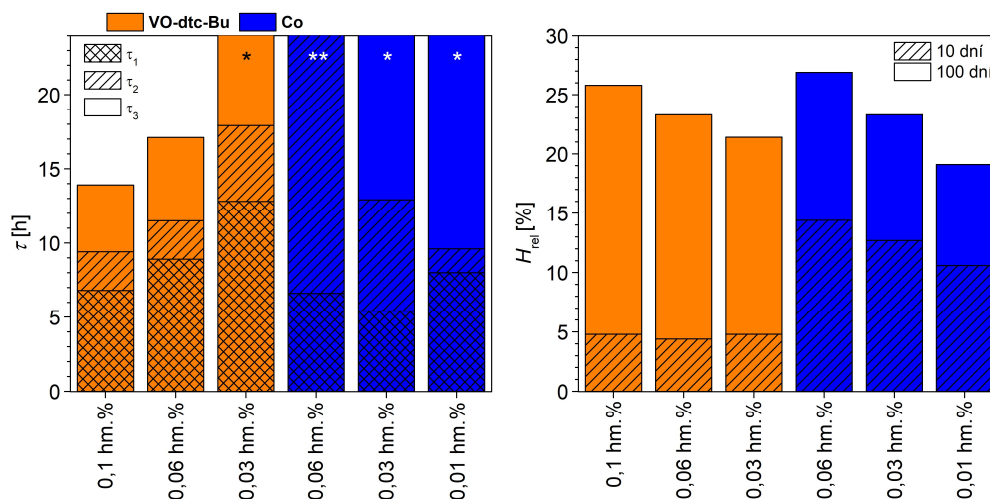
**Obrázek 25.** Doby zasychání (vlevo) a relativní tvrdost (vpravo) nátěrových filmů CHS-Alkyd S 471 X 60 s obsahem dithiokarbamatových komplexů. \*  $\tau_3 > 24$ h.

Následné testování sikativační aktivity **VO-dtc-Bu** bylo provedeno na dalších dvou rozpouštědlových alkydech modifikovaných sójovým olejem a na dvou vysokosušivých alkydových pryskyřicích. Chování ve vysokosušivých pojivech je zde demonstrováno na alkydu modifikovaném mastnými kyselinami talového oleje CHS-Alkyd TI 870. U tohoto pojiva je výhodné použít vyšší dávkování **VO-dtc-Bu** než ve výše uvedené pryskyřici CHS-Alkyd S 471 X 60. Nátěrový film velmi dobře zasychá při koncentraci 0,1 hm. % kovu v sušině, kdy doba aktivní lepidlosti činí 6,8 h ( $\tau_1$ ). K vytvrzení povrchu dochází za 8,9 h ( $\tau_2$ ) a k proschnutí filmu za 12,8 h ( $\tau_3$ ; obrázek 26). V případě **Co** byly pozorovány srovnatelné hodnoty  $\tau_1$  a  $\tau_2$  při koncentraci 0,01 hm. % kovu v sušině. Nátěry s obsahem **Co** však mnohem hůře prosychají, což je zřejmě způsobeno tenkou polymerní vrstvou na povrchu nátěru, která brání difuzi kyslíku do nátěru. Projevuje se vysokými hodnotami  $\tau_3$ , které zde přesahují 24 h. Nedostatečná difuze kyslíku do nátěru je dále patrná na snižování hodnoty  $\tau_2$  s klesající koncentrací sikativu (obrázek 26).

Nátěrové filmy formulací CHS-Alkyd TI 870 s obsahem **VO-dtc-Bu** vykazují poměrně vysokých hodnot relativní tvrdosti, měřených 100 dní po aplikaci. Nedosahují však hodnot získaných pro filmy s obsahem **Co** o stejné koncentraci. Určitou nevýhodou **VO-dtc-Bu** je poměrně nízká relativní tvrdost filmů měřená 10 dní po aplikaci.

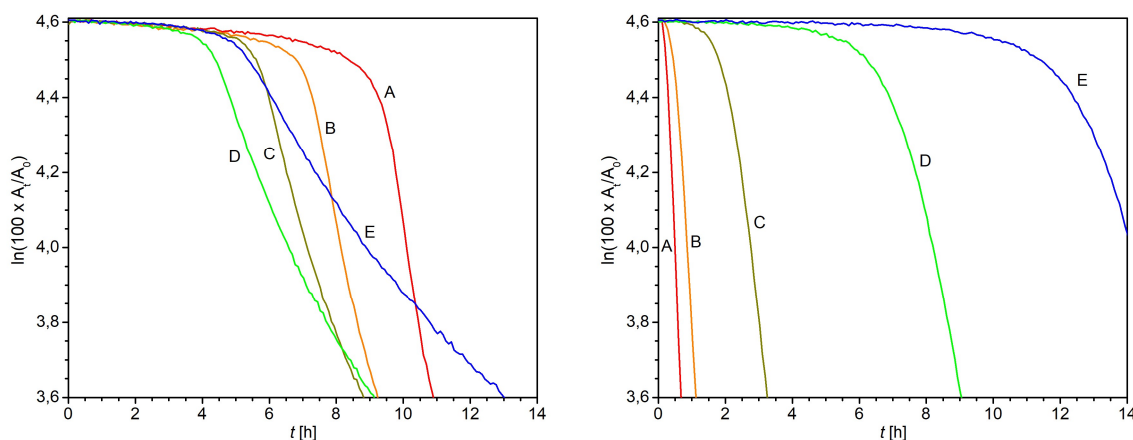
Autooxidace formulací pojiva CHS-Alkyd S 471 X 60 s obsahem **VO-dtc-Bu** a **Co** byla sledována na filmech o mokré tloušťce 5  $\mu\text{m}$  pomocí infračervené spektroskopie v ATR

uspořádání. Na obrázku 27 je uvedena závislost intenzity pásu valenční vibrace  $\nu_a(\text{cis-C}=\text{C-H})$  pro formulace s různou koncentrací těchto sikařivů. Rychlostní konstanty a indukční periody procesu autooxidace, stanovené z lineárních částí průběhů v logaritmické škále, jsou uvedeny v tabulce 5.



**Obrázek 26.** Doby zasychání (vlevo) a relativní tvrdost (vpravo) nátěrových filmů CHS-Alkyd TI 870 s obsahem VO-dtc-Bu. \*  $\tau_3 > 24\text{h}$ . \*\*  $\tau_1 > 24\text{h}$ .

V případě formulací s obsahem VO-dtc-Bu roste rychlostní konstanta se stoupající koncentrací kovu v sušině pojiva až na hodnotu  $0,61\text{ h}^{-1}$  při koncentraci 0,1 hm. %. Indukční perioda je rovněž závislá na koncentraci; v rozmezí 0,01–0,1 hm. % klesá se snižující se koncentrací až na hodnotu 4,2 h. Tato „inverzní koncentrační závislost“ není příliš obvyklá a zřejmě přispívá k předávkování, které bylo pozorováno při vyšších koncentracích pomocí mechanických testů (obrázek 25).



**Obrázek 27.** Průběh intenzity  $\nu_a(\text{cis-C}=\text{C-H})$  měřené ATR metodou pro filmy CHS-Alkyd S 471 X 60 s obsahem VO-dtc-Bu (vlevo) a Co (vpravo). Koncentrace: A) 0,1 hm. %; B) 0,06 hm. %; C) 0,03 hm. %; D) 0,01 hm. %; E) 0,005 hm. %.

Sikativ na bázi kobaltu (**Co**) poskytuje, při dané koncentraci, vyšší hodnoty rychlostní konstanty ( $k$ ) než sloučenina **VO-dtc-Bu**. Indukční periody ( $t_{ind}$ ) zde, podle očekávání, rostou s klesající koncentrací. Kombinace vysoké rychlostní konstanty a krátké indukční periody, pozorovaná při vysokých koncentracích, je zřejmě příčinou velmi krátké doby aktivní lepivosti ( $\tau_1$ ) stanovené pomocí mechanických testů (obrázek 25). Výrazné snížení sikativační aktivity, pozorované při nízkých koncentracích, je zde způsobeno dlouhými indukčními periodami. Rychlostní konstanta má totiž i při koncentraci 0,005 hm. % poměrně vysokou hodnotu (0,38 h<sup>-1</sup>).

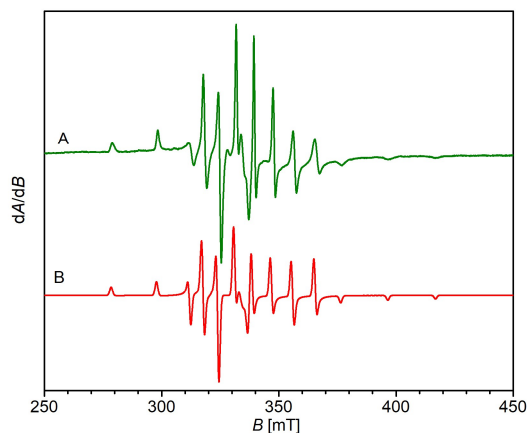
**Tabulka 5.** Kinetické parametry autooxidace nátěrových filmů alkydové pryskyřice CHS-Alkyd S 471 X 60 s obsahem **VO-dtc-Bu** a **Co**.

Sikativ	Koncentrace	$k$ [h <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>	$t_{ind}$ [h] <sup>b</sup>
<b>VO-dtc-Bu</b>	0,1 hm. %	0,61	9,2
<b>VO-dtc-Bu</b>	0,06 hm. %	0,48	7,0
<b>VO-dtc-Bu</b>	0,03 hm. %	0,39	5,5
<b>VO-dtc-Bu</b>	0,01 hm. %	0,26	4,2
<b>VO-dtc-Bu</b>	0,005 hm. %	0,16	4,9
<b>Co</b>	0,1 hm. %	2,18	0,2
<b>Co</b>	0,06 hm. %	1,55	0,5
<b>Co</b>	0,03 hm. %	0,81	2,0
<b>Co</b>	0,01 hm. %	0,45	6,9
<b>Co</b>	0,005 hm. %	0,38	12,6

<sup>a</sup> Rychlostní konstanta. <sup>b</sup> Indukční perioda.

