



KORRIGERT FORSIDE / CORRECTED FRONT COVER

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **327262**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.
C09D 7/04 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20023325	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	2002.07.10	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	2002.07.10	(30)	Prioritet	2001.07.11, DE, 10133727
(41)	Alm.tilgj	2003.01.13			
(45)	Meddelt	2009.05.25			
(73)	Innehaver	Borchers GmbH, Berghausener Strasse 100, 40764 Langenfeld, DE			
(72)	Oppfinner	Andreas Steinert, Lindberghstrasse 49, D-40764 Langenfeld, DE			
		Peter Manshausen, Marienstrasse 86, 50767 KÖLN, DE			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO			

(54)	Benevnelse	Anvendelse av blandinger av organiske forbindelser som anti-huddannelsesmidler			
(56)	Anførte publikasjoner	US 6156661 A			
(57)	Sammendrag				

Det er beskrevet blandinger av spesielle organiske forbindelser (additivkombinasjoner), som kan anvendes som hudforhindringsadditiver i oksidativt tørkende lakker, henholdsvis lakkssystemer.

Foreliggende oppfinnelse vedrører blandinger av spesielle organiske forbindelser (additivkombinasjoner) fra gruppen av organiske hydroksylaminer, β -dikarbonylforbindelser og/eller utvalgte derivater av maursyre og deres anvendelse som additiver som forhindrer huddannelse i oksidativt tørkende lakker, henholdsvis

5 lakksystemer. Blandingene som anvendes ifølge oppfinnelsen er egnede til i lufttørkende lakker å forebygge uønsket huddannelse, og forbedre gjennomtørkingen av lakkfilmene etter påføring og å redusere misfargingstendensen av den påførte lakkfilmen. De er også anvendelige som påsprøytingsmidler for å forhindre hud i trykkfarger.

10

Oppfinnelsen anvendes innenfor området av fargeløse og pigmenterte oksidativt tørkende lakker og farger på basis av oksidativt tørkende oljer, alkydharpikser, epoksyestere og andre oksidativt tørkende foredlede oljer samt trykkfargene. Det beskrives nye additiver som er i stand til å forsinke huddannelsen i de ovenfor nevnte

15 lakksystemene. I tillegg er slike additivsystemer i stand til å forbedre gjennomtørkning og misfargingstendens i lakksystemene.

20

Oljer og bindemidler som ved innvirkningen av oksygen (fortrinnsvis luftoksygen) ved hjelp av tilsats av tørrstoffer, for eksempel metallkarboksylat av overgangsmetaller, tverrbinder oksidativt og derved fører til en fast bindemiddelfilm kan ved lagringen i

åpent eller lukket kar på overflaten ofte danne en hud. Denne tverrbindingen som finner sted før den egentlige anvendelsen av produktet er i høy grad uønsket og må derfor unngås, idet den for eksempel vanskeliggjør håndteringen av lakken og ofte forstyrrer den jevne fordelingen av sikkativene. Ved anrikning og innbygning av de

25 tørkningsnødvendige sikkativene i lakk huden som dannes, kan det forekomme betydelige tørkeforsinkelser av lakken ved påføringen.

30

Huddannelse er også ved påført lakkfilm uheldig og derved uønsket. En for rask tørking av lakkoverflaten forhindrer jevn gjennomtørking av de nedre filmsjiktene ved

avskjermingen fra det tørkningsnødvendige oksygenet, som ved for rask overflatetørking ikke kan trenge inn i og fordele seg i lakkfilmen. Derav kan for eksempel resultere utflyttingsforstyrrelser av lakkfilmen, vedhengsproblemer eller ikke tilstrekkelig harde filmer.

35

Det tilhører følgelig teknikkens stand å tilsette lakken uorganiske stoffer som hemmer reaksjonen mellom sikkativmetallet og (luft)oksygen. Dette kan så vel skje ved binding av oksygenet som ved kompleksdannelse av sikkativmetallet. Oppstillinger av kjente

forbindelser for dette formålet finnes for eksempel i H. Kittel "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen", Colomb Verlag 1976; J. Bieleman "Lackadditive" Wiley VCH 1998 eller Römpf Lexikon "Lacke und Druck-farben", Thieme Verlag 1998.

