



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 51/41
C 09 D 3/48

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

628 318

⑫① Gesuchsnummer:	4089/76	⑦③ Inhaber:	Moaco Metal Oxide Acylates Company, Lausanne
⑫② Anmeldungsdatum:	01.04.1976		
⑫③ Priorität(en):	01.04.1975 US 564040	⑦② Erfinder:	Jacobus Rinse, East Dorset/VT (US) Jacobus Carolus Antonius Vossen, Groenekan (NL)
⑫④ Patent erteilt:	26.02.1982		
⑫⑤ Patentschrift veröffentlicht:	26.02.1982	⑦④ Vertreter:	Fritz Isler, Patentanwaltsbureau, Zürich

⑤④ Verfahren zur Herstellung von neuen kondensierten metallhaltigen harzartigen Acylaten.

⑤⑦ Neue oligomere Harze, bestehend aus Acylaten von di- und/oder trivalenten Metallen, wobei jedes Metallatom an einen Rest einer einwertigen Säure mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen gebunden ist und die restlichen Valenzen oder jede der restlichen Valenzen des Metallatoms durch einen brückenbildenden Rest einer zweiwertigen Carbonsäure mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen besetzt sind, der die Verbindung zu einem anderen Metallatom herstellt. Diese Harze sind besonders geeignet als Überzugsmittel, auch im Gemisch mit oligomeren Metalloxidacylats. Sie werden erhalten durch Umsetzung eines Metalloxidacylates mit einer zweiwertigen Säure oder durch Einverleiben einer solchen Säure bei der Herstellung kondensierter oligomerer harzartiger Metallacylate.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von neuen kondensierten harzartigen Acylaten von zwei- und/oder dreiwertigen Metallen mit Ausnahme von Calcium, welche Acylate einen Acyloxy-Rest einer monobasischen Carbonsäure mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen und einen Diacyloxy-Rest einer dibasischen Carbonsäure mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man entweder (a) ein oligomeres zwei- und/oder dreiwertiges Metall-oxidacylat mit Ausnahme der Calciumverbindung, dessen Acyloxy-Rest von einer monobasischen Carbonsäure mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen stammt, mit einem dibasischen Carbonsäure-Reaktionsteilnehmer, welcher mindestens 6 Kohlenstoffatome enthält, umsetzt, oder (b) einen dibasischen Carbonsäure-Reaktionsteilnehmer mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen in ein Verfahren zur Herstellung kondensierter oligomerer organischer harzartiger Acylate aus einem monobasischen höheren Carbonsäure-Reaktionsteilnehmer, welcher mindestens einen Rest einer monobasischen Carbonsäure mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen enthält, und aus unkondensierten zwei- und/oder dreiwertigen Metallacylaten von monobasischen niederen flüchtigen Carbonsäuren mit höchstens 5 Kohlenstoffatomen, mit Ausnahme der entsprechenden Calciumverbindungen, welche als solche oder in situ gebildet verwendet werden, einverleibt.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1 (a), dadurch gekennzeichnet, dass man das Metalloxidacylat mit der dibasischen Carbonsäure erhitzt.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1 (b) zur Herstellung von kondensierten oligomeren harzartigen Acylaten aus zwei- und/oder dreiwertigen Metallen mit Ausnahme von Calcium, worin der Acylatrest ein Rest einer monobasischen höheren Carbonsäure mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen ist, aus einem monobasischen höheren Carbonsäure-Reaktionsteilnehmer, welcher den genannten Rest enthält, und aus unkondensierten Metallacylaten von monobasischen niederen flüchtigen Carbonsäuren mit höchstens 5 Kohlenstoffatomen als solche oder in situ gebildet, unter strengen Reaktionsbedingungen und unter Mithilfe eines freisetzens Mittels, wobei die genannte niedere monobasische Carbonsäure oder deren Ester mit einem niederen flüchtigen einwertigen Alkohol abgedampft wird, dadurch gekennzeichnet, dass man in dieses Verfahren einen dibasischen Carbonsäure-Reaktionsteilnehmer mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen einschliesst.

4. Verfahren nach Patentanspruch 2 oder 3, worin das Metall ein zweiwertiges Metall mit Ausnahme von Calcium ist und das Produkt ein oligomeres harzartiges divalentes Metallacylat der Formel $XMDMX$ enthält, worin jedes X ein Acyloxy-Rest einer monobasischen Säure mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen; D ein Diacyloxy-Rest einer zweibasischen Carbonsäure mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen und jedes M ein zweiwertiges Metallatom mit Ausnahme von Calcium ist.

5. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der dibasische Carbonsäure-Reaktionsteilnehmer in einer Menge entsprechend der Umwandlung von 1 bis 100% der brückenbildenden Sauerstoffatome in dem Produkt zu brückenbildenden Diacyloxy-Resten verwendet wird.