Sikativační aktivita sloučenin na bázi vanadu souvisí s redoxním systémem V<sup>IV</sup>/V<sup>V</sup>, který zřejmě katalyzuje rozklad hydroperoxidů podle Haber-Weissova mechanismu (schéma 10). Částice V<sup>IV</sup> částice, postulovaná v katalytickém cyklu, byla detekována v zaschlých filmech s obsahem dithiokarbamatových komplexů pomocí EPR spektroskopie. Jako příklad je zde uvedeno spektrum filmu CHS-Alkyd S 471 X 60 s obsahem **VO-dtc-Bu** (obrázek 28). Uvedené parametry hyperjemného štěpení a g-faktoru byly získány pomocí počítačové simulace. Axiální symetrie EPR spektra ukazuje, že koordinační okolí aktivní částice je symetrické; náleží do bodové grupy symetrie C<sub>4v</sub>. Vysoká hodnota  $A_{iso}$  ( $116,7 \times 10^{-4}$  T), získaná podle vzorce  $A_{iso} = 1/3 (A_{||} + 2 A_{\perp})$ , naznačuje koordinaci pěti ligandů s kyslíkovými donorovými atomy. Koordinace dithiokarbamatových ligandů zde zřejmě není zachována. Vzniká pravděpodobně stejná aktivní částice jako v případě karboxylátových a acetylacetonátových komplexů. Rozdíly v sikativační aktivitě jsou patrně způsobeny rozdílnými fyzikálními a chemickými vlastnostmi prekurzoru aktivní částice jako jsou citlivost

vůči vzdušnému kyslíku, rozpustnost v organických rozpouštědlech a mísitelnost s alkydovými pojivy.

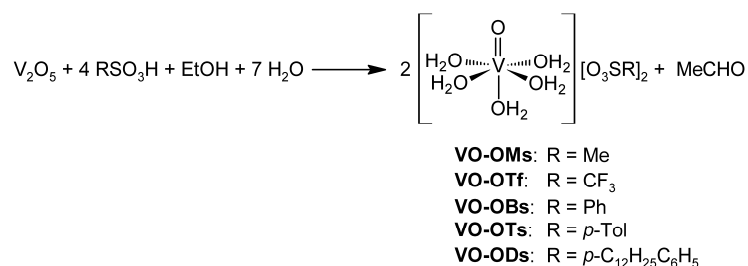


**Obrázek 28.** EPR spektrum zaslého filmu CHS-Alkyd S 471 X 60 s obsahem VO-dtc-Bu (A) a jeho počítačová simulace (B).  $A_{\parallel} = 197,8 \times 10^{-4}$  T,  $A_{\perp} = 76,2 \times 10^{-4}$  T,  $g_{\parallel} = 1,934$ ,  $g_{\perp} = 1,980$ .

### 3.4.6 Sulfonátové komplexy

#### *Přílohy 17 a 18*

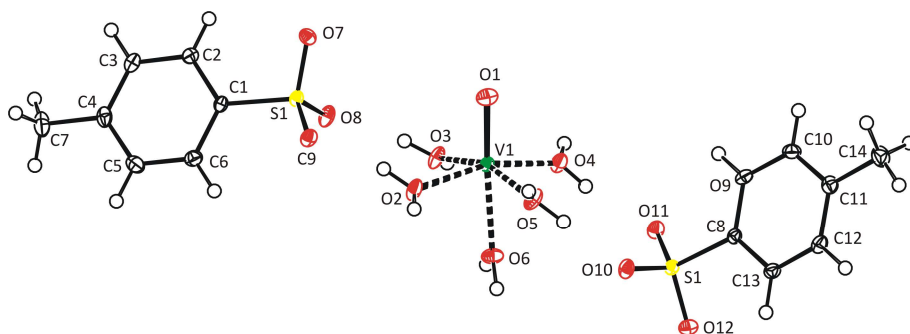
Jestliže aniontové ligandy výše uvedených karboxylátových, acetylacetonátových a dithiokarbamátových komplexů nezůstávají koordinovány v katalyticky aktivní vanadylové částici, vysokou účinnost by měly vykazovat i sloučeniny se slabě koordinovanými ligandy. Pokud se bude jednat o stabilní sloučeniny dobře rozpustné v alkydových pojivech, měli bychom se touto cestou dostat až na limit jednoduchých sloučenin vanadu. Z tohoto důvodu byla syntetizována série sulfonátů oxidovanadičitých obsahujících v koordinační sféře vanadu pouze slabě vázané aqua ligandy.



**Schéma 27.** Příprava sulfonátových komplexů.

V odborné literatuře je popsáno několik postupů pro přípravu tohoto typu komplexů, které vycházejí ze síranu vanadylu [233, 234] nebo z acetylacetonátu oxidovanadičitého [235]. Pro naše účely jsme však vyvinuli ekonomicky výhodnější postup vycházející přímo z oxidu

vanadičného a príslušné sulfonové kyseliny (schéma 27). Jako redukční činidlo se zde využívá ethanol. Připravené sloučeniny byly charakterizovány dostupnými experimentálními metodami. Struktura toluensulfonátového komplexu (**VO-OTs**) byla určena rentgenovou difrakční analýzou. Touto metodou bylo potvrzeno, že sulfonáty zde nejsou koordinovány k centrálnímu kovu, ale fungují pouze jako kompenzující anionty (obrázek 29). Koordinační sféra atomu vanadu tvoří deformovaný oktaedr, v jehož vrcholech leží vanadylový kyslík a pět kyslíkových atomů aqua ligandů.



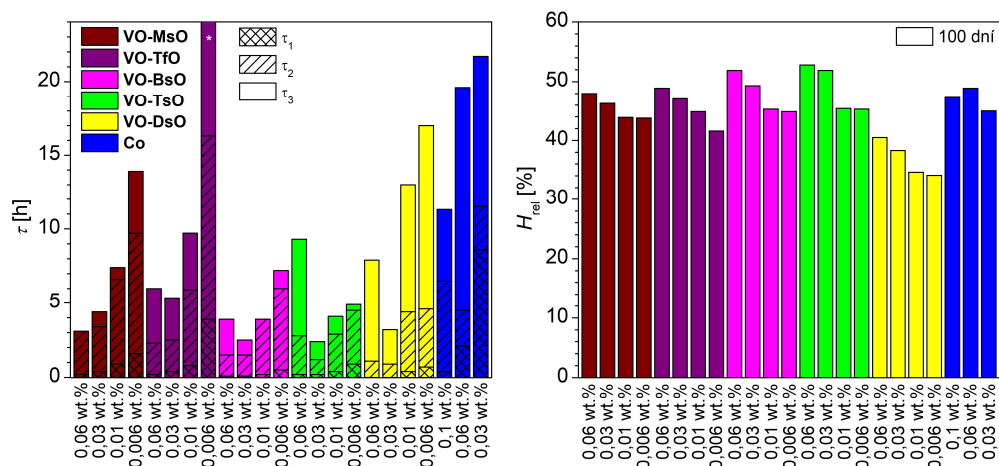
**Obrázek 29.** Rentgenová struktura komplexu **VO-TsO**.

Sikativační aktivita série sulfonátových komplexů byla stanovena na rozpouštědlovém alkydovém pojivu CHS-Alkyd S 471 X 60 (obrázek 30). Měření dob zasychání ukazuje, že tento typ vanadylových sloučenin je vysoce aktivní v rozmezí koncentrací 0,01–0,06 hm. % kovu v sušině. Při těchto koncentracích všechny studované sulfonátové sloučeniny poskytují proschlý film během 13,0 h ( $\tau_3$ ). Při optimální koncentraci, která činí 0,03 hm. % kovu v sušině, doba aktivní lepivosti ( $\tau_1$ ) nepřesahuje 0,4 h, povrch filmu zasychá během 3,4 h ( $\tau_2$ ) a zcela proschlý film vzniká během 5,3 h ( $\tau_3$ ). U sikativu na bázi kobaltu (**Co**) je při optimální koncentraci (0,1 hm. % kovu v sušině) celková doba zasychání výrazně delší ( $\tau_3 = 11,3$  h).

Relativní tvrdost nátěrových filmů s obsahem **VO-MsO**, **VO-TfO**, **VO-BsO** a **VO-TsO**, měřená metodou dle Persoze 100 dní od aplikace, se při optimální koncentraci pohybuje v rozmezí 46,3–51,9 %. Nižší tvrdost filmu s obsahem **VO-DsO** je zřejmě způsobena změkčujícím účinkem dodecylového substituentu.

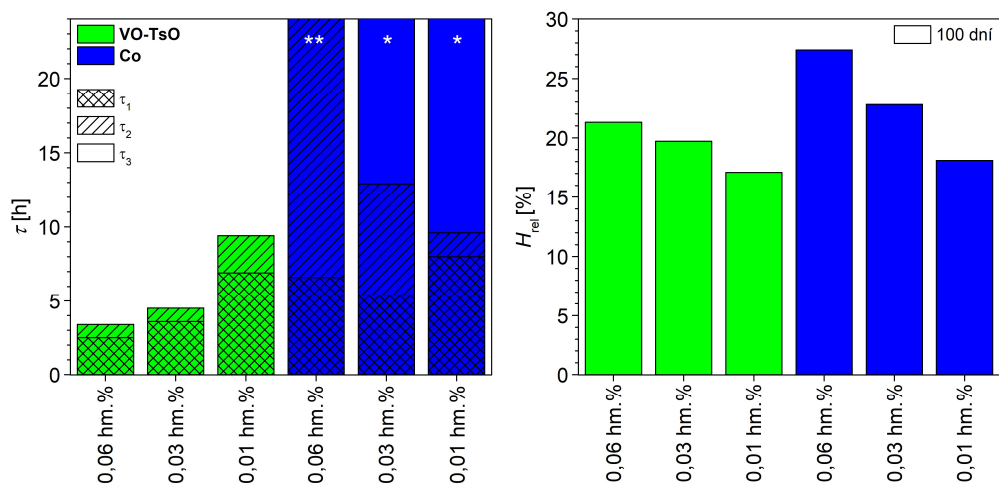
Pro testování na širší škále alkydových pojiv byl vybrán toluensulfonátový komplex **VO-TsO**, který vykazuje vysokou sikativační aktivitu i při nízkých koncentracích. Při 0,006 hm. % kovu v sušině poskytuje proschlý film za 4,9 h ( $\tau_3$ ). Jeho další výhodou je jeho dobrá rozpustnost v organických rozpouštědlech a dostupnost výchozí sulfonové kyseliny.





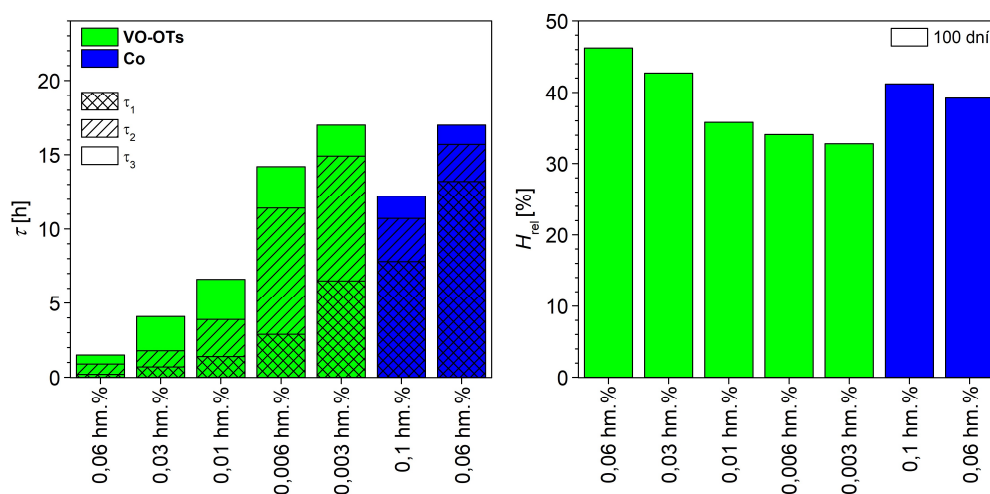
**Obrázek 30.** Doby zasychání (vlevo) a relativní tvrdost (vpravo) nátěrových filmů CHS-Alkyd S 471 X 60 s obsahem sulfonátových komplexů. \*  $\tau_3 > 24$ h.