- 5 Videre beskriver i DE-A 3 418 988 anvendelsen av alifatiske α -hydroksyketoner som midler som forhindrer huddannelse, i DE-A 1 519 103 nevnes N,N-dialkylerte hydroksylaminer for dette anvendelsesformålet. Disse fører imidlertid ved anvendelse alene til sterke tørkeforsinkelser på grunn av deres lave flyktighet og ofte også til reduserte filmhårdheter, slik at deres anvendelsesmuligheter er begrensede og slik at de
- 10 ikke kunne etablere seg som midler som forhindrer huddannelse. I EP-A 0 903 380 er anvendelsen av α -ketofunksjonerte karboksylsyre og dikarboksylsyre samt deres derivater, eventuelt i kombinasjon med diketoforbindelser beskrevet som midler som forhindrer huddannelse. En uheldig egenskap ved slike produkter ligger imidlertid i deres bare begrensede stabilitet og dermed begrensede holdbarhet. I WO 00/11090
- 15 anbefales endelig pyrazol- eller imidazolderivater, eventuelt i kombinasjon med alifatiske diketoner, spesielt acetylaceton for dette formålet. De nevnte aromatiske aminene bevirker imidlertid sterke misfarginger av lakkblandingen og også av den påførte lakkfilmen og forårsaker likeledes sterke tørkeforsinkelser.
- 20 US 6156661 beskriver en vandig oppløsning for fjernelse av kjemiske rester på en metall- eller dielektrikaoverflate innholdende blandinger av:
 - en mono-, di- eller trifunksjonell karboksylsyre
 - et kvaternært amin, ammoniumhydroksid, hydroksylamin, hydrazin eller salter derav.
- 25 Disse anvendes som bufferstoffer. Det anvendes sure (pH-verdi 3,5-7,0) vandige oppløsninger av komponentene, US 6156661 nevner rensing av metalloverflater som anvendelsesformål for de nevnte blandinger.

Innenfor teknikken anvendes som midler som forhindrer huddannelse mest oksimer

30 (spesielt butanonoksim) eller egnede fenoliske forbindelser. De fenoliske hudforhindringsmidlene oppviser imidlertid en signifikant tørkeforsinkelse, slik at de alene bare kommer på tale for bestemte lakkformuleringer. Oksimer som for eksempel metyletylketoksimet eller butyraldoksimet viser derimot, på grunn av deres flyktighet, bare lave tørkeforsinkelser. Den mest betydningsfulle ulempen ved de i dag i stort

35 omfang anvendte oksimene ligger i deres toksisitet. Følgelig ble det i en langtidsinhaleringsundersøkelse på rotter og mus etter eksponering mot butanonoksim observert en forøket opptreden av levertumorer, på grunn av dette ble stoffet av den tyske MAK-kommisjonen klassifisert som cancerogen kategori III A 2 (MAK-liste

1997). For brukeren medfører dette at det må opprettholdes omstendelige personlige beskyttelsesforholdsregler ved bearbeidelsen av lakker som inneholder oksimer som middel som forhindrer huddannelse.

- 5 Oppgaven ved foreliggende oppfinnelse var følgelig å tilveiebringe nye additiver som forhindrer huddannelsen i lakk og farger over et langt tidsrom, og som derved bare har en lav tørkeforsinkelse. Dessuten skal disse ikke negativt påvirke de oppnådde filmhårdhetene for lakkfilmene, ikke forårsake noen misfarging og ikke ha noen uheldige toksikologiske egenskaper.

10

De ifølge oppfinnelsen tilveiebrakte additiver er blandinger av spesielle organiske forbindelser som innarbeides som hudforhindrengsmiddel i mange forskjellige oksidativt tørkende lakker og farger og som på grunn av deres fysikalske egenskaper er uproblematiske og kan anvendes mangesidig i tilsvarende lakkformuleringer.

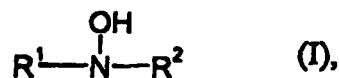
15

- Det er overraskende funnet at disse kravene løses ved blandinger bestående av de i det følgende beskrevne organiske forbindelsene. Spesielt kunne også de ovenfor angitte ulempene ved de beskrevne hydroksylaminene som hudforhindrengsmiddel unngås ved kombinasjon av slike stoffer med de i det følgende beskrevne ytterligere forbindelsene og dermed kunne kravene til midler som forhindrer huddannelse bedre oppnås med produktene.