6. Verfahren nach Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der dibasische Carbonsäure-Reaktionsteilnehmer in einer Menge verwendet wird, welche zu einem Gemisch führt, welches 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10, Gewichtsprozent der den Diacyloxy-Rest enthaltenden Harzkomponente enthält, berechnet auf das vereinte Gewicht von Diacyloxy-Rest enthaltender Harzkomponente und Metalloxidacylat-Harzkomponente.

7. Produkt, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Patentanspruch 1.

8. Produkt nach Patentanspruch 7, hergestellt nach dem Verfahren gemäss einem der Patentansprüche 2 bis 6.

9. Verwendung von neuen kondensierten harzartigen Acylaten von zwei- und/oder dreiwertigen Metallen mit Ausnahme von Calcium, welche Acylate einen Acyloxy-Rest einer monobasischen Carbonsäure mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen und einen Diacyloxy-Rest einer dibasischen Carbonsäure mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen enthalten, in Überzugspräparaten.

10. Verwendung nach Patentanspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Überzugspräparat ausserdem ein Metalloxidacylat eines mindestens zweiwertigen Metalles enthält.

20 Während der letzten 20 Jahren wurden oligomere oder kondensierte organische Metallverbindungen von harzartiger Natur bekannt, nämlich Metalloxidacylate (MOA) von praktisch allen Metallen, welche eine Valenz von über 1 aufweist. Zahlreiche dieser Verbindungen wurden patentiert. Im 25 US-Patent No. 3.546.262 ist eine Anzahl dieser Patente erwähnt. Das US.-Patent No. 3.56.262 bezieht sich auf bivalente Metalloxidacylate (DMOA), und wichtige Aspekte der vorliegenden Erfindung können als Modifikation jener Erfindung in dem Sinne betrachtet werden, dass dasselbe 30 Verfahren verwendet werden kann und ausserdem, dass das brückenbildende Sauerstoffatom durch einen Rest einer dibasischen Carbonsäure mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen (D) ersetzt ist. Analoge Überlegungen gelten für trivalente Metalloxidacylate, welche z. B. im US-Patent 35 No. 3.634.476 beschrieben sind, und deren Verwandtschaft zu den entsprechenden neuen Verbindungen der vorliegenden Erfindung, in welchen die Sauerstoffatome durch Reste aus zweibasischen Carbonsäuren ersetzt sind. Es ist zu beachten, dass der Rest einer dibasischen Carbonsäure derjenige Rest 40 oder Rückstand einer Dicarbonsäure ist, welcher nach Entfernung oder Ersatz der beiden Wasserstoffatome der Carboxylgruppen der dibasischen Säure verbleibt.

Andere Patente, welche im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung von Interesse sind, sind z. B. US-Patent 45 No. 3.625.934, US-Patent No. 3.634.476, US-Patent No. 3.673.229. Das zweitgenannte Patent No. 3.634.476, welches sich auf die Herstellung von Metalloxidacylaten von Metallen mit einer Valenz von mindestens 2 bezieht, ist besonders interessant für die vorliegende Erfindung, weil es 50 die schweren Reaktionsbedingungen unterstreicht, welche auch notwendig sind, um die neuen Harzverbindungen nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung zu erzeugen, sowie die Vorteile der Verwendung von freisetzens Mitteln.

55 Allgemein gesprochen werden die DMOA gemäss US-Patent No. 3.546.262 hergestellt durch Umsetzung eines nicht kondensierten Acylates eines zweiwertigen Metalles, welches von einer niederen einwertigen Carbonsäure mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen abgeleitet ist, wie z. B. Ferroacetat, 60 mit einer höheren einwertigen Carbonsäure, welche mindestens 7 Kohlenstoffatome enthält, wie Stearinsäure, unter strengen Reaktionsbedingungen und unter Mithilfe eines freisetzens Mittels, wie ebenfalls in dem Patent hervorgehoben. Wie ferner im US-Patent No. 3.546.262 und in anderen Patenten erwähnt wird, ist es nicht notwendig, vorgelagerte unkondensierte zweiwertige Metallacylate zu verwenden, da die verwendeten Reaktionsbedingungen streng genug sind, um derartige Acylate in situ aus dem Metall per

se, den Metalloxiden, Metallcarbonaten oder Metallhydroxiden zu bilden. Wenn daher von unkondensierten zweiwertigen Metallacylaten von niederen einwertigen Carbonsäuren die Rede ist, bezieht es sich auf derartige unkondensierte Acylate an sich oder auf jene, welche in situ gebildet werden. Analoge Überlegungen gelten für die Herstellung von trivalenten Metalloxidacylaten und gemischten zweiwertigen/dreiwertigen Metalloxidacylaten, wie sie z. B. im US-Patent No. 3.634.476 beschrieben sind.

