

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 164285 B

Patentdirektoratet

TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 2240/85

(51) Int.Cl.5

C 09 D 7/04

(22) Indleveringsdag: 21 maj 1985

(41) Alm. tilgængelig: 23 nov 1985

(44) Fremlagt: 01 jun 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 22 maj 1984 DE 3418988

(71) Ansøger: *BASF AKTIENGESellschaft; Carl-Bosch-Strasse 38; D-W 6700 Ludwigshafen, DE

(72) Opfinder: Wolfram *Weiss; DE, Wolf-Dieter *Balzer; DE, Rolf *Fikentscher; DE, Guenther *Immel; DE, Hans *Wolf; DE

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Anvendelse af alfa-hydroxyketoner som hudtrækningshindrende middel i lufttørrende belægningsmaterialer, især farver og lakker

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

2240-85

Aliphatiske α -hydroxyketoner med den almene formel



hvor R og R^1 betyder hydrogen eller carbonhydridgrupper med 1 til 4 carbonatomer anvendes som hindedannelsesforhindringsmiddel i overtræksmaterialer, der indeholder oxidativt tørrende filmdannere.

Disse α -hydroxyketoner er især velegnet til farver og lakker på basis af oxidativt tørrende alkydharpikser.

DK 164285 B

Opfindelsen angår anvendelsen af alifatiske α -hydroxyketoner som hudtrækningshindrende middel i overtræksmaterialer, der indeholder oxidativt tørrende filmdannere.

5 Lufttørrende eller oxidativt tørrende lakker indeholdende
filmdannere, der under påvirkning af luftoxygen går over
i den faste tilstand. Sådanne lakker er f.eks. beskrevet
i H. Kittel, "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen",
bind III, 1976, side 261 ff; i Glasurit Handbuch, "Lacke
10 und Farben", 10. oplag, 1969: af W.O. Lundberg, i "Anti-
oxidation und Antioxidants", bind II, Interscience
Publishers, New York, London 1962; samt af W. Kurze i
Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. oplag,
bind 8, 1974.

15 Til disse filmdannere tæller man de såkaldte tørrende
olier og især alkydharpikser, der afledes af tørrende
olier og især alkydharpikser, der afledes af tørrende
fedtsyrer, naturlige og også syntetiske, f.eks. hørolie,
20 sojaolie og ricinusolie.

Med henblik på acceleration af den oxidative tørring til-
sætter man sikkativer til overtrækssystemerne. Det drejer
sig herved i almindelighed om metalsæber, f.eks. octoater
25 eller naphthenater af blandt andre cobalt, mangan og bly.

Den oxidative tørring finder ikke blot sted i lakfilmen,
idet den også kan finde sted i den flydende lak under
opbevaringen deraf. I dette tilfælde foregår overgangen
30 til den faste tilstand i forstærket omfang på de områder,
hvor oxygenet kan påvirke, nemlig på overfladen. Derved
danner der sig en mere eller mindre tyk hinde eller hud,
der på uønsket måde kan påvirke anvendelsen af lakken og
således er uønsket.

35 Med henblik på undgåelse af huddannelse tilsætter man til
de oxidativt tørrende overtræksmaterialer oxidationshæm-

mende midler, der i den før angivne relevante litteratur betegnes "hudtrækningshindrende midler". Som aktive repræsentanter herfor kan anføres

- 5 (a) antioxidanter på basis af phenoler og aromatiske aminer (jvf. det før anførte litteratursted af W. Kurz i Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie) og
- 10 (b) oximer (jvf. den før anførte lærebog af H. Kittel og publikationen af M. Giesen, FATIPEC-Kongressbuch 1964, side 349 til 353) samt hydroxylaminer (jvf. DE-OS 15 19 103).

15 De under (a) angivne forbindelser er tungtflygtige og forlænger overtræksmaterialernes tørringstid. I forbindelse med de under (b) angivne flygtige hudtrækningshindrende midler har især methylethylketoxim og butyraldoxim vist sig som værende aktive. I praksis anvendes disse produkter for det meste i blanding med andre antioxidanter.