20

Gjenstand for oppfinnelsen er følgelig anvendelse av blandinger av organiske forbindelser som har formel (I),

25

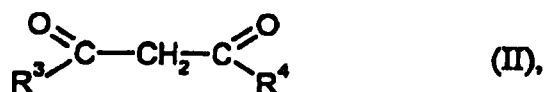


hvor i restene

- 30 R^1 og R^2 uavhengig av hverandre står for hydrogen (H), alkylrest $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, lineær eller forgrenet, eventuelt umettet, eventuelt mono- eller polysubstituert, eller arylrest med $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ eller aralkylrest med $\text{C}_7\text{-C}_{14}$ eller cykloalkylrest med $\text{C}_5\text{-C}_7$,

med organiske forbindelser som har formel (II)

35



hvor, uavhengig av hverandre, restene

5 R^3 betyr hydrogen (H), alkylrest $\text{C}_1\text{-C}_{19}$, eventuelt umettet, hydroksylrest, alkoksyrest med $\text{C}_1\text{-C}_7$, aminrest $-\text{NR}^7\text{R}^8$, hvor R^7 og R^8 uavhengig av hverandre betyr hydrogen (H) eller alkylrest $\text{C}_1\text{-C}_6$ og

R^4 betyr hydrogen (H), hydroksylrest, alkylrest $\text{C}_1\text{-C}_{19}$, eventuelt umettet, alkoksyrest med $\text{C}_1\text{-C}_7$, aminrest $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$, hvor R^9 og R^{10} uavhengig av hverandre betyr hydrogen
10 (H) eller alkylrest $\text{C}_1\text{-C}_6$

og/eller organiske forbindelser som har formel (III)



15

hvor, uavhengig av hverandre restene

R^5 betyr hydrogen (H), hydroksylrest eller alkoksyrest med $\text{C}_1\text{-C}_7$ og

R^6 betyr hydrogen (H) eller aminrest $-\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ med rester R^{11} og R^{12} uavhengig av
20 hverandre som hydrogen (H), alkylrest med $\text{C}_1\text{-C}_6$, cykloalkylrest med $\text{C}_5\text{-C}_7$, eventuelt substituert eller aminrest $-\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ likeledes eventuelt substituert,

under den forutsetning at

R^5 og R^6 ikke samtidig er hydrogen (H), som anti-huddannelsesmidler ved oksidativt
25 tørkende malinger og belegg.

I forbindelse med oppfinnelsen anvendes blandinger av organiske forbindelser med generelle formler (I) til (III) alene eller som oppløsninger eller dispersjoner eller emulsjoner i vann og/eller organiske oppløsningsmidler. Herved er alle vanlige
30 oppløsningsmidler, for eksempel aromater, testbensiner, ketoner, alkoholer, etere og fettsyrestere anvendbare.

Ifølge oppfinnelsen kan de organiske forbindelsene med generelle formler (I) til (III) anvendes i et vidt blandingsområde med hverandre. Fortrinnsvis anvendes de i forhold (I) : (II) eller (III) = 0,1 : 10 til 10: 0,1 deler. I en blanding bestående av alle tre komponenter kan hver av komponentene uavhengig av hverandre fortrinnsvis anvendes i forhold på 0,1 – 10 til de i ethvert tilfelle andre bestanddeler. De kan anvendes rene eller i vandige oppløsninger eller vandig dispersjon, henholdsvis emulsjon eller i form av oppløsninger i organiske oppløsningsmidler, hvorved vandig i denne sammenhengen skal bety at vann enten er eneste oppløsningsmiddel eller er tilsatt i et omfang på over 50 vekt% på basis av oppløsningsmiddelblandingen ved siden av vanlige organiske oppløsningsmidler (for eksempel alkoholer).

Den anvendte mengden av de ifølge oppfinnelsen anvendte organiske oppfinnelsene som midler som forhindrer huddannelsen avhenger i første rekke av innholdet av bindemiddelet og de anvendte sikkativene for den aktuelle lakkformuleringen. Som regel skal det tilsettes mellom 0,001 og 2,0 vekt% av blandinger av forbindelsene av formel (I) til (III). Foretrukne anvendte mengder er 0,01 til 0,5 vekt%, i hvert tilfelle på basis av den samlede sammensetning av lakkformuleringen. De påkrevde anvendte mengder avhenger også av typen av bindemidler og de anvendte pigmentene. Følgelig kan i spesielle systemer den relative additivmengden som anvendes også være større enn 2,0 vekt% (på basis av den samlede sammensetningen).

Det er en fordel ved blandningene som anvendes ifølge oppfinnelsen at de i en bred palett av bindemidler og ved anvendelse av forskjellige sikkativer på pålitelig måte forhindrer huddannelse, men ikke påvirker andre tørkeegenskaper av lakken i negativ retning.