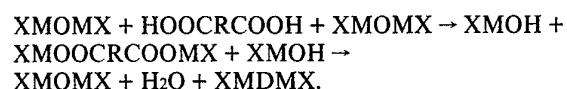
Es wurde ferner gefunden, dass es nicht notwendig ist, die höheren einwertigen Carbonsäuren mit mehr als 7 Kohlenstoffatomen als solche zu verwenden, sondern dass auch derartige Säuren, welche mit einem niedermolekularen, flüchtigen Alkohol, z. B. solchen mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, verestert sind, verwendet werden können. Diese Alkohole sind in dem Sinn flüchtig, dass sie flüchtiger sind als die einwertige Carbonsäure mit 7 oder mehr Kohlenstoffatomen. Auf dieselbe Weise können derartige Ester von einwertigen Carbonsäuren im erfindungsgemässen Verfahren verwendet werden. Die zweiwertigen Carbonsäuren werden jedoch als solche verwendet.

Wie bereits zuvor werden die Ausdrücke «Acyloxy» und «Acylat» als gleichwertig verwendet und der Rest einer Carbonsäure ist der Rest, welcher verbleibt, wenn der oder die Wasserstoffe der Carbonsäure ersetzt oder entfernt werden.

Wie im US-Patent No. 3.546.262 hervorgehoben, wird ein ausführliches Verfahren zur Herstellung oligomerer metallhaltiger harzartiger Verbindungen von zweiwertigen Metallen (DMOA) der Formel XMOMX beschrieben, in welcher jedes M ein zweiwertiges Metall und jedes X ein Acyloxyrest darstellt, dessen Acylrest aus der Gruppe Carbonsäureacyl und Dialkylphosphorsäureacyl ausgewählt ist, wobei jedes Carbonsäureacyl mindestens 6 Kohlenstoffatome und vorzugsweise 7 Kohlenstoffatome aufweist und jeder Alkylrest mindestens 5 Kohlenstoffatome aufweist. Die beschriebenen zweiwertigen Metalle sind insbesondere Zink, Blei, Kupfer, Kobalt, Mangan, Calcium, Cadmium, Barium, Strontium und zweiwertiges Zinn, Eisen und Chrom.

Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung kann leicht erkannt werden, wenn man feststellt, dass das brückenbildende Sauerstoffatom im US-Patent No. 3.546.262 durch einen zweiwertigen Rest einer zweibasischen Carbonsäure mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen ersetzt ist. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist dieser zweiwertige Rest von einer dimeren Linolsäure abgeleitet.

Dieser Ersatz kann erzielt werden, indem man die harzartigen oligomeren oder kondensierten Metallacylate gemäss US-Patent No. 3.546.262 unter den angeführten Bedingungen mit einer entsprechenden zweiwertigen Carbonsäure, welche mindestens 6 Kohlenstoffatome enthält, umsetzt. Obwohl keine theoretische Betrachtung der Erfindung notwendig ist, um diese zu verstehen, kann die Reaktion im wesentlichen wie nachstehend dargestellt betrachtet werden.



Die Vollendung der Reaktion kann in der Weise bestimmt werden, wie im oben genannten Patent beschrieben. In dieser Formel bedeutet X einen Rest einer einwertigen Carbonsäure mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen und D ist ein Rest einer zweibasischen Carbonsäure mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen und mit Vorteil ein Rest einer dimeren Linolsäure. In anderen Worten ist D -OOCR- oder -COO-, worin R mindestens 6 Kohlenstoffatome enthält und vorzugsweise ein aliphatischer oder carbocyclischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 oder mehr Kohlenstoff-Atomen ist.

Es ist zu beachten, dass gemäss der obenstehenden Formel die Anzahl an höheren einwertigen Carbonsäure-Resten das Vierfache der Anzahl an höher molekularen zweiwertigen Resten beträgt. Auf diese Weise entsteht ein Gemisch von 5 gleichen Teilen der neuen Verbindungen gemäss der vorliegenden Erfindung und der neuen Verbindungen gemäss US-Patent No. 3.546.262. Wenn es erwünscht ist, alle DMOA in XMDMX-Verbindungen umzuwandeln, ist es nur notwendig, lediglich zweimolare Teile an einwertigen Carbonsäuren im Verhältnis zur Anzahl Mole an zweiwertigen Carbonsäuren zu verwenden.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die zweibasischen Carbonsäuren als Reaktionsteilnehmer zusammen mit den übrigen Reaktionsteilnehmern in dem Verfahren verwendet, welches im US-Patent No. 3.546.262 beschrieben ist. Wenn es erwünscht ist, XMDMX und kein XMOMX als Produkt zu erhalten, werden diese zweibasischen Reaktionsteilnehmer in einem Molverhältnis von 1:2 in bezug auf die einwertigen höheren Carbonsäurereaktionsteilnehmer mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Es scheint, dass infolge der grösseren Affinität der zweiwertigen Carbonsäuren für die Metalle im Vergleich zu derjenigen von einwertigen Carbonsäuren, die zweiwertigen Carbonsäure-Reste leichter ein Verbindungsglied bilden als dass sie den Sauerstoff als Bindeglied haben. Anders ausgedrückt, wird der verbindende Sauerstoff durch eine verbindende Gruppe D ersetzt.