Sikativační účinky sloučeniny **VO-TsO** byly dále studovány na dvou vysokosuškových pojivech. Jako příklad jsou zde uvedeny výsledky pro formulace pojiva CHS-Alkyd TI 870 (obrázek 31). V tomto pojivu vykazuje **VO-TsO** vysokou sikativační aktivitu v rozmezí koncentrací 0,01–0,06 hm. % kovu v sušině. Za optimální lze považovat 0,06 hm. %, kdy celková doba zasychání ( $\tau_3$ ) činí 3,4 h a relativní tvrdost nátěru, měřená 100 dní po aplikaci, činí 21,3 %. Hlavní výhodou sikativu **VO-TsO** je mnohem lepší prosychání nátěrových filmů, než bylo pozorováno u formulací kobaltnatého sikativu. Ve sledovaném rozmezí koncentrací totiž nátěry s obsahem **Co** neproschly během 24 h. Určitou nevýhodou filmů sikativovaných pomocí **VO-TsO**, je jejich nižší relativní tvrdost, která nedosahuje hodnot pozorovaných u filmů s obsahem **Co**.



**Obrázek 31.** Doby zasychání (vlevo) a relativní tvrdost (vpravo) nátěrových filmů CHS-Alkyd TI 870 s obsahem **VO-TsO**. \*  $\tau_3 > 24$ h. \*\*  $\tau_1 > 24$ h.

Z modifikovaných alkydových pojiv byla pro tuto studii vybrána silikonizovaná alkydová pryskyřice Nebores SPS 15-60 D (Safic-Alcan Česko, s.r.o.). Nátěrové filmy tohoto pojiva s obsahem **VO-TsO** velmi rychle zasychají v rozmezí koncentrací 0,01–0,06 hm. % kovu v sušině, kdy celková doba zasychání ( $\tau_3$ ) nepřesahuje 4,5 h. Formulace s obsahem **VO-TsO** zde vykazují krátkou dobou aktivní lepivosti ( $\tau_1$ ). I při koncentraci 0,003 hm. % kovu v sušině poskytuje **VO-TsO** nižší hodnotu  $\tau_1$  než sikativ na bázi kobaltu (**Co**) při dávkování doporučeném výrobcem (0,1 hm. %). Při koncentracích 0,03 a 0,06 hm. % kovu v sušině poskytuje sikativ **VO-TsO** filmy s vysokou relativní tvrdostí.



**Obrázek 32.** Doby zasychání (vlevo) a relativní tvrdost (vpravo) nátěrových filmů Nebores SPS 15-60 D s obsahem VO-OTs.

## ZÁVĚR

V rámci této práce byla zpracována literární rešerše o pojivech zasychajících působením vzdušného kyslíku. Podrobně je zde popsán mechanismus jejich chemického zasychání a vliv primárních sikativů na tento proces. Tato rešerše byla publikována jako „review article“ v prestižním impaktovaném časopise.

Praktická část této práce je zaměřena na studium chemického zasychání pomocí infračervené spektroskopie a vývoj nových sikativů. Byla zde popsána nová metoda umožňující sledovat prosychání nátěrových filmů v čase. Sikativační aktivita zde byla potvrzena standardními mechanickými testy u různých sloučenin manganu, železa a vanadu. U dithiokarbamátových a sulfonátových komplexů vanadu byla pozorovaná vysoká sikativační aktivita v různých alkydových pojivech, což umožnilo jejich ochranu CZ patentem (resp. CZ patentovou přihláškou). V případě sulfonátových komplexů vanadu byla patentová práva na tuto technologii prodána firmě Borchers, GmbH, která jí v současné době dále rozvíjí a chrání pomocí mezinárodní PCT přihlášky.

## LITERATURA

- [1] Nelson, D. Alkyds and Polyesters. In *Paint and Coating Testing Manual*, 15th ed.; Gardner-Sward Handbook; Koleske, J. V., Ed.; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2012; pp 65–71.
- [2] Hofland, A. Alkyd resins: From down and out to alive and kicking. *Prog. Org. Coat.* **2012**, *73* (4), 274–282.
- [3] Lindeboom, J. Air-drying high solids alkyd pants for decorative coatings. *Prog. Org. Coat.* **1998**, *34* (1–4), 147–151.
- [4] Manea, M. *High Solid Binders*; Vincentz Network: Hannover, Germany, 2008.
- [5] Jones, F. N. Alkyd Resins. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2003; DOI: 10.1002/14356007.a01\_409.
- [6] McSharry, C.; Faulkner, R.; Rivers, S.; Shaffer, M. S. P.; Welton, T. The chemistry of East Asian lacquer: A review of the scientific literature. *Studies in Conservation* **2007**, *52* (Sup. 1: Reviews in Conservation 8), 29–40.
- [7] Kobayashi, S.; Uyama, H.; Ikeda, R. Artificial Urushi. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7* (22), 4754–4760.
- [8] Gedam, P. H.; Sampathkumaran, P. S. Cashew nut shell liquid: extraction, chemistry and applications. *Prog. Org. Coat.* **1986**, *14* (2), 115–157.
- [9] Salitros, J. J. Utilization of hydroxyl terminated polybutadiene in air dry rust inhibitive primers. *J. Coat. Technol.* **1992**, *70* (807), 47–51.
- [10] Johansson, M.; Trollas, M.; Hult, A. Synthesis, Characterization, and Curing of Well-Defined Allyl Ether-Maleate Functional Ester Oligomers: Linear versus Nonlinear Structures. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30* (10), 2203–2210.
- [11] Nalawade, P. P.; Soucek, M. D. Modified soybean oil as a reactive diluent: coating performance. *J. Coat. Technol. Res.* **2015**, *12* (6), 1005–1021.
- [12] Popadyuk, A.; Breuer, A.; Bahr, J.; Tarnavchyk, I.; Voronov, A.; Chisholm, B. J. Sucrose octaesters as reactive diluents for alkyd coatings. *J. Coat. Technol. Res.* **2018**, *15* (3), 481–488.
- [13] Stenberg, C.; Svensson, M.; Wallström, E.; Johansson, M. Drying of linseed oil wood coatings using reactive diluents. *Surf. Coat. Int., Part B* **2005**, *88* (2), 119–126.
- [14] Biermann, U.; Butte, W.; Holtgreffe, R.; Feder, W.; Metzger, J. O. Esters of calendula oil and tung oil as reactive diluents for alkyd resins. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112* (1), 103–109.
- [15] Sailer, R. A.; Soucek, M. D. Investigation of cobalt drier retardation. *Eur. Polym. J.* **2000**, *36* (4), 803–811.
- [16] Charamzová, I.; Vinklár, J.; Honzíček, J. Effect of primary driers on oxidative drying of high-solid alkyd binder: Investigation of thickness effects by mechanical tests and infrared spectroscopy. *Prog. Org. Coat.* **2018**, *125*, 177–185.
- [17] Leyssens, L.; Vinck, B.; Van Der Straeten, C.; Wuyts, F.; Maes, L. Cobalt toxicity in humans - A review of the potential sources and systemic health effects. *Toxicology* **2017**, *387*, 43–56.
- [18] De Boeck, M.; Kirsch-Volders, M.; Lison, D. Cobalt and antimony: genotoxicity and carcinogenicity. *Mutat. Res., Fundam. Mol. Mech. Mutagen.* **2003**, *533* (1–2), 135–152.

- [19] Lison, D.; De Boeck, M.; Verougstraete, V.; Kirsch-Volders, M. Update on the genotoxicity and carcinogenicity of cobalt compounds. *Occup. Environ. Med.* **2001**, *58* (10), 619–625.
- [20] Gaschler, M. M.; Stockwell, B. R. Lipid peroxidation in cell death. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2017**, *482* (3), 419–425.
- [21] Siegel, G.; Ermilov, E.; Pries, A. R.; Winkler, K.; Schmidt, A.; Ringstad, L.; Malmsten, M.; Lindman, B. The significance of lipid peroxidation in cardiovascular disease. *Colloids Surf., A* **2014**, *442*, 173–180.
- [22] Reed, T. T. Lipid peroxidation and neurodegenerative disease. *Free Radical Biol. Med.* **2011**, *51* (7), 1302–1309.
- [23] Nair, U.; Bartsch, H.; Nair, J. Lipid peroxidation-induced DNA damage in cancer-prone inflammatory diseases: A review of published adduct types and levels in humans. *Free Radical Biol. Med.* **2007**, *43* (8), 1109–1120.
- [24] Yang, W. S.; Stockwell, B. R. Ferroptosis: Death by Lipid Peroxidation. *Trends Cell Biol.* **2016**, *26* (3), 165–176.
- [25] Bieleman, J. H. Progress in the Development of Cobalt-free Drier Systems. *Macromol. Symp.* **2002**, *187* (1), 811–821.
- [26] van Zeist, W.; Bakker-Heeres, J. A. H. Evidence for Linseed Cultivation Before 6000 bc. *J. Archaeol. Sci.* **1975**, *2* (3), 215–219.
- [27] Valamoti, S. M. Flax in Neolithic and Bronze Age Greece: archaeobotanical evidence. *Veget. Hist. Archaeobot.* **2011**, *20* (6), 549–560.
- [28] Marinova, E.; Riehl, S. Carthamus species in the ancient Near East and south-eastern Europe: archaeobotanical evidence for their distribution and use as a source of oil. *Veget. Hist. Archaeobot.* **2009**, *18* (4), 341–349.
- [29] Stefansson, B. R.; Hougen, F. W. Selection of rape plants (*Brassica napus*) with seed oil practically free from erucic acid. *Can. J. Plant Sci.* **1964**, *44* (4), 359–364.
- [30] Rahman, H. Review: Breeding spring canola (*Brassica napus* L.) by the use of exotic germplasm. *Can. J. Plant Sci.* **2013**, *93* (3), 363–373.
- [31] Scarth, R.; McVetty, P. B. E.; Rimmer, S. R. Mercury high erucic low glucosinolate summer rape. *Can. J. Plant Sci.* **1995**, *75* (1), 205–206.
- [32] Canadian Grain Commission. *Quality of Western Canadian Canola*, 2018.
- [33] Markman, A. L.; Andrianova, L. N.; Kruptsov, B. K.; Yusupova, I. U.; Yakushina, L. M.; Konchalovskaya, M. E. Triglycerols of oiticica oil. *Chem. Nat. Compd.* **1980**, *16* (3), 229–232.
- [34] Dulf, F. V.; Pamfil, D.; Baci, A. D.; Pintea, A. Fatty acid composition of lipids in pot marigold (*Calendula officinalis* L.) seed genotypes. *Chem. Cent. J.* **2013**, *7* (1), 8.
- [35] Canadian Grain Commission. *Quality of Western Canadian flaxseed*, 2018.
- [36] Dubois, V.; Breton, S.; Linder, M.; Fanni, J.; Parmentier, M. Fatty acid profiles of 80 vegetable oils with regard to their nutritional potential. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2007**, *109* (7), 710–732.
- [37] Canadian Grain Commission. *Quality of Canadian Oilseed-Type Soybeans*, 2018.
- [38] Norlin, L. H. Tall Oil. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2000; DOI: 10.1002/14356007.a26\_057.