25 EKSEMPLER

Utførelsesformer

Eksempelvis nevnes i det følgende utførelsesformer av de for anvendelse ifølge oppfinnelsen egnede blandinger av organiske forbindelser med formlene (I)-(III) som hudforhindringsmidler:

- a) 19% dietylhydroksylamin, 22% dietylformamid, 59% vann;
- b) 19% dietylhydroksylamin, 22% dietylformamid, 59% etanol;
- c) 15% dietylhydroksylamin, 9% 2,4-pentandion, 60% etanol, 16% vann;

- d) 19% dietylhydroksylamin, 17,5% N-metylacetoacetamid, 63,5% etanol;
- e) 10% dietylhydroksylamin, 9% hydrazinkarboksylsyreetyler, 79,5% etanol, 1,5% vann;
- 5 f) 25% dibenzylhydroksylamin, 15% N-metylacetoacetamid, 10% etanol, 50% aceton;
- g) 23% dibenzylhydroksylamin, 10% dietylformamid, 10% etanol, 57% aceton;
- 10 h) 10% dietylhydroksylamin, 9% malonsyre, 10% dietylformamid, 60% etanol, 11% vann;
- i) 10% dietylhydroksylamin, 9% etylformiat, 50% etanol, 31% vann;
- 15 j) 10% dietylhydroksylamin, 10% aceteddiksyreetyler, 78% vann;
- k) 10% dietylhydroksylamin, 9% malonsyredimetyler, 60% etanol, 21% vann;
- 20 l) 10% dietylhydroksylamin, 9% malonsyre, 50% etanol, 31% vann;
- m) 20% hydroksylamin, 15% N-metylacetoacetamid, 30% etanol, 35% vann;
- n) 24% hydroksylamin, 11% hydrazinkarboksylsyreetyler, 25% etanol, 40% vann.
- 25

Eksempler på hudforhindringsmidler som oppnås ifølge oppfinnelsen

1. En lakkformulering bestående av 25,0 g av en langoljet, høyglans, hvit alkydharpiksdeklakk (bindemiddelfaststoffandel 68 vekt%) blandes med 0,15 g
 30 av et koboltholdig sikkativ ("Octa-Soligen Kobolt 6" fra Borchers GmbH, inneholder 6 vekt% Co), 0,33 g av et zirkoniumholdig sikkativ ("Octa-Soligen Zirkon 18" fra Borchers GmbH, inneholder 18 vekt% Zr) og 0,18 g av et kalsiumholdig sikkativ ("Octa-Soligen Kalsium 4" fra Borchers GmbH, inneholder 4 vekt% kalsium). Til formuleringen tilsettes 0,018 g av den under a)
 35 angitte blandingen og tiden inntil huddannelse på overflaten av et ca. ¼ fylt eller lukket 125 ml PE-begerglass bestemmes. Huddannelsen ble herved forsinket i 33 dager. Sammenlignet med dette utgjorde den under identiske betingelser

bestemte huddannelsestiden for en prøve uten hudforhindringsadditiv 5 dager, den for en prøve som inneholdt et vanlig, egnet mengde butanonoksim (0,12 g) utgjorde 18 dager. Fargemåltallet b^* for en tilsvarende lakkfilm med 100 μm våtfilm sjikttykkelse (ifølge CIELAB, tilsvarende DIN 6174) bestemt etter 1 ukes lagringstid, ga ved anvendelse av blandingen som anvendes ifølge oppfinnelsen en med 0,7463 punkter mindre verdi enn den under identiske betingelser bestemte fargeverdien for den prøven som inneholdt butanonoksim, hvorved en lavere gulning av filmen antydes.

- 10 2. En lakkformulering bestående av 25,0 g av en høyglans hvit alkydharpiksdeklakk (bindemiddelfaststoffandel 36,9 vekt%) blandes med 0,38 g av et koboltholdig blandtørkemiddel ("Octa-Soligen Trockner 203" fra Borchers GmbH, inneholder 1,2 vekt% CO, 3,2 vekt% sink og 7,2 vekt% barium). Til formuleringen tilsettes 0,046 g av den under c) angitte blandingen og tiden inntil hudannelse på overflaten av et ca. 1/4 -fylt, lukket 125 ml PE-begerglass ble bestemt. Huddannelsen ble herved forhindret i mer enn 27 dager. Sammenlignet med dette utgjorde den under identiske betingelser bestemte huddannelsestiden for en prøve uten hudforhindringsadditiv 2 dager, og den for en prøve som inneholdt en vanlig, egnet mengde butanonoksim (0,041 g) utgjorde 10 dager. Glansen av lakkfilmen (ifølge DIN 67530) bestemt etter 1 ukes lagringstid, ble ved anvendelse av blandingen som anvendes ifølge oppfinnelsen bestemt til 85,9 (måling ved 20°C) henholdsvis 92,8 punkter (måling ved 60°C). Sammenlignet med dette utgjorde den under identiske betingelser bestemte glansen av lakkfilmen av prøven uten hudforhindringsadditiv 81,6 punkter (måling ved 20°C) henholdsvis 88,5 punkter (måling ved 60°C), den av filmen av butanonoksimholdig prøve utgjorde 82,1 henholdsvis 89,9 punkter (ved 20°C henholdsvis 60°C). Fargemåltallet b^* av en tilsvarende lakkfilm med 100 μm våtfilmsjikttykkelse (ifølge CIELAB, tilsvarende DIN 6174) bestemt etter 1 ukes lagringstid, ga ved anvendelse av blandingen som anvendes ifølge oppfinnelsen en med 0,300 punkter mindre verdi enn den under identiske betingelser bestemte fargeverdien for den prøven som inneholdt butanonoksim, hvorved en lavere gulning av filmen antydes.
- 35 3. En lakkformulering bestående av 33,0 g av en langoljet alkyldharpiks ("Alkydal U 601" fra Bayer AG) og 2,2 g testbensin D 60 blandes med 0,10 g av et koboltholdig sikkativ ("Octa-Soligen Kobolt 6" fra Borchers GmbH, inneholder 6 vekt% Co) og 0,4 g av et kalsiumholdig sikkativ ("Octa-Soligen Kalsium4" fra