In einer Untersuchung dieser Reaktionen wurde gefunden, dass die zweiwertigen Carbonsäuren eine grössere Affinität für die zweiwertigen Metalle aufweisen als die einwertigen Carbonsäuren. Wenn daher die entsprechenden molaren Mengen an zweiwertigen Carbonsäuren im Überschuss von 1:2 im Vergleich zu den molaren Mengen an einwertigen höheren Carbonsäuren vorhanden sind, wächst die Kette gemäss der Formel XMDMDMDMX oder dergleichen. Im allgemeinen wird diese Art von Reaktion nicht bevorzugt, da derartige Verbindungen ein zu hohes Molekulargewicht aufweisen und zu schwer löslich und technisch zu handhaben sind, insbesondere wenn sie als Schutz- oder Zierüberzüge oder dergleichen verwendet werden. Sie weisen jedoch andere Anwendungsgebiete auf.

Andererseits wird oft bevorzugt, molare Verhältnisse von weniger als 1:2 an höheren zweiwertigen Carbonsäuren im Verhältnis zu der einwertigen Carbonsäure zu verwenden. 45 Unter solchen Umständen wird ein Gemisch von Verbindungen mit den Formeln XMOMX und XMDMX erhalten, welches für zahlreiche Zwecke vorteilhaft sein kann. Wie oben erwähnt ist es jedoch möglich, alle Verbindungen in Verbindungen der Formel XMDMX umzuwandeln, unter Verwendung des zweiwertigen höheren Carbonsäure-Reaktionsteilnehmers und des einwertigen höheren Carbonsäure-Reaktionsteilnehmers in einem molaren Verhältnis von ungefähr 1:2. Die molaren Verhältnisse sind ungefähre Angaben und können leicht um 10% oder mehr variieren, je nach der 55 relativen Flüchtigkeit der einwertigen höheren Carbonsäure und der Flüchtigkeit der zweiwertigen höheren Carbonsäure. Die leichter flüchtige der zwei höheren Carbonsäuren kann teilweise verdampft werden mit den noch leichter flüchtigen niederen Carbonsäuren und/oder mit den alkoholischen oder wässrigen freisetzen Mitteln.

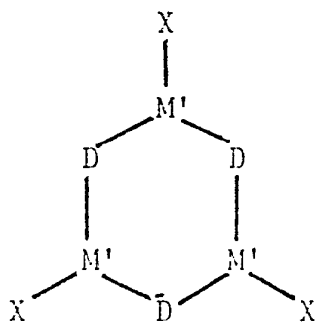
Im allgemeinen können dieselben zweiwertigen Metalle wie oben erwähnt im Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden, mit Ausnahme von Calcium. Bei Versuchen wurde gefunden, dass die entsprechenden Harze, welche von Calcium abgeleitet sind, derart hohe Schmelzpunkte aufweisen, dass es schwierig ist, die Reaktion zu vollenden, ohne dass Zersetzung eintritt. Infolge dieser Schwierigkeit umfasst daher die vorliegende Erfindung die Herstel-

lung derartiger, von Calcium abgeleiteten Harze nicht.

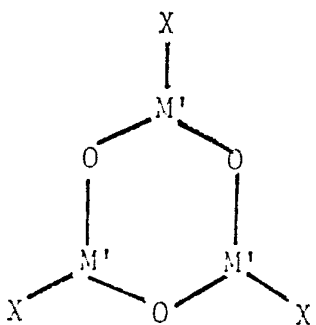
Die obigen Ausführungen, welche die erfindungsgemässe Herstellung von Verbindungen mit zweiwertigen Metallatomen betreffen, gelten analogerweise für die erfindungsgemässe Herstellung von Verbindungen, welche dreiwertige Metallatome enthalten. Verschiedene dreiwertige Metalle, welche für die vorliegende Erfindung nützlich sind, sind im US-Patent No. 3.634.476 erwähnt, und dreiwertige Metalle von besonderem Interesse für die vorliegenden neuen Harzverbindungen sind z. B. Eisen, Aluminium, Arsen, Nickel, Chrom, Wismut und Antimon. Die erfindungsgemäss erhaltenen Acylate dreiwertiger Metalle weisen voraussichtlich die folgende allgemeine Formel auf:



in welcher X und D dieselbe Bedeutung wie oben aufweisen, M' ein dreiwertiges Metallatom und n eine ganze Zahl darstellen. Obwohl $n = 2$ der obigen Formel entspricht und in den vorliegenden Schutzbereich fällt, ist n im allgemeinen mindestens gleich 3 in unassozierten Molekülen dieser erfindungsgemäss erhaltenen Verbindungen, so dass die Moleküle als



betrachtet werden können, in Übereinstimmung mit der Ringstruktur der entsprechenden Verbindungen MOA:

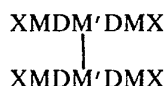


Ringstrukturen des obigen Typus können zu dimeren oder trimeren, usw. assoziieren, so dass $(XM'D)_3$ zu $(XM'D)_6$ oder $(XM'D)_9$, usw. wird.