20

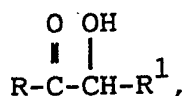
Ved de ovenfor anførte klasser af forbindelser drejer det sig om produkter, der ikke mere opfylder de i dag foreliggende krav til miljøvenlige malingssystemer. Butylaldoxim har man således klassificeret som giftig. Desuden bidrager de til misfarvning af lakkerne.

25

Det har nu vist sig, at man kan forhindre huddannelsen ved lagring af opløsninger, der indeholder oxidativt tørrende filmdannere, især af alkydharpikser, når man anvender α -hydroxyketoner som hudtrækningshindrende midler.

30

Opfindelsen er derfor anvendelse af aliphatiske α -hydroxyketoner med den almene formel:



5 hvor R er en mættet carbonhydridgruppe med 1-4 carbonato-
mer og R¹ er hydrogen eller en mættet carbonhydridgruppe
med 1 til 4 carbonatomer som hudtrækningshindrende middel
i overtræksmaterialer, der indeholder oxidativt tørrende
filmdannere, idet anvendelsen af ketonerne er i en mængde
10 på 0,02-2 vægt% beregnet på den totale mængde af over-
træksmaterialet.

Anvendelsen ifølge opfindelsen foretages især i forbin-
delse med overtræksmaterialer der indeholder alkydharpik-
ser.

15 α -hydroxyketonerne anvendes i mængder på mellem 0,01 og
2, fortrinsvis mellem 0,05 og 1 vægt-%, beregnet i for-
hold til den totale lakmængde, og de kan også anvendes i
kombination med andre huddannelseshindrende midler eller
20 antioxidanter.

På lignende måde som lavmolekylære oximer forflygtiges de
alifatiske α -hydroxyketoner relativt hurtigt fra lakfil-
men på grund af deres høje damptryk, således at der ikke
25 optræder nogen tørringsforsinkelse. I sammenligning med
oximerne udviser de dog den fordel, at de ikke bidrager
til misfarvning af lakken og er klassificeret som til-
fredsstillende, hvad angår toksikologiske egenskaber.

30 α -hydroxyketoner er stoffer, der er kendt fra litteratu-
ren. I den før angivne formel kan R være en mættet car-
bonhydridgruppe med 1 til 4 carbonatomer, og R¹ kan være
hydrogen eller en mættet carbonhydridgruppe som -CH₃,
C₂H₅, -C₃H₇ og -C₄H₉. Fremstillingen af α -hydroxyketoner,
35 der ikke er genstand for den foreliggende patentansøg-
ning, kan f.eks. foregå ved partiel oxidation af 1,1-di-

oler. Produkterne kan herved også anvendes uden forudgående destillativ rensning i blanding med sine udgangsforbindelser.

- 5 Den huddannelseshindrende virkning aftager med stigende molekylvægt på lignende måde, som det er tilfældet i ketoximrækken. Begyndelsesmedlemmet i rækken, hydroxyacetone ($R=CH_3$, $R^1=H$), har den største aktivitet.
- 10 De til opnåelse af gode huddannelseshindrende effekter nødvendige tilsatte mængder er ringe og ligger i afhængighed af tendensen af den anvendte lak til huddannelse og sammensætningen af det anvendte middel mellem 0,01 og 2 vægt-%, fortrinsvis mellem 0,05 og 1 vægt-%, beregnet i
- 15 forhold til den totale lakmængde. Kombinationen med andre huddannelseshindrende midler og/eller antioxidant er mulig.
- 20 Indarbejdningen af α -hydroxyketonerne i overtræksmaterierne foretages i henhold til sædvanlige metoder, f.eks. ved indføring af den flydende α -hydroxyketon eller opløsningen deraf i et lakopløsningsmiddel, der er sædvanligt anvendt på området.
- 25 De i eksemplerne angivne dele og procenter er vægtdele eller vægtprocenter.