- [39] Mutlu, H.; Meier, M. A. R. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112* (1), 10–30.
- [40] de Oliveira, J. S.; Leite, P. M.; de Souza, L. B.; Mello, V. M.; Silva, E. C.; Rubim, J. C.; Meneghetti, S. M. P.; Suarez, P. A. Z. Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas* L. oils and application for biodiesel production. *Biomass Bioenergy* **2009**, *33* (3), 449–453.
- [41] Kleiman, R.; Smith, C. R.; Yates, S. G.; Jones, Q. Search for New Industrial Oils. XII. Fifty-eight Euphorbiaceae Oils, Including One Rich in Vernolic Acid. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1965**, *42* (3), 169–172.
- [42] Hettiarachchi, D.; Liu, Y.; Fox, J.; Sunderland, B. Western Australian sandalwood seed oil: new opportunities. *Lipid Technol.* **2010**, *22* (2), 27–29.
- [43] ASTM D5554-15, Standard Test Method for Determination of the Iodine Value of Fats and Oils; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2015.
- [44] Koleske, J. V. Drying Oils. In *Paint and Coating Testing Manual*, 15th ed.; Gardner-Sward Handbook; Koleske, J. V., Ed.; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2012; pp 32–37.
- [45] Baumann, H.; Bühler, M.; Fochem, H.; Hirsinger, F.; Zobelein, H.; Falbe, J. Natural Fats and Oils-Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27* (1), 41–62.
- [46] Carrick, L. L. Vegetable Oil Paints. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1950**, *27* (11), 513.
- [47] Chapman, A. C. The examination of Chinese and Japanese wood oil. *Analyst* **1912**, *37* (441), 543–553.
- [48] Gardner, H. A. The Tung Oil Industry in the South. *Ind. Eng. Chem.* **1932**, *24* (6), 686–690.
- [49] Rinehart, T.; Shockey, J.; Edwards, N.; Spiers, J. M.; Klasson, T. *Vernicia fordii* ‘Spiers’, a New Tung Tree for Commercial Tung Oil Production in the Gulf Coast Region. *HortScience* **2015**, *50* (12), 1830–1832.
- [50] Brown, K.; Keeler, W. The History of Tung Oil. *Wildland Weeds* **2005**, *9* (1), 4–6.
- [51] Rawat, R.; Yu, X. H.; Sweet, M.; Shanklin, J. Conjugated fatty acid synthesis: residues 111 and 115 influence product partitioning of *Momordica charantia* conjugase. *J. Biol. Chem.* **2012**, *287* (20), 16230–16237.
- [52] Cromack, H. T. H.; Smith, J. M. *Calendula officinalis* - production potential and crop agronomy in southern England. *Ind. Crops Prod.* **1998**, *7* (2–3), 223–229.
- [53] Król, B.; Paszko, T. Harvest date as a factor affecting crop yield, oil content and fatty acid composition of the seeds of calendula (*Calendula officinalis* L.) cultivars. *Ind. Crops Prod.* **2017**, *97*, 242–251.
- [54] Meier zu Beerentrup, H.; Röbbelen, G. *Calendula* and *Coriandrum* – New Potential Oilcrops for Industrial Uses. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **1987**, *89* (6), 227–230.
- [55] Johnson, J. M. F.; Gesch, R. W.; Barbour, N. W. Limited Seed and Seed Yield Response of *Calendula* to Applied Nitrogen Does Not Justify Risk of Environmental Damage from High Urea Application Rates. *Agriculture* **2018**, *8* (3), 40.
- [56] Derksen, J. T. P.; Cuperus, F. P.; Kolster, P. Renewable resources in coatings technology: a review. *Prog. Org. Coat.* **1996**, *27* (1–4), 45–53.

- [57] Teng, G.; Soucek, M. D.; Vick, B. A.; Simonsick, W. J.; Sen, A. Spectroscopic investigation of the blowing process of soyabean oil. *Surf. Coat. Int., Part B* **2003**, *86* (3), 221–229.
- [58] Rakoff, H.; Thomas, F. L.; Gast, L. E. Reversibility of yellowing phenomenon in linseed-based paints. *J. Coat. Technol.* **1979**, *51* (649), 25–28.
- [59] Osmond, G.; Boon, J. J.; Puskar, L.; Drennan, J. Metal stearate distributions in modern artists' oil paints: surface and cross-sectional investigation of reference paint films using conventional and synchrotron infrared microspectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **2012**, *66* (10), 1136–1144.
- [60] Long, J. S.; Egge, W. S.; Wetterau, P. C. Action of Heat and Blowing on Linseed and Perilla Oils and Glycerides Derived from Them. *Ind. Eng. Chem.* **1927**, *19* (8), 903–906.
- [61] Thomas, A.; Matthäus, B.; Fiebig, H. Fats and Fatty Oils. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2015; DOI: 10.1002/14356007.a10\_173.pub2.
- [62] Zanetti, F.; Monti, A.; Berti, M. T. Challenges and opportunities for new industrial oilseed crops in EU-27: A review. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *50*, 580–595.
- [63] Biermann, U.; Bornscheuer, U.; Meier, M. A. R.; Metzger, J. O.; Schäfer, H. J. Oils and Fats as Renewable Raw Materials in Chemistry. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50* (17), 3854–3871.
- [64] Edrisi, S. A.; Dubey, R. K.; Tripathi, V.; Bakshi, M.; Srivastava, P.; Jamil, S.; Singh, H. B.; Singh, N.; Abhilash, P. C. *Jatropha curcas* L.: A crucified plant waiting for resurgence. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2015**, *41*, 855–862.
- [65] Makkar, H. P. S.; Becker, K. *Jatropha curcas*, a promising crop for the generation of biodiesel and value-added coproducts. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2009**, *111* (8), 773–787.
- [66] Odetoye, T. E.; Ogunniyi, D. S.; Olatunji, G. A. Preparation and evaluation of *Jatropha curcas* Linneaus seed oil alkyd resins. *Ind. Crops Prod.* **2010**, *32* (3), 225–230.
- [67] Odetoye, T. E.; Ogunniyi, D. S.; Olatunji, G. A. Improving *Jatropha curcas* Linnaeus oil alkyd drying properties. *Prog. Org. Coat.* **2012**, *73* (4), 374–381.
- [68] Chakraborty, S.; Todd, J.; Isbell, T.; Van Acker, R. C. Agronomic performance of the novel oilseed crop *Euphorbia lagascae* Spreng., (Euphorbiaceae) in southwestern Ontario. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *111*, 865–870.
- [69] Chakraborty, S.; Cici, S. Z. H.; Todd, J.; Loucks, C.; Van Acker, R. C. Exploring the weed biology of two potentially novel oilseed crops: *Euphorbia lagascae* and *Centropalus pauciflorus*. *Can. J. Plant Sci.* **2016**, *96* (4), 677–688.
- [70] Hettiarachchi, D. S.; Liu, Y. D.; Boddy, M. R.; Fox, J. E. D.; Sunderland, V. B. Contents of Fatty Acids, Selected Lipids and Physicochemical Properties of Western Australian Sandalwood Seed Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2013**, *90* (2), 285–290.
- [71] Carlston, E. F.; Lum, F. G. Isophthalic Acid Application in Alkyd Oils. *Ind. Eng. Chem.* **1957**, *49* (6), 1051–1053.
- [72] Niimura, N.; Miyakoshi, T.; Onodera, J.; Higuchi, T. Identification of ancient lacquer films using two-stage pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Archaeometry* **1999**, *41* (1), 137–149.