Ferner ist es möglich, sowohl zweiwertige wie dreiwertige Metalle in einem Molekül zu haben in Übereinstimmung mit den entsprechenden MOA-Verbindungen von zwei- und dreiwertigen Metallen, wie sie z. B. im US-Patent No. 3.634.476 und dem britischen Patent No. 1.230.412 beschrieben sind. Derartige Verbindungen, hergestellt gemäss der Erfindung können wie folgt dargestellt werden:



und



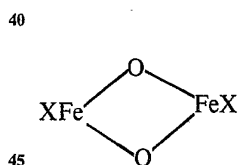
in welchen X, M, M' und D dieselbe Bedeutung wie oben aufweisen.

Die obigen Formeln entsprechen in ihrer unassozierten Form alle der folgenden allgemeinen Definition:

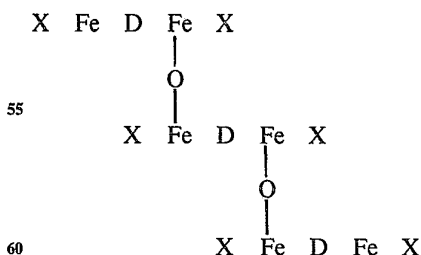
- 5 Ein oligomeres harzartiges Acylat, welches 2 bis 6 Metallatome pro Molekül aufweist, wobei jedes dieser Metallatome entweder zweiwertig (mit Ausnahme von Calcium) oder dreiwertig ist und jedes Metallatom an einen Acylrest gebunden ist, welcher ein Rest einer einwertigen Säure mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen ist, während die restliche Valenz oder jede der restlichen Valenzen des Metallatoms durch eine Acyloxygruppe eines Diacyloxyrestes einer zweiwertigen Carbonsäure mit 6 Kohlenstoffatomen besetzt ist, bzw. sind, und die andere Acyloxygruppe des Diacyloxy-Restes an ein anderes
- 10 Metallatom gebunden ist.

Es können jedoch auch andere Strukturmöglichkeiten bestehen, wie z. B. solche, die analog sind den im US-Patent No. 3.673.229 dargestellten Formeln, jedoch anstelle der brückenbildenden O, brückenbildende D enthalten, und alle diese zusätzlich möglichen Strukturen, zusammen mit den oben dargestellten Strukturen, können durch geeignete Auswahl der Ausgangsmaterialien und der Reaktionsbedingungen nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhalten werden, welches in Patentanspruch 1 definiert ist.

- 25 Die neuen Harze sind grösstenteils in Gemischen von Kohlenwasserstoffen mit nieder siedenden Alkoholen, wie Butanol, löslich. Wenn ihre Lösungen in einer dünnen Schicht aufgetragen werden, trocknen sie zu Hochglanzüberzügen. Die Metalle in diesen Überzügen können dieselben sein oder andere als in den verschiedenen oben erwähnten Patenten erwähnt. Dünne Schichten dieser Lösungen trocknen äusserst rasch, insbesondere wenn sie zweiwertige Metalle enthalten, welche durch Sauerstoff in den dreiwertigen Zustand umgewandelt werden können, wie dies z. B. bei
- 30 Eisen der Fall ist. Eine theoretische Erklärung dieser ungewöhnlichen Eigenschaft ist die folgende: In den bekannten DMOA-Verbindungen, in welchen Eisen verwendet wird, würde die Verbindung die Formel $XFeOFeX$ aufweisen. Jede Oxidation würde daher intramolekular gemäss der Formel



erfolgen. Hingegen führt die Oxidation der neuen erfindungsgemäss erhaltenen Verbindungen zu folgender Formel, weil eine intramolekulare Oxidation nicht möglich ist:



Wenn die Verbindungen des zweiwertigen Eisens in Lösungen verwendet werden, wie oben erwähnt, zusammen mit DMOA-Verbindungen und als dünne Schichten aufgetragen werden, verfestigen sich die dunklen Überzüge rasch unter Bildung eines klaren Filmes von rötlich-brauner Farbe. Die Farbe ändert sich rasch während des Trocknens.

Wenn zweiwertige Metalle verwendet werden, welche nicht

in den dreiwertigen Zustand oxidiert werden können, erfolgt das Trocknen etwas weniger rasch, doch sind Überzüge aus derartigen Harzmaterialien biegsamer als jene, welche aus den DMOA-Verbindungen allein erhalten werden. Infolge ihrer Trocknungseigenschaften sind die bevorzugt zur erfindungsgemässen Herstellung der Harze verwendeten Metalle Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel und Chrom, doch können andere Metalle, wie Zink, Blei, usw. ebenfalls verwendet werden, wie in den Harzen gemäss US-Patent No. 3.546.262. Falls notwendig oder wünschenswert, können Metalle, welche nur als zweiwertige Metalle oder dreiwertige Metalle existieren, und Metalle, welche sowohl als zweiwertige wie als dreiwertige Metalle existieren, zusammen verwendet werden, wie z. B. in $XZnDFeX$, welches ein Anstrichmittel von rotbrauner Farbe mit schützender Wirksamkeit ist.