Borchers GmbH, inneholder 4 vekt% kalsium). Til formuleringen tilsettes 0,005 g av den under d) angitte blandingen og tiden inntil huddannelse på overflaten av et ca. ¼-fyllt, lukket 125 ml PE-beger bestemmes. Huddannelsen ble herved forhindret i mer enn 50 dager. Sammenlignet med dette utgjorde den under

5 identiske betingelser bestemte huddannelsestiden av en prøve uten hudforhindringsadditiver 6 dager, huddannelsestiden av en prøve som inneholdt en vanlig, egnet mengde (0,05 g) butanonoksim utgjorde 16 dager og den for en prøve som inneholdt en identisk mengde (0,001 g) dietylhydroksylamin i det samme oppløsningsmiddelet utgjorde 7 dager. Pendelhårdheten ifølge König

10 (bestemt ifølge DIN 53 157, 100 µm våtfilm-sjikttykkelse) av en lakkfilm blandet med blandingen ifølge oppfinnelsen utgjorde 97 sek. etter 1 ukes lagringstid. Sammenlignet med dette utgjorde den under identiske betingelser bestemte pendelhårdheten av lakkfilmen av prøven uten hudforhindringsadditiv 96 sek., den av filmen av butanonoksim inneholdende prøven likeledes 97 sek.

15 og den av filmen av dietylhydroksylaminholdig prøve 93 sek., i hvert tilfelle etter 1 ukes lagringstid.

4. En lakkformulering bestående av 30,0 g av en høyglinsende, hvit alkydharpikslakk med høyglans (bindemiddelfaststoffandel 39,6 vekt%) blandes
- 20 med 0,40 g av en koboltholdig blandtørker ("Octa-Soligen Trockner 203" fra Borchers GmbH, inneholder 1,2 vekt% Co, 3,2 vekt% sink og 7,2 vekt% barium). Til formuleringen tilsettes 0,005 g av den under b) angitte blandingen og tiden inntil huddannelse på overflaten av et ca. ¼-fyllt, lukket 125 ml PE-glass bestemmes. Huddannelsen ble herved forhindret i 42 dager. Sammenlignet med
- 25 dette utgjorde den under identiske betingelser bestemte huddannelsestiden for en prøve uten hudforhindringsadditiv 8 dager, huddannelsestiden for en prøve som inneholdt en vanlig, egnet mengde (0,05 g) butanonoksim 21 dager og den for en prøve som inneholdt en identisk mengde (0,001 g) dietylhydroksylamin i det samme oppløsningsmiddelet utgjorde likeledes 21 dager. Tørketiden for en
- 30 tilsvarende lakkfilm (100 µm våtfilm-sjikttykkelse) av blandingen ifølge oppfinnelsen utgjorde 12 timer (nålesportørking ifølge prøveforskrift 100-94 fra Borchers GmbH). Den under identiske betingelser bestemte tørketiden for en prøve uten hudforhindringsadditiv utgjorde 10 t og 30 min, den for prøven som inneholdt butanonoksim ble bestemt til 10 timer. Tørketiden av lakkfilmen av
- 35 prøven som inneholdt dietylhydroksylamin utgjorde 14 timer. Fargemåltallet b* for en tilsvarende lakkfilm med 100 µm våtfilm-sjikttykkelse (ifølge CIELAB, tilsvarende DIN 6174), bestemt etter 1 ukes lagringstid, utgjorde ved anvendelse

av blandingen ifølge oppfinnelsen 2,2754. Den under identiske betingelser bestemte fargeverdien for prøvene uten hudforhindringsmiddel, henholdsvis med en identisk mengde (0,001 g) dietylhydroksylamin i samme oppløsningsmiddel utgjorde 2,4214 henholdsvis 2,4434 enheter, hvorved en lavere gulning av lakkblandingen inneholdende blandingen ifølge oppfinnelsen sannsynliggjøres.