- [73] Kumanotani, J. Urushi (oriental lacquer) - a natural aesthetic durable and future-promising coating. *Prog. Org. Coat.* **1995**, *26* (2–4), 163–195.
- [74] Igo, S.; Honda, T.; Lu, R.; Kamiya, Y.; Miyakoshi, T. Application of derivatization pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry to analysis of archaeological lacquerwares. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2015**, *114*, 302–307.
- [75] Narita, C.; Yamada, K.; Tsujii, T. Solvent influence on crosslinking and surface characteristics of Urushi films. *Mater. Chem. Phys.* **2017**, *199*, 387–392.
- [76] Vogl, O. Oriental Lacquer, Poison Ivy, and Drying Oils. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38* (24), 4327–4335.
- [77] Ho, A. S. L.; Regert, M.; Marescot, O.; Duhamel, C.; Langlois, J.; Miyakoshi, T.; Genty, C.; Sablier, M. Molecular criteria for discriminating museum Asian lacquerware from different vegetal origins by pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **2012**, *710*, 9–16.
- [78] Bartus, J.; Simonsick, W. J.; Garner, C.; Nishiura, T.; Kitayama, T.; Hatada, K.; Vogl, O. Oriental Lacquer III. Composition of the Urushiol Fraction of the Sap of *Rhus verniciflua*. *Polym. J.* **1994**, *26* (1), 67–78.
- [79] Niimura, N.; Miyakoshi, T.; Onodera, J.; Higuchi, T. Structural Studies of Melanorrhoea usitata Lacquer Film Using Two-stage Pyrolysis/Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1996**, *10* (14), 1719–1724.
- [80] Ma, H. X.; Xu, Z. B.; Qiu, J. J.; Liu, C. M. Synthesis of artificial urushi via ring-opening reaction of benzoxazine with renewable cardanol. *Polymer* **2017**, *132*, 41–50.
- [81] Honda, T.; Lu, R.; Sakai, R.; Ishimura, T.; Miyakoshi, T. Characterization and comparison of Asian lacquer saps. *Prog. Org. Coat.* **2008**, *61* (1), 68–75.
- [82] Tsujimoto, T.; Ikeda, R.; Uyama, H.; Kobayashi, S. Synthesis and Curing of Crosslinkable Polyphenols from Urushiol Analogues. *Chem. Lett.* **2000**, *29* (10), 1122–1123.
- [83] Kobayashi, S.; Ikeda, R.; Oyabu, H.; Tanaka, H.; Uyama, H. Artificial Urushi: Design, Synthesis, and Enzymatic Curing of New Urushiol Analogues. *Chem. Lett.* **2000**, *29* (10), 1214–1215.
- [84] Ikeda, R.; Tanaka, H.; Oyabu, H.; Uyama, H.; Kobayashi, S. Preparation of Artificial Urushi via an Environmentally Benign Process. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74* (6), 1067–1107.
- [85] Tsujimoto, T.; Uyama, H.; Kobayashi, S. Synthesis and Curing Behaviors of Cross-Linkable Polynaphthols from Renewable Resources: Preparation of Artificial Urushi. *Macromolecules* **2004**, *37* (5), 1777–1782.
- [86] Ikeda, R.; Tanaka, H.; Uyama, H.; Kobayashi, S. Enzymatic Synthesis and Curing of Poly(cardanol). *Polym. J.* **2000**, *32* (7), 589–593.
- [87] Ikeda, R.; Tanaka, H.; Uyama, H.; Kobayashi, S. A new crosslinkable polyphenol from a renewable resource. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21* (8), 496–499.
- [88] Otsuka, T.; Fujikawa, S.; Yamane, H.; Kobayashi, S. Green polymer chemistry: the biomimetic oxidative polymerization of cardanol for a synthetic approach to ‘artificial urushi’. *Polym. J.* **2017**, *49* (3), 335–343.
- [89] Ikeda, R.; Tanaka, H.; Uyama, H.; Kobayashi, S. Synthesis and curing behaviors of a crosslinkable polymer from cashew nut shell liquid. *Polymer* **2002**, *43* (12), 3475–3481.



- [90] Lubi, M. C.; Thachil, E. T. Cashew nut shell liquid (CNSL) - a versatile monomer for polymer synthesis. *Des. Monomers Polym.* **2000**, *3* (2), 123–153.
- [91] Wexler, H. Polymerization of Drying Oils. *Chem. Rev.* **1964**, *64* (6), 591–611.
- [92] Porter, N. A.; Lehman, L. S.; Weber, B. A.; Smith, K. J. Unified Mechanism for Polyunsaturated Fatty Acid Autoxidation. Competition of Peroxy Radical Hydrogen Atom Abstraction,  $\beta$ -Scission, and Cyclization. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (21), 6447–6455.
- [93] Porter, N. A.; Wujek, D. G. Autoxidation of Polyunsaturated Fatty Acids, an Expanded Mechanistic Study. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (9), 2626–2629.
- [94] Porter, N. A. Mechanisms for the Autoxidation of Polyunsaturated Lipids. *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19* (9), 262–268.
- [95] Yin, H.; Xu, L.; Porter, N. A. Free Radical Lipid Peroxidation: Mechanisms and Analysis. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (10), 5944–5972.
- [96] Porter, N. A. Perspective on Free Radical Autoxidation: The Physical Organic Chemistry of Polyunsaturated Fatty Acid and Sterol Peroxidation. *J. Org. Chem.* **2013**, *78* (8), 3511–3524.
- [97] Zielinski, Z. A. M.; Pratt, D. A. Lipid Peroxidation: Kinetics, Mechanisms, and Products. *J. Org. Chem.* **2017**, *82* (6), 2817–2825.
- [98] Ye, G.; Courtecuisse, F.; Allonas, X.; Ley, C.; Croutxe-Barghorn, C.; Raja, P.; Taylor, P.; Bescond, G. Photoassisted oxypolymerization of alkyd resins: Kinetics and mechanisms. *Prog. Org. Coat.* **2012**, *73* (4), 366–373.
- [99] Brash, A. R. Lipoxygenases: Occurrence, Functions, Catalysis, and Acquisition of Substrate. *J. Biol. Chem.* **1999**, *274*, 23679–23682.
- [100] Maillard, B.; Ingold, K. U.; Scaiano, J. C. Rate Constants for the Reactions of Free Radicals with Oxygen in Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (15), 5095–5099.
- [101] Xu, L.; Davis, T. A.; Porter, N. A. Rate Constants for Peroxidation of Polyunsaturated Fatty Acids and Sterols in Solution and in Liposomes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (36), 13037–13044.
- [102] Lee, R.; Gryn'ova, G.; Ingold, K. U.; Coote, M. L. Why are secalkylperoxyl bimolecular self-reactions orders of magnitude faster than the analogous reactions of tert-alkylperoxyls? The unanticipated role of CH hydrogen bond donation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (34), 23673–23679.
- [103] Uhl, A.; Bitzer, M.; Wolf, H.; Hermann, D.; Gutewort, S.; Völkl, M.; Nagl, I. Peroxy Compounds, Organic. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2018; DOI: 10.1002/14356007.a19\_199.pub2.
- [104] Wilson, Z. R.; Siebert, M. R. Methyl Linoleate and Methyl Oleate Bond Dissociation Energies: Electronic Structure Fishing for Wise Crack Products. *Energy Fuels* **2018**, *32* (2), 1779–1787.
- [105] Howard, J. A.; Ingold, K. U. Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. VI. Alkyl aromatic and olefinic hydrocarbons. *Can. J. Chem.* **1967**, *45* (8), 793–802.
- [106] Porter, N. A.; Mills, K. A.; Carter, R. L. A Mechanistic Study of Oleate Autoxidation: Competing Peroxyl H-Atom Abstraction and Rearrangement. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (15), 6690–6696.

- [107] Tallman, K. A.; Pratt, D. A.; Porter, N. A. Kinetic Products of Linoleate Peroxidation: Rapid  $\beta$ -Fragmentation of Nonconjugated Peroxyls. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (47), 11827–11828.
- [108] Tallman, K. A.; Roschek, B.; Porter, N. A. Factors Influencing the Autoxidation of Fatty Acids: Effect of Olefin Geometry of the Nonconjugated Diene. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (30), 9240–9247.
- [109] Coxon, D. T.; Price, K. R.; Chan, H. W. S. Formation, isolation and structure determination of methyl linolenate diperoxides. *Chem. Phys. Lipids* **1981**, *28* (4), 365–378.
- [110] Chan, H. W. S.; Matthew, J. A.; Coxon, D. T. A hydroperoxyepidioxide from the autoxidation of a hydroperoxide of methyl linolenate. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, *5*, 235–236.
- [111] Hämäläinen, T. I.; Sundberg, S.; Hase, T.; Hopia, A. Stereochemistry of the Hydroperoxides Formed During Autoxidation of CLA Methyl Ester in the Presence of  $\alpha$ -Tocopherol. *Lipids* **2002**, *37* (6), 533–540.
- [112] Yurawecz, M. P.; Hood, J. K.; Mossoba, M. M.; Roach, J. A. G.; Ku, Y. Furan Fatty Acids Determined as Oxidation Products of Conjugated Octadecadienoic Acid. *Lipids* **1995**, *30* (7), 595–598.
- [113] Privett, O. S. Autoxidation and Autoxidative Polymerization. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1959**, *36* (10), 507–510.
- [114] Hämäläinen, T. I.; Sundberg, S.; Mäkinen, M.; Kaltia, S.; Hase, T.; Hopia, A. Hydroperoxide formation during autoxidation of conjugated linoleic acid methyl ester. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2001**, *103* (9), 588–593.
- [115] Pajunen, T. I.; Johansson, M. P.; Hase, T.; Hopia, A. Autoxidation of Conjugated Linoleic Acid Methyl Ester in the Presence of  $\alpha$ -Tocopherol: The Hydroperoxide Pathway. *Lipids* **2008**, *43* (7), 599–610.
- [116] Pajunen, T. I.; Koskela, H.; Hase, T.; Hopia, A. NMR properties of conjugated linoleic acid (CLA) methyl ester hydroperoxides. *Chem. Phys. Lipids* **2008**, *154* (2), 105–114.
- [117] Stratton, S. P.; Liebler, D. C. Determination of Singlet Oxygen-Specific versus Radical-Mediated Lipid Peroxidation in Photosensitized Oxidation of Lipid Bilayers: Effect of  $\beta$ -Carotene and  $\alpha$ -Tocopherol. *Biochemistry* **1997**, *36* (42), 12911–12920.
- [118] Greer, A. Christopher Foote's Discovery of the Role of Singlet Oxygen [ $^1\text{O}_2$  ( $^1\Delta_g$ )] in Photosensitized Oxidation Reactions. *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39* (11), 797–804.
- [119] Pryor, W. A.; Houk, K. N.; Foote, C. S.; Fukuto, J. M.; Ignarro, L. J.; Squadrito, G. L.; Davies, K. J. Free radical biology and medicine: it's a gas, man! *Am. J. Physiol. Regul. Integr. Comp. Physiol.* **2006**, *291* (3), R491–R511.
- [120] Bisby, R. H.; Morgan, C. G.; Hamblett, I.; Gorman, A. A. Quenching of Singlet Oxygen by Trolox C, Ascorbate, and Amino Acids: Effects of pH and Temperature. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103* (37), 7454–7459.
- [121] Chacón, J. N.; Gaggini, P.; Sinclair, R. S.; Smith, F. J. Photo and thermal-oxidation studies on methyl and phenyl linoleate: antioxidant behaviour and rates of reaction. *Chem. Phys. Lipids* **2000**, *107* (1), 107–120.