Im allgemeinen können die neuen kondensierten Acylate in derselben Art verwendet werden wie die entsprechenden bekannten MOA-Verbindungen, wobei die Nützlichkeit unter anderem von der Identität des Metalles usw., wie in der oben geschriebenen Natur erwähnt, abhängt; so werden die DMOA-Verbindungen z. B. in Farben, Beizen, Druckfarben und Färbemitteln für Kunststoffe verwendet. Wenn die bevorzugten Metalle oder die bevorzugten zweiwertigen Säuren oder beide verwendet werden, weisen die neuen Acylate zusätzlich zu anderen wünschenswerten Eigenschaften den Vorteil auf, dass sie rascher trocknen, wenn deren Lösungen auf Substrate aufgetragen werden.

Besonders interessante Präparate sind solche Präparate, welche ein erfindungsgemäss erhaltenes harzartiges Acylat gemischt mit einer MOA-Verbindung (einem oligomeren Metalloxidacylat) enthalten. Derartige Präparate vereinen die nützlichen inherenten Eigenschaften des MOA und die Fähigkeit des rascheren Trocknens oder der besseren Filmbildung des, den zweiwertigen Säurerest enthaltenden neuen Harzes. In manchen Fällen werden bevorzugte Kombinationen erhalten, wenn die, das Diacyloxy-Bindeglied enthaltende Harzkomponente in einer Menge von 1 bis 20, vorzugsweise 3 bis 10 Gewichtsprozent vorhanden ist, berechnet auf das vereinte Gewicht von Diacyloxy-Bindeglied enthaltender Harzkomponente und Metalloxidacylat-Harzkomponente.

Wie aus den obigen Ausführungen ersichtlich, können derartige Präparate erhalten werden durch Vermischen eines neuen erfindungsgemäss erhaltenen Harzes mit einem MOA (entweder das entsprechende MOA oder ein anderes MOA), oder sie können hergestellt werden durch Umsetzung eines MOA mit einer zweiwertigen Carbonsäure in ausgewählten Proportionen, oder sie können in einem kombinierten Verfahren erhalten werden, in welchem das MOA und die den Diacyloxy-Rest enthaltende Komponente gleichzeitig gebildet werden, durch Einverleibung einer zweiwertigen Carbonsäure in ein MOA erzeugendes Verfahren in ausgewählten Proportionen, z. B. den oben und in den Ansprüchen erwähnten ausgewählten Mengenverhältnissen. Besonders bevorzugte Präparate werden oft erhalten, wenn etwa 3-5% der zweiwertigen Säure im Vergleich zur einwertigen Säure verwendet werden, z. B. wenn die zweiwertige Säure dimere Linolsäure ist und als einwertige Säure z. B. Tallölfettsäuren gewählt werden, z. B. wenn das Metall zweiwertiges Eisen ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die verwendete zweiwertige Säure dimere Linolsäure. Diese Säure kann entweder als solche oder zusammen mit anderen zweiwertigen Carbonsäuren verwendet werden; es ist wünschenswert, keine zu grossen Mengen an anderen zweiwertigen Säuren zu verwenden, damit die Verbindungen nicht unlöslich werden. Wenn z. B. Azelainsäure oder Sebazinsäure verwendet wird, sollten nicht mehr als 50% der Menge der dimeren Linolsäure ersetzt werden, und wenn Phthalsäuren verwendet werden, sollten nicht mehr als 25% davon die

dimere Linolsäure ersetzen.

In der vorliegenden Beschreibung ist der Ausdruck «dimere Linolsäure» als Bezeichnung für eine dimere Säure verwendet, welche im wesentlichen aus ungesättigten C_{18} -Fettsäuremolekülen durch Polymerisation unter Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zwischen verschiedenen C_{18} -Fettsäuremolekülen hergestellt wird, wobei Produkte erhalten werden, welche hauptsächlich Gemische von vorherrschenden C_{36} -zweiwertigen Säuren (dimer) und einigen C_{54} -dreiwertigen Säuren (trimer) sind, jedoch auch einige Monomere und ähnliche Produkte. Die zur Herstellung dieser «dimeren Linolsäure» verwendeten Ausgangsprodukte sind üblicherweise Linolsäuren und Oelsäuren. Beispiele von «dimerer Linolsäure» sind «Dimac» von Victor Wolf Ltd., England, und «EMPOL 1014» von Unilever-Emery N. V.

Selbstverständlich können andere zweibasische Säuren von im wesentlichen denselben Eigenschaften wie dimere Linolsäure im Handel erhältlich sein und dann nützlich sein für die wirtschaftliche Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens.