5. En lakkformulering bestående av 30,0 g av en langoljet alkyldharpiks ("Alkydal U 601" fra Bayer AG) og 2,2 g testbensin D60 blandes med 0,10 g av et koboltholdig sikkativ ("Octa-Soligen Kobolt 6" fra Borchers GmbH, inneholder 6 vekt% Co) og 0,4 g av et kalsiumholdig sikkativ ("Octa-Soligen Kalsium 4" fra Borchers GmbH, inneholder 4 vekt% kalsium). Til formuleringen tilsettes 0,023 g av den under h) angitte blandingen og tiden inntil huddannelse på overflaten av et ca. ¼-fyllt, lukket 125 ml PE-beger bestemmes. Huddannelsen ble herved forhindret i 22 dager. Sammenlignet med dette utgjorde den under identiske betingelser bestemte huddannelsestiden for en prøve uten hudforhindringsadditiv 3 dager, og den for en prøve som inneholdt en vanlig, egnet mengde butanonoksim (0,05 g) utgjorde 10 dager. Pendelhårdheten ifølge König (bestemt ifølge DIN 53 157, 100 µm våtfilm-sjikttykkelse) av en lakkfilm blandet med blandingen ifølge oppfinnelsen, utgjorde 75 sek. etter 1 ukes lagringstid. Sammenlignet med dette utgjorde den under identiske betingelser bestemte pendelhårdheten av lakkfilmen av prøven uten hudforhindringsadditiv 73 sek., den av filmen av butanonoksimholdig prøve utgjorde 76 sek.
6. En lakkformulering bestående av 40,0 g av en langoljet alkyldharpiks ("Alkydal F 681" fra Bayer AG), 4,0 g testbensin D 60, 4,0 g Xylen, 1,0 g n-butanol blandes med 0,18 g av et koboltholdig sikkativ ("Trockner 69" fra Borchers GmbH, inneholder 6 vekt% CO og 9 vekt% zirkonium) og 0,4 g av et kalsiumholdig sikkativ ("Octa-Solige Kalsium 10" fra Borchers GmbH, inneholder 10 vekt% kalium). Til formuleringen tilsettes 0,04 g av den under e) oppførte blandingen og tiden inntil huddannelse på overflaten av et ca. ¼-fyllt, lukket 125 ml PE-beger bestemmes. Huddannelsen ble herved forhindret i 102 dager. Sammenlignet med dette utgjorde den under identiske betingelser bestemte huddannelsestiden for en prøve uten forhindringsadditiv 11 dager, huddannelsestiden av en prøve som inneholdt en vanlig, egnet mengde (0,10 g) butanonoksim utgjorde 26 dager, og den for en prøve som inneholdt en identisk mengde (0,004 g) dietylhydroksylamin i den samme oppløsningsmiddelblandingen utgjorde likeledes 26 dager. Pendelhårdheten

ifølge König (bestemt ifølge DIN 53157, 100 µm våtfilm-sjikttykkelse) av en lakkfilm blandet med blandingen ifølge oppfinnelsen utgjorde 41 sek. etter 1 ukes lagringstid. Sammenlignet med dette utgjorde den under identiske betingelser bestemte pendelhårdheten av lakkfilmen av prøven uten hudforhindringsadditiv 29 sek., den av filmen av den butanonoksimholdige prøven 32 sek., og den av filmen av den dietylhydroksylaminholdige prøven 37 sek., i hvert tilfelle etter 1 ukes lagringstid.