- [122] Hubert, J. C.; Venderbosch, R. A. M.; Muizebelt, W. J.; Klaasen, R. P.; Zabel, K. H. Singlet Oxygen Drying of Alkyd Resins and Model Compounds. *J. Coat. Technol.* **1997**, *69* (869), 59–64.
- [123] Frankel, E. N. Lipid Oxidation: Mechanisms, Products and Biological Significance. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61* (12), 1908–1917.
- [124] Frimer, A. A. The Reaction of Singlet Oxygen with Olefins: The Question of Mechanism. *Chem. Rev.* **1979**, *79* (5), 359–387.
- [125] van Gorkum, R.; Bouwman, E. The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249* (17–18), 1709–1728.
- [126] Soucek, M. D.; Khattab, T.; Wu, J. Review of autoxidation and driers. *Prog. Org. Coat.* **2012**, *73* (4), 435–454.
- [127] Spier, E.; Neuenschwander, U.; Hermans, I. Insights into the Cobalt(II)-Catalyzed Decomposition of Peroxide. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52* (5), 1581–1585.
- [128] Oyman, Z. O.; Ming, W.; van der Linde, R.; van Gorkum, R.; Bouwman, E. Effect of [Mn(acac)<sub>3</sub>] and its combination with 2,2'-bipyridine on the autoxidation and oligomerisation of ethyl linoleate. *Polymer* **2005**, *46* (6), 1731–1738.
- [129] van Gorkum, R.; Bouwman, E.; Reedijk, J. Fast Autoxidation of Ethyl Linoleate Catalyzed by [Mn(acac)<sub>3</sub>] and Bipyridine: A Possible Drying Catalyst for Alkyd Paints. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (8), 2456–2458.
- [130] Micciche, F.; Long, G. J.; Shahin, A. M.; Grandjean, F.; Ming, W.; van Haveren, J.; van der Linde, R. The combination of ascorbic acid 6-palmitate and [Fe<sup>III</sup><sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)]<sup>7+</sup> as a catalyst for the oxidation of unsaturated lipids. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360* (2), 535–545.
- [131] Comba, P.; Lee, Y. M.; Nam, W.; Waleska, A. Catalytic oxidation of alkanes by iron bispidine complexes and dioxygen: oxygen activation versus autoxidation. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (4), 412–414.
- [132] Oakley, L. H.; Casadio, F.; Shull, K. R.; Broadbelt, L. J. Examination of Mechanisms for Formation of Volatile Aldehydes from Oxidation of Oil-Based Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57* (1), 139–149.
- [133] Villaverde, J. J.; Santos, S. A.; Maciel, E.; Simões, M. M.; Neto, C. P.; Domingues, M. R.; Silvestre, A. J. Formation of oligomeric alkenylperoxides during the oxidation of unsaturated fatty acids: an electrospray ionization tandem mass spectrometry study. *J. Mass Spectrom.* **2012**, *47* (2), 163–172.
- [134] Muizebelt, W. J.; Hubert, J. C.; Venderbosch, R. A. M. Mechanistic study of drying of alkyd resins using ethyl linoleate as a model substance. *Prog. Org. Coat.* **1994**, *24* (1–4), 263–279.
- [135] Marton, B.; van der Ven, L. G.J.; Otto, C.; Uzunbajakava, N.; Hempenius, M. A.; Vancso, G. J. A depth-resolved look at the network development in alkyd coatings by confocal Raman microspectroscopy. *Polymer* **2005**, *46* (25), 11330–11339.
- [136] Nawar, W. W. Chemical Changes in Lipids Produced by Thermal Processing. *J. Chem. Educ.* **1984**, *61* (4), 299–302.
- [137] Juita; Dlugogorski, B. Z.; Kennedy, E. M.; Mackie, J. C. Identification and Quantitation of Volatile Organic Compounds from Oxidation of Linseed Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (16), 5645–5652.

- [138] Mallécol, J.; Lemaire, J.; Gardette, J. L. Yellowing of Oil-Based Paints. *Stud. Conserv.* **2001**, *46* (2), 121–131.
- [139] O'Neill, L. A. Application of infrared spectroscopy for the examination of the drying yellow discoloration of oil films. *Paint Technol.* **1963**, *27* (1), 44–47.
- [140] Russell, G. A. Deuterium-isotope Effects in the Autoxidation of Alkyl Hydrocarbons. Mechanism of the Interaction of Peroxy Radicals. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79* (14), 3871–3877.
- [141] Frenette, M.; Scaiano, J. C. Evidence for Hydroxyl Radical Generation During Lipid (Linoleate) Peroxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (30), 9634–9635.
- [142] Erich, S. J. F.; Adan, O. C. G.; Pel, L.; Huinink, H. P.; Kopinga, K. NMR Imaging of Coatings on Porous Substrates. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (18), 4500–4504.
- [143] Gezici-Koç, Ö.; Thomas, C. A. A. M.; Michel, M. E. B.; Erich, S. J. F.; Huinink, H. P.; Flapper, J.; Duivenvoorde, F. L.; van der Ven, L. G. J.; Adan, O. C. G. In-depth study of drying solvent-borne alkyd coatings in presence of Mn- and Fe- based catalysts as cobalt alternatives. *Mater. Today Commun.* **2016**, *7*, 22–31.
- [144] Preininger, O.; Vinklársek, J.; Honzík, J.; Mikysek, T.; Erben, M. A promising drying activity of environmentally friendly oxovanadium(IV) complexes in air-drying paints. *Prog. Org. Coat.* **2015**, *88*, 191–198.
- [145] Sturdy, L. F.; Yee, A.; Casadio, F.; Shull, K. R. Quantitative characterization of alkyd cure kinetics with the quartz crystal microbalance. *Polymer* **2016**, *103*, 387–396.
- [146] Smith, L. M.; Aitken, H. M.; Coote, M. L. The Fate of the Peroxyl Radical in Autoxidation: How Does Polymer Degradation Really Occur? *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51* (9), 2006–2013.
- [147] Ingold, K. U.; Pratt, D. A. Advances in Radical-Trapping Antioxidant Chemistry in the 21st Century: A Kinetics and Mechanisms Perspective. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (18), 9022–9046.
- [148] Lucarini, M.; Mugnaini, V.; Pedulli, G. F. Bond Dissociation Enthalpies of Polyphenols: The Importance of Cooperative Effects. *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (3), 928–931.
- [149] Watanabe, H.; Fujimoto, A.; Takahara, A. Characterization of Catechol-Containing Natural Thermosetting Polymer “Urushiol” Thin Film. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2013**, *51* (17), 3688–3692.
- [150] Oshima, R.; Yamauchi, Y.; Watanabe, C.; Kumanotani, J. Enzymic Oxidative Coupling of Urushiol in Sap of the Lac Tree, *Rhus vernicifera*. *J. Org. Chem.* **1985**, *50* (15), 2613–2621.
- [151] Lu, R.; Harigaya, S.; Ishimura, T.; Nagase, K.; Miyakoshi, T. Development of a fast drying lacquer based on raw lacquer sap. *Prog. Org. Coat.* **2004**, *51* (3), 238–243.
- [152] Lu, R.; Kanamori, D.; Miyakoshi, T. Characterization of Thitsiol Dimer Structures from *Melanorrhoea usitata* with Laccase Catalyst by NMR Spectroscopy. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2011**, *16* (2), 86–94.
- [153] Ikeda, R.; Tsujimoto, T.; Tanaka, H.; Oyabu, H.; Uyama, H.; Kobayashi, S. Man-made urushi: Preparation of crosslinked polymeric films from renewable resources via air-oxidation processes. *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* **2000**, *76* (10), 155–160.
- [154] Watanabe, H.; Fujimoto, A.; Nishida, J.; Ohishi, T.; Takahara, A. Biobased Polymer Coating Using Catechol Derivative Urushiol. *Langmuir* **2016**, *32* (18), 4619–4623.

- [155] Goldberg, M.; Farver, O.; Pecht, I. Interaction of Rhus Laccase with Dioxygen and Its Reduction Intermediates. *J. Biol. Chem.* **1980**, *255* (15), 7353–7361.
- [156] Terada, M.; Oyabu, H.; Aso, Y. Hardening Reaction of Alkenylcatechol Derivatives by Laccase from *Pycnoporus Coccineus*. *Shikizai Kyokaishi* **1994**, *67* (11), 681–687.
- [157] Ikeda, R.; Tanaka, H.; Uyama, H.; Kobayashi, S. Oxidative Polymerization of 2,6-Difluorophenol to Crystalline Poly(2,6-difluoro-1,4-phenylene oxide). *Macromolecules* **2000**, *33* (18), 6648–6652.
- [158] Bellettiere, S. J.; Mahoney, D. M. Multi-Metallic Complexes: The Next Generation of Driers. *J. Coat. Technol.* **1987**, *59* (752), 101–108.
- [159] Micciche, F.; van Straten, M. A.; Ming, W.; Oostveen, E.; van Haveren, J.; van der Linde, R.; Reedijk, J. Identification of mixedvalence metal clusters in drier solutions for alkyd-based paints by electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS). *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *246* (1–3), 80–83.
- [160] Tanase, S.; Bouwman, E.; Reedijk, J. Role of additives in cobalt-mediated oxidative crosslinking of alkyd resins. *Appl. Catal., A* **2004**, *259* (1), 101–104.
- [161] Spier, E.; Hermans, I. Enhancing the deperoxidation activity of cobalt(II)acetylacetonate by the addition of octanoic acid. *ChemPhysChem* **2013**, *14* (14), 3384–3388.
- [162] Turra, N.; Neuenschwander, U.; Baiker, A.; Peeters, J.; Hermans, I. Mechanism of the Catalytic Deperoxidation of *tert*-Butylhydroperoxide with Cobalt(II) Acetylacetonate. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16* (44), 13226–13235.
- [163] Chavez, F. A.; Mascharak, P. K. Co(III)-Alkylperoxo Complexes: Syntheses, Structure-Reactivity Correlations, and Use in the Oxidation of Hydrocarbons. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33* (8), 539–545.
- [164] Chavez, F. A.; Briones, J. A.; Olmstead, M. M.; Mascharak, P. K. Syntheses and Structures of Alkyl Peroxo Adducts of  $\beta$ -Diketonate Cobalt(III) Complexes and Their Role in Oxidation of Hydrocarbons and Olefin Epoxidation. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (7), 1603–1608.
- [165] Burg, A.; Shusterman, I.; Kornweitz, H.; Meyerstein, D. Three H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molecules are involved in the “Fenton-like” reaction between Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (24), 9111–9115.
- [166] Oyman, Z. O.; Ming, W.; van der Linde, R. Oxidation of model compound emulsions for alkyd paints under the influence of cobalt drier. *Prog. Org. Coat.* **2003**, *48* (1), 80–91.
- [167] Roy, S.; Roy, S.; Saha, S.; Majumdar, R.; Dighe, R. R.; Jemmis, E. D.; Chakravarty, A. R. Cobalt(II) complexes of terpyridine bases as photochemotherapeutic agents showing cellular uptake and photocytotoxicity in visible light. *Dalton Trans.* **2011**, *40* (6), 1233–1242.
- [168] Fiedler, A. T.; Fischer, A. A. Oxygen activation by mononuclear Mn, Co, and Ni centers in biology and synthetic complexes. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2017**, *22* (3–4), 407–424.
- [169] Moselage, M.; Li, J.; Ackermann, L. Cobalt-Catalyzed C–H activation. *ACS Catal.* **2016**, *6* (2), 498–525.
- [170] Nackerdien, Z.; Kasprzak, K. S.; Rao, G.; Halliwell, B.; Dizdaroglu, M. Nickel(II)- and cobalt(II)-dependent damage by hydrogen peroxide to the DNA bases in isolated human chromatin. *Cancer Res.* **1991**, *51* (21), 5837–5842.