Die einbasische Säure kann jede der in den oben erwähnten Patenten beschriebene monobasische Säure sein. Es ist jedoch zu beachten, dass die filmbildenden Eigenschaften oder die Trocknungseigenschaft verbessert werden, wenn eine der Säurekomponenten oder beide stark ungesättigt sind, insbesondere wenn sie konjugierte Doppelbindungen enthalten. In dieser Beziehung werden Fettsäuren aus dehydratisiertem Ricinusöl als bevorzugte monobasische Säuren in der vorliegenden Erfindung verwendet. Wenn die Säurekomponente oder -komponenten einen hohen Anteil ungesättigter Verbindungen enthalten und insbesondere konjugierter Doppelbindungen, sollte das erfindungsgemässe Verfahren mit den üblichen Vorsichtsmassnahmen durchgeführt werden, um unerwünschte Nebenreaktionen, z. B. Addition von Hydrochinon, zu vermeiden.

Wie in den Verfahren gemäss der oben genannten Patente, wird das Metall im erfindungsgemässen Verfahren, wenn es im Überschuss vorhanden ist, fein verteilte Metalloxide bilden, was für gewisse Zwecke erwünscht ist.

Bei der Betrachtung der folgenden, rein illustrativen Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung ist zu beachten, dass die Beispiele im allgemeinen komplementär zu denjenigen der oben genannten Patente sind, in welchen die von der zweibasischen Carbonsäure verschiedenen Reaktionsteilnehmer, wie auch die Reaktionsbedingungen ausführlich beschrieben sind. Die Beendigung der Reaktion kann auf dieselbe Weise bestimmt werden wie in den früheren Patenten.

In den Beispielen bezieht sich die Bezeichnung «Tallölfettsäuren» auf handelsübliche Fettsäuregemische, welche von Tallöl abgeleitet sind. Es handelt sich um ein Gemisch von Fettsäuren mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, welches hauptsächlich aus Oelsäure und Linolsäure besteht. Praktisch dieselbe Mischung kann aus Sojabohnenöl erhalten werden und auf dieselbe Weise verwendet werden.

Beispiel 1

22,4 g Eisenpulver werden während 5 Stunden mit 60 g Essigsäure und 100 g Wasser am Rückfluss erhitzt, bis alles Eisen in Lösung ist. Das Wasser und die überschüssige Säure werden abdestilliert und 112 g Tallölfettsäuren werden langsam zugesetzt, während die Destillation weiterläuft, und die Temperatur steigt auf 150°C, wenn 112 g dimere Linolsäure zugesetzt wird. Dann wird die Temperatur auf 240°C erhöht und Dampf eingeblasen, bis keine weitere Destillation von Essigsäure beobachtet werden kann. (Anstelle von Dampf kann Wasser eingetropft werden). Die Dampfzufuhr

wird unterbrochen und der Ansatz mit 20 g Toluol gespült, um jegliche Feuchtigkeit zu entfernen. Das Harz (262 g) verfestigt sich etwa bei 150°C und wird in einem Gemisch von Xylol und Butanol 1:1 gelöst. Wenn die Lösung in dünner Schicht verteilt wird, trocknet sie innerhalb 5 Minuten zum nicht-klebrigen Zustand, wobei die dunkle Farbe in ein gelbliches Braun wechselt, welches durchsichtig ist.

Die Formel kann als X Fe D Fe X aufgestellt werden.

Unter Verwendung desselben Verfahrens, jedoch mit 28 oder 56 g dimerer Linolsäure, werden weniger viskose und etwas langsamer trocknende Harze erhalten. Man erhält sowohl X Fe D Fe X wie X Fe O Fe X.

Ersetzt man 56 g des Dimers durch 20 g Azelainsäure, so erhält man ein Harz mit einem höheren Schmelzpunkt und stärkerer Farbe. In dieser Modifikation sind die Reste D von Azelainsäure abgeleitet.

Beispiel 2

98 g Manganacetat werden mit 112 g Tallölfettsäuren und 112 g dimerer Linolsäure vermischt, auf 220°C erhitzt und mit Dampf behandelt, bis die Essigsäure entfernt ist. Das hellbraune Harz löst sich in einem Gemisch von Toluol und Butanol 2:1 und trocknet rasch in einer dünnen Schicht zu einem zähen braunen Überzug (durchsichtig)

Die Formel für dieses Beispiel kann als X Mn D Mn X aufgestellt werden.

Beispiel 3

32 g Zinkoxid werden mit 112 g Sojabohnenfettsäure, 112 g dimerer Linolsäure und 24 g Essigsäure vermischt. Bei 170°C wird Dampf eingeblasen und die Temperatur auf 240°C erhöht. Das fast farblose Harz löst sich in einem Gemisch von Lackbenzin (Mineral spirits), Xylol und Butanol im Verhältnis 10:5:10. Es trocknet zu einem klaren Überzug.

Die Formel für dieses Beispiel kann mit X Zn D Zn X angegeben werden.