7. En lakkformulering bestående av 25,0 g av en hvit alkydharpiksdekkklakk med høy glans (bindemiddelfaststoffandel 36,9 vekt%) blandes med 0,38 g av en koboltholdig blandtørker ("Octa-Soligen Trockner 203" fra Borchers GmbH, inneholder 1,2 vekt% CO, 3,2 vekt% sink og 7,0 vekt% barium). Til formuleringen tilsettes 0,069 g av den under i) angitte blandingen og tiden inntil huddannelse på overflaten av et ca. ¼-fyllt, lukket 125 ml PE-beger bestemmes. Huddannelsen forhindres herved med 21 dager. Sammenlignet med dette utgjorde den under identiske betingelser bestemte huddannelsestiden av en prøve uten hudforhindringsadditiv 2 dager, og den for en prøve som inneholdt en vanlig, egnet mengde butanonoksim (0,041 g) utgjorde 10 dager. Fargemåltallet b* for en tilsvarende lakkfilm med 100 µm våtfilm-sjikttykkelse (ifølge CIELAB, tilsvarende DIN 6174) bestemt etter 1 ukes lagringstid, ga ved anvendelse av blandingen ifølge oppfinnelsen en med 0,166 mindre verdi enn den under identiske betingelser bestemte fargeverdien for den butanonoksimholdige prøven. Samtidig var det en med 0,3117 punkter lavere fargeverdi enn den under identiske betingelser bestemte fargeverdien for prøven uten hudforhindringsmiddel, hvorved en lavere gulning av filmen sannsynliggjøres. Glansen av lakkfilmen (ifølge DIN 67530), bestemt etter 1 ukes lagring i tid, ble bestemt ved anvendelse av blandingen ifølge oppfinnelsen til 87,8 (måling ved 20°C) henholdsvis 95,6 punkter (måling ved 60°C). Sammenlignet med dette utgjorde den under identiske betingelser bestemte glansen av lakkfilmen av prøven uten hudforhindringsadditiv 81,6 punkter (målinger ved 20°C) henholdsvis 88,5 punkter (måling ved 60°C), den av filmen av butanonoksimholdig prøve utgjorde 82,1, henholdsvis 89,9 punkter (ved 20°C henholdsvis 60°C).
8. En lakkformulering bestående av 40,0 g av en hvit alkydharpiksdekkklakk med høy glans (bindemiddelfaststoffandel 38 vekt%) blandes med 0,20 g av et koboltholdig sikkativ ("Octa-Soligen Kobolt 6" fra Borchers GmbH, inneholder

6 vekt% CO), 0,25 g av et zirkoniumholdig sikkativ ("Octa-Soligen Zirkon 18" fra Borchers GmbH, inneholder 18 vekt% Zr) og 0,46 g av et kalsiumholdig sikkativ ("Octa-Soligen kalsium10" fra Borchers GmbH, inneholder 10 vekt% kalsium). Til formuleringen tilsettes 0,092 g av den under k) angitte blandingen og tiden inntil huddannelse på overflaten av et ca. ¼-fyllt, lukket 125 ml PE-glass bestemmes. Huddannelsen ble herved forhindret i mer enn 28 dager.

Sammenlignet med dette utgjorde de under identiske betingelser bestemte huddannelsestider av en prøve uten hudforhindringsadditiv 5 dager, og den for en prøve som inneholdt en vanlig, egnet mengde butanonoksim (0,162 g) utgjorde 21 dager. Pendelhårdheten ifølge König (bestemt ifølge DIN 53157, 100 µm våtfilm-sjikttykkelse) av en lakkfilm blandet med blandingen ifølge oppfinnelsen utgjorde 79 sek. etter 1 ukes lagringstid. Sammenlignet med dette utgjorde den under identiske betingelser bestemte pendelhårdheten av lakkfilmen av prøven uten hudforhindringsadditiv og den av filmen av butanonoksimholdig prøve i hvert tilfelle 76 sek. etter 1 ukes lagringstid. Fargemåltallet b* av en tilsvarende lakkfilm med 100 µm våtfilm-sjikttykkelse (ifølge CIELAB, tilsvarende DIN 6174), bestemt etter 1 uke lagringstid, ga ved anvendelse av blandingen ifølge oppfinnelsen en med 0,293 punkter mindre verdi enn den under identiske betingelser bestemte fargeverdien for den butanonoksimholdige prøven, hvorved en lavere gulning av filmen ved anvendelse av blandingen ifølge oppfinnelsen sannsynliggjøres.

9. En lakkformulering bestående av 40,0 g av en hvit alkydharpiksdeklakk med høy glans (bindemiddelfaststoffandel 38 vekt%) blandes med 0,20 g av et koboltholdig sikkativ ("Octa-Soligen Kobolt 6" fra Borchers GmbH, inneholder 6 vekt% CO), 0,25 g av et zirkoniumholdig sikkativ ("Octa-Soligen Zirkon 18" fra Borchers GmbH, inneholder 18 vekt% Zr) og 0,46 g av et kalsiumholdig sikkativ ("Octa-Soligen kalsium10" fra Borchers GmbH, inneholder 10 vekt% kalsium). Til formuleringen tilsettes 0,092 g av den under l) angitte blandingen og tiden inntil huddannelse på overflaten av et ca. ¼-fyllt, lukket 125 ml PE-begerglass bestemmes. Huddannelsen ble herved forhindret i mer enn 28 dager. Sammenlignet med dette utgjorde den under identiske betingelser bestemte huddannelsestiden for en prøve uten hudforhindringsadditiv 5 dager, og den for en prøve som inneholdt en vanlig, egnet mengde butanonoksim (0,162 g) utgjorde 21 dager. Pendelhårdheten ifølge König (bestemt ifølge DIN 53157, 100 µm våtfilm-sjikttykkelse) av en lakkfilm blandet med blandingen ifølge oppfinnelsen utgjorde 78 sek. etter 1 ukes lagringstid. Sammenlignet med dette