- [171] Erich, S. J. F.; Gezici-Koç, Ö.; Michel, M. E. B.; Thomas, C. A. A. M.; van der Ven, L. G. J.; Huinink, H. P.; Flapper, J.; Duivenvoorde, F. L.; Adan, O. C. G. The influence of calcium and zirconium based secondary driers on drying solvent borne alkyd coatings. *Polymer* **2017**, *121*, 262–273.
- [172] Erich, S. J. F.; Laven, J.; Pel, L.; Huinink, H. P.; Kopinga, K. NMR depth profiling of drying alkyd coatings with different catalysts. *Prog. Org. Coat.* **2006**, *55* (2), 105–111.
- [173] van de Voort, F. R.; Ismail, A. A.; Sedman, J.; Emo, G. Monitoring the Oxidation of Edible Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1994**, *71* (3), 243–253.
- [174] Křižan, M.; Vinklárek, J.; Erben, M.; Císařová, I.; Honzíček, J. Autoxidation of alkyd resins catalyzed by iron(II) bispidine complex: Drying performance and in-depth infrared study. *Prog. Org. Coat.* **2017**, *111*, 361–370.
- [175] Warzeska, S. T.; Zonneveld, M.; van Gorkum, R.; Muizebelt, W. J.; Bouwman, E.; Reedijk, J. The influence of bipyridine on the drying of alkyd paints: a model study. *Prog. Org. Coat.* **2002**, *44* (3), 243–248.
- [176] Dubrulle, L.; Lebeuf, R.; Thomas, L.; Fressancourt-Collinet, M.; Nardello-Rataj, V. Catalytic activity of primary and secondary driers towards the oxidation and hydroperoxide decomposition steps for the chemical drying of alkyd resin. *Prog. Org. Coat.* **2017**, *104*, 141–151.
- [177] Erben, M.; Veselý, D.; Vinklárek, J.; Honzíček, J. Acylsubstituted ferrocenes as driers for solvent-borne alkyd paints. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, *353–354*, 13–21.
- [178] Smith, B. C. Attenuated Total Reflectance (ATR). In *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, 2nd ed., CRC Press: Boca Raton, FL, 2011; pp. 129–146.
- [179] Oyman, Z. O.; Ming, W.; van der Linde, R.; ter Borg, J.; Schut, A.; Bieleman, J. H. Oxidative drying of alkyd paints catalysed by a dinuclear manganese complex (MnMeTACN). *Surf. Coat. Int., Part B* **2005**, *88* (4), 269–275.
- [180] Bouwman, E.; van Gorkum, R. A study of new manganese complexes as potential driers for alkyd paints. *J. Coat. Technol. Res.* **2007**, *4* (4), 491–503.
- [181] Wu, J. Z.; Bouwman, E.; Reedijk, J. Chelating ligands as powerful additives to manganese driers for solvent-borne and waterborne alkyd paints. *Prog. Org. Coat.* **2004**, *49* (2), 103–108.
- [182] Lima, G. E. S.; Nunes, E. V.; Dantas, R. C.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P. Systematic investigation of the oxidative polymerization of linseed oil catalyzed by Co(II), Mn(II), and Fe(II) complexes with chelating nitrogen ligands. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2015**, *117* (2), 229–234.
- [183] Lima, G. E. S.; Nunes, E. V.; Dantas, R. C.; de Simone, C. A.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P. Catalytic Behaviors of Co<sup>II</sup> and Mn<sup>II</sup> Compounds Bearing β-Diimine Ligands for Oxidative Polymerization or Drying Oils. *J. Braz. Chem. Soc.* **2018**, *29* (2), 412–418.
- [184] Liu, Z.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Bouwman, E. New manganese-based catalyst systems for alkyd paint drying. *Prog. Org. Coat.* **2007**, *60* (4), 343–349.

- [185] Oyman, Z. O.; Ming, W.; van der Linde, R. Oxidation of  $^{13}\text{C}$  labeled ethyl linoleate monitored and quantitatively analyzed by  $^{13}\text{C}$  NMR. *Eur. Polym. J.* **2006**, *42* (6), 1342–1348.
- [186] van Gorkum, R.; Buda, F.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Bouwman, E.; Reedijk, J. Trigonal-Prismatic vs. Octahedral Geometry for  $\text{Mn}^{\text{II}}$  Complexes with Innocent Didentate Ligands: A Subtle Difference as Shown by XRD and DFT on  $[\text{Mn}(\text{acac})_2(\text{bpy})]$ . *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005* (11), 2255–2261.
- [187] van Gorkum, R.; Berding, J.; Tooke, D. M.; Spek, A. L.; Reedijk, J.; Bouwman, E. The autoxidation activity of new mixed ligand manganese and iron complexes with tripodal ligands. *J. Catal.* **2007**, *252* (1), 110–118.
- [188] van Gorkum, R.; Berding, J.; Mills, A. M.; Kooijman, H.; Tooke, D. M.; Spek, A. L.; Mutikainen, I.; Turpeinen, U.; Reedijk, J.; Bouwman, E. The Synthesis, Structures and Characterisation of New Mixed-Ligand Manganese and Iron Complexes with Tripodal, Tetradentate Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008* (9), 1487–1496.
- [189] Hage, R.; Iburg, J. E.; Kerschner, J.; Koek, J. H.; Lempers, E. L. M.; Martens, R. J.; Racherla, U. S.; Russell, S. W.; Swarthoff, T.; van Vliet, M. R. P.; Warnaar, J. B.; van der Wolf, L.; Krijnen, B. Efficient manganese catalysts for low-temperature bleaching. *Nature* **1994**, *369*, 637–639.
- [190] Hage, R.; Lienke, A. Applications of Transition-Metal Catalysts to Textile and Wood-Pulp Bleaching. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45* (2), 206–222.
- [191] Oyman, Z. O.; Ming, W.; Micciche, F.; Oostveen, E.; van Haveren, J.; van der Linde, R. A promising environmentally-friendly manganese-based catalyst for alkyd emulsion coatings. *Polymer* **2004**, *45* (22), 7431–7436.
- [191] Oyman, Z. O.; Ming, W.; van der Linde, R. Catalytic activity of a dinuclear manganese complex ( $\text{MnMeTACN}$ ) on the oxidation of ethyl linoleate. *Appl. Catal., A* **2007**, *316* (2), 191–196.
- [192] Jansen, J.; Franz, G. A.; Bergman, F. A. C.; Kleuskens, E. C.; Hage, R. Manganese salt complex as drier for coatings compositions. Patent WO 2011/098584 A1, August 18, 2011.
- [193] Meijer, M. D.; van Weelde, E.; Dijk, J. T. M.; Flapper, J. Drier for auto-oxidisable coating compositions. Patent WO 2013/092441 A1, June 27, 2013.
- [194] Meijer, M. D.; van Weelde, E.; Dijk, J. T. M.; Flapper, J. Drier for auto-oxidisable coating compositions. Patent WO 2013/092442 A1, June 27, 2013.
- [195] Maaijen, K.; Hage, R. Oxidatively curable coating composition. Patent WO 2017/103620 A1, June 26, 2017.
- [196] Hage, R.; de Boer, J. W.; Maaijen, K. Oxidatively curable coating composition. Patent WO 2014/122434 A1, August, 14, 2014.
- [197] Boomgaard, R. E.; Schier, H.; Kirchner, E. J. J.; Klaasen, R. P.; Hartl, F.; van der Leeuw, R. P. C.; Bakkeren, F. J. A. D. Oxidatively drying coating composition. Patent WO 03/029371 A1, April 10, 2003.
- [198] Hage, R.; Wesenhagen, P. V. Liquid hardening. Patent WO 2008/003652 A1, January 10, 2008.
- [199] Hubin, T. J.; McCormick, J. M.; Collinson, S. R.; Buchalova, M.; Perkins, C. M.; Alcock, N. W.; Kahol, P. K.; Raghunathan, A.; Busch, D. H. New Iron(II) and

- Manganese(II) Complexes of Two Ultra-Rigid, Cross-Bridged Tetraazamacrocycles for Catalysis and Biomimicry. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (11), 2512–2522.
- [200] Bouwman, E.; Reedijk, J.; Van Gorkum, R. Drier for Alkyd Based Coating. Patent EP 1382648 A1, 21 January, 21, 2004.
- [201] de Boer, J. W.; Hage, R.; Maaijen, K. Oxidatively curable coating composition. Patent WO 2014/122432 A1, August 14, 2014.
- [202] Martí, M.; Molina, L.; Alemán, C.; Armelin, E. Novel Epoxy Coating Based on DMSO as a Green Solvent, Reducing Drastically the Volatile Organic Compound Content and Using Conducting Polymers As a Nontoxic Anticorrosive Pigment. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, *1* (12), 1609–1618.
- [203] ASTM D5895-03. Standard Test Methods for Evaluating Drying or Curing During Film Formation of Organic Coatings Using Mechanical Recorders; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2003.
- [204] ISO 1522:2006. Paints and Varnishes - Pendulum Damping Test, International Organization for Standardization, 2006.
- [205] Micciche, F.; Oostveen, E.; van Haveren, J.; van der Linde, R. The combination of reducing agents/iron as environmentally friendlier alternatives for Co-based driers in the drying of alkyd paints. *Prog. Org. Coat.* **2005**, *53* (2), 99–105.
- [206] Micciche, F.; van Haveren, J.; Oostveen, E.; Ming, W.; van der Linde, R. Oxidation and oligomerization of ethyl linoleate under the influence of the combination of ascorbic acid 6-palmitate/iron-2-ethylhexanoate. *Appl. Catal., A* **2006**, *297* (2), 174–181.
- [207] van Haveren, J.; Oostveen, E. A.; Micciché, F.; Noordover, B. A. J.; Koning, C. E.; van Benthem, R. A. T. M.; Frissen, A. E.; Weijnen, J. G. J. Resins and additives for powder coatings and alkyd paints, based on renewable resources. *J. Coat. Technol. Res.* **2007**, *4* (2), 177–186.
- [208] de Boer, J. W.; Wesenhagen, P. V.; Wenker, E. C. M.; Maaijen, K.; Gol, F.; Gibbs, H.; Hage, R. The Quest for Cobalt-Free Alkyd Paint Driers. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, (21), 3581–3591.
- [209] Pirš, B.; Znoj, B.; Skale, S.; Zabret, J.; Godnjavec, J.; Venturini, P. Iron as an alternative drier for curing of high-solid alkyd coatings. *J. Coat. Technol. Res.* **2015**, *12* (6), 965–974.
- [210] Pirš, B.; Znoj, B.; Skale, S.; Zabret, J.; Godnjavec, J.; Berce, P.; Venturini, P. The Influence Of Co/Sr and Fe/Sr Driers on Film Formation of High Solid Alkyd Coatings. *Acta Chim. Slov.* **2015**, *62* (1), 52–59.
- [211] Jaroušek, J.; Šlosar, P. Suitability of a hexaisoindoline ferrum complex as a siccative. *Sb. Ved. Praci, Vys. Skola Chem. Technol., Pardubice* **1986**, *49b*, 381–390.
- [212] Kaufmann, H. P.; Fleiter, L. Pro- and Antioxidants in the Field of Fats XII: Heavy Metal-Complex-Compounds as Prooxidants, 3. Contribution: Iron Complex Salt of a Hydroxylated Cyclic Polyisoindoline. *Fette, Seifen, Anstrichm.* **1964**, *66* (10), 819–824.
- [213] Kieler, H. M.; Bierman, M. J.; Guzei, I. A.; Liska, P. J.; McGaff, R. W. Racemic iron(III) and cobalt(III) complexes containing a new pentadentate “helmet” phthalocyaninato ligand. *Chem. Commun.* **2006**, *31*, 3326–3328.