Beispiel 4

100 g Nickelacetat werden mit 100 g dimerer Linolsäure und 123 g Tallölfettsäuren vermischt, auf 240°C erhitzt und mit Dampf behandelt. Ein durchsichtiges hellgrünes Harz wird erhalten, welches in einem Gemisch von Xylol und Isoamylalkohol löslich ist.

Die Formel für dieses Beispiel kann mit X Ni D Ni X angegeben werden.

Beispiel 5

80 g Kupferacetat werden mit 112 g dimerer Linolsäure und 112 g Tallölfettsäuren auf 180°C erhitzt und mit 40 g Wasser behandelt. Die Ausbeute ist 244 g eines dunkelgrünen Harzes, welches in Xylol-Butanol-Gemischen löslich ist und als grüner Schutzanstrich für Holz verwendet werden kann.

Die Formel für dieses Beispiel kann mit X Cu D Cu X angegeben werden.

Anstelle der Tallölfettsäuren kann Naphthensäure verwendet werden. Auch können 28 g dimerer Linolsäure durch 16 g Terephthalsäure ersetzt werden.

Beispiel 6

100 g Kobaltacetat werden mit 112 g Aethylcapronsäure und 112 g dimerer Stearinsäure auf 200°C erhitzt, worauf Dampf eingeblasen wird. Ein Teil der Aethylcapronsäure

destilliert mit der Essigsäure und dem Dampf ab, wobei ein violett-blaues Harz (238 g) in Form eines durchsichtigen Wachses erhalten wird.

Die Formel für dieses Beispiel kann mit X Co D Co X angegeben werden.

Anstelle von Kobaltacetat kann auch Kobalthydroxid mit Essigsäure verwendet werden.

Beispiel 7

34 g Chrom-(II)-acetat werden mit 56 g dimerer Linolsäure und 56 g Oelsäure gemischt und auf 200°C erhitzt, worauf Dampf eingeblasen wird. Das erhaltene Harz trocknet, wenn es in dünner Schicht aufgetragen wird, rasch zu einem durchsichtigen, leuchtend grünem Überzug.

Die Formel für dieses Beispiel kann mit X Cr D Cr X angegeben werden.

Beispiel 8

200 g Ferrooxidtallat T Fe O Fe T (T = Tallölfettsäure) werden mit 10 g dimerer Linolsäure vermischt und auf 230°C erhitzt. Das Kondensationswasser wird mit 50 g Lackbenzin (Mineral spirits) entfernt. Die Trocknungszeit eines Harzfilmes wird um 75% gekürzt im Vergleich zum Ausgangsmaterial. Man erhält eine Lösung von X Fe D Fe X in X Fe O Fe X in einem molaren Verhältnis von etwa 1:9.

Während dieses Beispiel die Verwendung von etwa 5% dimerer Linolsäure gezeigt hat, können wesentlich grössere prozentuale Anteile verwendet werden im Verhältnis zur Menge an MOA. Die Menge an dimerer Linolsäure sollte jedoch 80% des Gewichtes des MOA nicht übersteigen.

Beispiel 9

112 g Eisenpulver werden während 5 Stunden mit 300 g Essigsäure und 300 g Wasser am Rückfluss erhitzt, bis alles Eisen in Lösung gegangen ist. Eine Lösung von 60 g CrO₃ in 60 g Wasser wird sodann zugesetzt. Das Ferroacetat wird zu Ferriacetat oxidiert. Das Wasser und der Überschuss an Säure werden abdestilliert und 720 g Tallölfettsäuren langsam zugesetzt, während die Destillation weiterläuft und die Temperatur steigt auf 150°C, wenn 15 g dimere Linolsäure eingeführt wird. Dann wird die Temperatur auf 240°C erhöht und Dampf eingeblasen, bis keine weitere Destillation von Essigsäure mehr beobachtet wird. (Anstelle von Dampf kann Wasser eingetropft werden.)

Die Dampfbehandlung wird unterbrochen und der Ansatz mit 30 g Toluol gespült, um Rückstände von Feuchtigkeit zu entfernen.

Das Harz verfestigt sich bei etwa 150°C und wird in einem Gemisch von «White spirit» und Butanol gelöst. In dünner Schicht aufgetragen trocknet die Lösung klebefrei innerhalb 15 Minuten zu einer rötlich-braunen Farbe.

Beispiel 10

200 g Ferrioxidtallat (OFeT)₃ werden mit 28 g dimerer Linolsäure vermischt und auf 230°C erhitzt. Das Kondensationswasser wird mit 50 g Lackbenzin ausgepült. Die Trocknungszeit eines Films aus dem Harz wird um 75% herabgesetzt im Vergleich zu derjenigen des Ausgangsmaterials. Dieses Beispiel zeigt die Verwendung von etwa 10% dimerer Säure. Wesentlich grössere Mengen an dimerer Säure können verwendet werden im Verhältnis zur Menge an Metalloxydacylaten.