utgjorde den under identiske betingelser bestemte pendelhårdheten av lakkfilmen av prøven uten hudforhindringsadditiv, og den for filmen av butanonoksimholdig prøve i hvert tilfelle 76 sek. etter 1 ukes lagringstid.

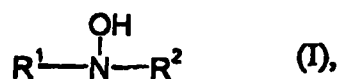
Filmlysheten L av en tilsvarende lakkfilm med 100 μm våtfilm-sjikttykkelse (ifølge CIELAB, tilsvarende DIN 6174), bestemt etter 1 ukes lagringstid, ga ved anvendelse av blandingen ifølge oppfinnelsen en med 0,318 punkter høyere verdi enn den under identiske betingelser bestemte verdien for butanonoksimholdige prøver, hvorved en høyere filmlyshet av den med blandingen ifølge oppfinnelsen blandede påføringen sannsynliggjøres.

P a t e n t k r a v

1.

Anvendelse av blandinger av organiske forbindelser som har formel (I),

5

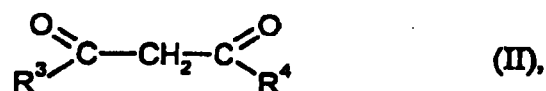


hvor i restene

- 10 R^1 og R^2 uavhengig av hverandre står for hydrogen (H), alkylrest C_1 - C_{20} , lineær eller forgrenet, eventuelt umettet, eventuelt mono- eller polysubstituert, eller arylrest med C_6 - C_{12} eller aralkylrest med C_7 - C_{14} eller cykloalkylrest med C_5 - C_7 ,

med organiske forbindelser som har formel (II)

15



hvor i, uavhengig av hverandre, restene

- 20 R^3 betyr hydrogen (H), alkylrest C_1 - C_{19} , eventuelt umettet, hydroksylrest, alkoksylrest med C_1 - C_7 , aminrest $-\text{NR}^7\text{R}^8$, hvor R^7 og R^8 uavhengig av hverandre betyr hydrogen (H) eller alkylrest C_1 - C_6 og
 R^4 betyr hydrogen (H), hydroksylrest, alkylrest C_1 - C_{19} , eventuelt umettet, alkoksylrest med C_1 - C_7 , aminrest $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$, hvor R^9 og R^{10} uavhengig av hverandre betyr hydrogen
 25 (H) eller alkylrest C_1 - C_6

og/eller organiske forbindelser som har formel (III)



30

hvor i uavhengig av hverandre restene

R^5 betyr hydrogen (H), hydroksylrest eller alkoksyrest med C_1 - C_7 og
 R^6 betyr hydrogen (H) eller aminrest $-NR^{11}R^{12}$ med rester R^{11} og R^{12} uavhengig av
hverandre som hydrogen (H), alkylrest med C_1 - C_6 , cykloalkylrest med C_5 - C_7 , eventuelt
5 substituert eller aminrest $-NR^{11}R^{12}$ likeledes eventuelt substituert,

under den forutsetning at

R^5 og R^6 ikke samtidig er hydrogen (H), som anti-huddannelsesmidler ved oksidativt
tørkende malinger og belegg.

10

2.

Anvendelse ifølge krav 1, hvor blandingen anvendes i vann og/eller organiske
opløsningsmidler.

15

3.

Anvendelse ifølge krav 1 eller 2, hvor beleggene eller malingerne er fargeløse eller
pigmenterte malinger og belegg eller trykkfarger.

4.

20

Anvendelse ifølge et av krav 1 til 2, hvor blandingen anvendes i mengder på 0,001 til
2,0 vekt-%, i hvert tilfelle relativt til den samlede formuleringen.

5.

25

Anvendelse ifølge et av kravene 1 til 4, hvor blandingen anvendes for å forbedre den
fullstendige tørkingen, glansen og resistensen mot avfarging av oksydativt fargende
malingssystemer.

6.

30

Anvendelse ifølge et av kravene 1 til 4, hvor blandingen anvendes som spraymidler for
å forhindre huddannelse i trykkfarger.