- [214] Dubrulle, L.; Lebeuf, R.; Nardello-Rataj, V. Oxidative drying properties of a helmet pentadentate phthalocyanine-derived iron(III) complex. *Prog. Org. Coat.* **2019**, *131*, 364–370.
- [215] Börzel, H.; Comba, P.; Hagen, K. S.; Lampeka, Y. D.; Lienke, A.; Linti, G.; Merz, M.; Pritzkow, H.; Tsymbal, L. V. Iron coordination chemistry with tetra-, penta- and hexadentate bispidine-type ligands. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 407–419.
- [216] Kalenda, P.; Holeček, J.; Veselý, D.; Erben, M. Influence of methyl groups on ferrocene on rate of drying of oxidizable paints by using model compounds. *Prog. Org. Coat.* **2006**, *56* (2–3), 111–113.
- [217] Stava, V.; Erben, M.; Vesely, D.; Kalenda, P. Properties of metallocene complexes during the oxidative crosslinking of air drying coatings. *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68* (5–6), 799–802.
- [218] Astruc, D. Why is Ferrocene so Exceptional? *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017 (1), 6–29.
- [219] Skobelev, I. Y.; Kudrik, E. V.; Zalomaeva, O. V.; Albrieux, F.; Afanasiev, P.; Kholdeeva, O. A.; Sorokin, A. B. Efficient epoxidation of olefins by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by iron “helmet” phthalocyanines. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (49), 5577–5579.
- [220] Brown, E. S.; Robinson, J. R.; McCoy, A. M.; McGaff, R. W. Efficient catalytic cycloalkane oxidation employing a “helmet” phthalocyaninato iron(III) complex. *Dalton Trans.* **2011**, *40* (22), 5921–5925.
- [221] McGaff, R. W. Bridged phthalocyanine-and naphthalocyanine-metal complex catalysts and methods of using and purifying the same. Patent US 0022233 A1, January 26, 2017.
- [222] Peterson, B. M.; Herried, M. E.; Neve, R. L.; McGaff, R. W. Oxidation of primary and secondary benzylic alcohols with hydrogen peroxide and *tert*-butyl hydroperoxide catalyzed by a “helmet” phthalocyaninato iron complex in the absence of added organic solvent. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (48), 17899–17903.
- [223] Neve, R. L.; Eidenschink, M. C.; Guzei, I. A.; Peterson, B. M.; Vang, G. M.; McGaff, R. W. Homogeneous catalytic oxidation of unactivated primary and secondary alcohols employing a versatile “Helmet” phthalocyaninato iron complex catalyst without added organic solvent. *ChemistrySelect* **2016**, *1* (16), 5182–5186.
- [224] Lefebvre, O.; Schaller, C.; Degott, P.; Müller, E. Vanadium-drier intaglio ink, Patent WO 2009/007288 A2, January 15, 2009.
- [225] Link, G.; Edelmann, D.; Stumpp, E. Use of special vanadium compounds as siccatives for oxidatively drying lacquers. Patent US 6063841 A, May 16, 2000.
- [226] Kirihaara, M. Aerobic oxidation of organic compounds catalyzed by vanadium compounds. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (19–20), 2281–2302.
- [227] Licini, G.; Conte, V.; Coletti, A.; Mba, M.; Zonta, C. Recent advances in vanadium catalyzed oxygen transfer reactions. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (19–20) 2345–2357.
- [228] Huber, S.; Cokoja, M.; Kühn, F. E. Historical landmarks of the application of molecular transition metalcatalysts for olefin epoxidation. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 25–32.
- [229] Maurya, M. R. Development of the coordination chemistry of vanadium through bis(acetylacetonato)oxovanadium(IV): synthesis, reactivity and structural aspects. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237* (1–2), 163–181.

- [230] Patel, K. S. Physicochemical studies of metal  $\beta$ -diketonates: VI. Magnetic properties of some oxovanadium(IV)  $\beta$ -keto-enolates. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43* (4), 667–669.
- [231] Lee, S.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C. Oxovanadium(IV) and dioxomolybdenum(VI) complexes: synthesis from the corresponding acetylacetonato complexes and X-ray structures. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, (1) 145–149.
- [232] Klöpping, H. L.; van der Kerk, G. J. M. Investigations on organic fungicides: IV. Chemical constitution and fungistatic activity of dithiocarbamates, thiuram sulphides and structurally related compounds. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1951**, *70* (10) 917–939.
- [233] Krakowiak, J. Lundberg, D.; Persson, I. A Coordination Chemistry Study of Hydrated and Solvated Cationic Vanadium Ions in Oxidation States +III, +IV, and +V in Solution and Solid State. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (18), 9598–9609.
- [234] Movius, W. G. Linck, R. G. Rate of reduction of ruthenium(III) complexes by chromium(II) and vanadium(II). *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92* (9), 2677–2683.
- [235] Holmes, S. M.; McKinley, S. G.; Girolami, G. S. Transition metal *p*-toluenesulfonate. *Inorg. Synth.* **2002**, *33*, 91–103.

## PŘÍLOHY

### Příloha 1

Honzíček, J. Curing of Air-Drying Paints: A Critical Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (28), 12485–12505.

### Příloha 2

Charamzová, I.; Vinklárek, J.; Honzíček, J. Effect of primary driers on oxidative drying of high-solid alkyd binder: Investigation of thickness effects by mechanical tests and infrared spectroscopy. *Prog. Org. Coat.* **2018**, *125*, 177–185.

### Příloha 3

Matušková, E.; Honzíček, J. Performance of Manganese(III) Acetylacetonate in Solvent-Borne and High-Solid Alkyd Formulations. *Materials* **2020**, *13* (3), 642.

### Příloha 4

Erben, M.; Veselý, D.; Vinklárek, J.; Honzíček, J. Acylsubstituted ferrocenes as driers for solvent-borne alkyd paints. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, *353–354*, 13–21.

### Příloha 5

Honzíček, J.; Vinklárek, J. Chemical curing of alkyd resin catalyzed by benzoylferrocene: Performance, kinetics, and thickness effects. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135* (16), 46184.

### Příloha 6

Honzíček, J.; Fedorova, T.; Vinklárek, J.; Mikysek, T.; Císařová, I. Modified Ferrocenes as Primary Driers for Formulations of Alkyd Paints. *Coatings* **2020**, *10*(9), 873.

### Příloha 7

Křižan, M.; Vinklárek, J.; Erben, M.; Císařová, I.; Honzíček, J. Autoxidation of alkyd resins catalyzed by iron(II) bispidine complex: Drying performance and in-depth infrared study. *Prog. Org. Coat.* **2017**, *111*, 361–370.

## **Příloha 8**

Křižan, M.; Vinklárek, J.; Erben, M.; Růžičková, Z.; Honzíček, J. Iron(II) complex with modified bispidine ligand: Synthesis and catalytic alkyd drying. *Inorg. Chim. Acta* **2019**, *486*, 636–641.

## **Příloha 9**

Honzíček, J.; Matušková, E.; Voneš, Š.; Vinklárek, J. Helmet Phthalocyaninato Iron Complex as a Primary Drier for Alkyd Paints. *Materials* **2021**, *14* (5), 1220.

## **Příloha 10**

Preininger, O.; Honzíček, J.; Kalenda, P.; Vinklárek, J. Drying activity of oxovanadium(IV) 2-ethylhexanoate in solvent-borne alkyd paints. *J. Coat. Technol. Res.* **2016**, *13* (3), 479–487.

## **Příloha 11**

Preininger, O.; Vinklárek, J.; Honzíček, J.; Mikysek, T.; Erben, M. A promising drying activity of environmentally friendly oxovanadium(IV) complexes in air-drying paints. *Prog. Org. Coat.* **2015**, *88*, 191–198.

## **Příloha 12**

Preininger, O.; Charamzová, I.; Vinklárek, J.; Císařová, I.; Honzíček, J. Oxovanadium(IV) complexes bearing substituted pentane-2,4-dionate ligands: Synthesis, structure and drying activity in solvent-borne alkyd paints. *Inorg. Chim. Acta* **2017**, *462*, 16–22.

## **Příloha 13**

Charamzová, I.; Machálková, A.; Vinklárek, J.; Císařová, I.; Honzíček, J. Benzyl substituted oxovanadium(IV) pentane-2,4-dionates: Synthesis, structure and drying properties. *Inorg. Chim. Acta* **2019**, *492*, 243–248.

## **Příloha 14**

Charamzová, I.; Vinklárek, J.; Kalenda, P.; Honzíček, J. Application of Oxovanadium Complex Stabilized by *N,N,N,N*-Chelating Ligand in Air-Drying Paints. *Coatings* **2018**, *8* (6), 204.

## **Příloha 15**

Honzíček, J.; Kalenda, P.; Veselý, D.; Vinklárek, J.; Charamzová, I. Nátěrové hmoty obsahující sikativy na bázi sloučenin vanadu, a použití těchto sloučenin jako sikativů v nátěrových hmotách. Patentový spis CZ 307597 B6, January 2, 2019.

## **Příloha 16**

Charamzová, I.; Vinklárek, J.; Kalenda, P.; Císařová, I.; Honzíček, J. Oxidovanadium(V) dithiocarbamates as driers for alkyd binders. *J. Coat. Technol. Res.* **2020**, *17* (5), 1113–1122.

## **Příloha 17**

Honzíček, J.; Kalenda, P.; Vinklárek, J.; Charamzová, I. Nátěrové hmoty obsahující sikativy na bázi sloučenin vanadu s kompenzujícími anionty sulfonových kyselin. Patentová přihláška CZ 2020-366 A3, January 5, 2022.

## **Příloha 18**

Klussmann, M.; Simpson, N.; Honzíček, J.; Kalenda, P.; Vinklárek, J.; Charamzová, I. Paints containing driers based on vanadium compounds bearing anions of sulfonic acids as counter ions. International Patent Application WO 2021/260037 A1, December 30, 2021.