EKSEMPEL 1-4

- 30 En kommerciel klarlak, hvis sammensætning er som følger:
- 100 dele af en kommerciel syntetisk fedtsyrealkydharpiks til lufttørrende industrilakker (f.eks. "Alkydal F 46", 55%), 3,3 dele cobalt-bly-mangan-octat (indeholdende 11% Pb, 0,75% Co, 0,75% Mn), 50% i xylen blandes
- 35

i eksempel 1 med 0,08 dele hydroxyacetone (råvare, 67% i propylenglycol),

1 eksempel 2 med 0,08 dele hydroxyacetone (destilleret)

5

i eksempel 3 med 0,2 dele af en blanding af 30 dele hydroxyacetone, 20 dele triphenylphosphin, 25 dele n-butanol og 25 dele xylen (i det følgende betegnet "blanding A")

10

i eksempel 4 med 0,08 dele hydroxybutanon.

Af sammenligningshensyn tilsætter man til den ovenfor anførte lak kommercielle huddannelseshindrende midler.

15

Tilsætning af:

ved sammenligning 1: 0,08 dele butyraldoxim,

ved sammenligning 2: 0,08 dele methylethylketoxim,

20

ved sammenligning 3: 0,08 dele Kerobit[®] TBK (= substitueret phenol),

ved sammenligning 4: 0,08 dele Kerobit[®] BHT (= substitueret phenol).

25

100 g af således fremstillede prøver fyldes i en 250 ml glasbeholder med skruelåg. De således fyldte beholdere lukkes, opbevares ved 23 °C og undersøges for huddannelse med bestemte tidsintervaller. Resultaterne fremgår af den følgende tabel 1.

30

35

Tabel 1 (huddannelse)

		(Huddannelse efter antal dage ⁺)					
Prøvelak		3	7	14	21	28	35
5	Eksempel 1	0	0	0	1	3	4
	Eksempel 2	0	0	0	1	2	3
	Eksempel 3	0	0	0	1	3	4
	Eksempel 4	0	0	1	2	3	4
10	Sammenligning 1	0	0	0	2	3	4
	Sammenligning 2	0	0	0	2	3	4
	Sammenligning 3	0	0	0	1	3	4
	Sammenligning 4	0	0	0	1	2	3
15	Uden huddannelses- hindrende middel	1	2	2	3	4	4

⁺) 0 = ingen huddannelse

1 = lille huddannelse ved glasvæggen

20 2 = tynd hud

3 = tyk hud

4 = lak geleret

25 Prøvningsresultaterne fra tabel 1 viser, at de anvendte α -hydroxyketoner, både i form af råprodukt og rent produkt og i blanding med antioxidant af en anden art, såsom triphenylphosphin, udviser huddannelseshindrende virkning af produkter, der svarer til kendt teknik. Kun den i forhold til hydroxyacetone højere homologe hydroxybutanon

30 udviser med den højere molekylvægt en noget tilbagestående position.

Den i det følgende angivne tabel gengiver tørringsforholdene af de tilsvarende lakker. Lakkerne påførtes i hvert tilfælde efter 7 eller 21 dages forløb på glasplader, og i hvert tilfælde registrerede man tiden for overfladetørringen og gennemtørringen af lakken.

35

Tabel 2 (Filmprøvning)

Lak	After 7 dages lagring	After 21 dages lagring	After 7 dages lagring	After 21 dages lagring	Gennemsnittet
Eksempel 1	after 19 timer	after 17 timer	after 21 timer	after 19 timer	
Eksempel 2	after 18 timer	after 15 timer	after 20 timer	after 17 timer	
Eksempel 3	after 22 timer	after 19 timer	after 24 timer	after 20 timer	
Eksempel 4	after 21 timer	after 18 timer	after 23 timer	after 20 timer	
Sammenligning 1	after 22 timer	after 20 timer	after 24 timer	after 20 timer	
Sammenligning 2	after 22 timer	after 19 timer	after 23 timer	after 21 timer	
Sammenligning 3	> 24 timer	after 23 timer	> 24 timer	> 24 timer	
Sammenligning 4	> 24 timer	> 24 timer	> 24 timer	> 24 timer	
Uden huddan- nesheshindrende middel	after 18 timer	after 15 timer	after 20 timer	after 17 timer	

Sammenligningerne 3 og 4 tydeliggør tørringsforsinkelsen af huddannelseshindrende midler på phenolbasis. Produkterne anvendt ifølge opfindelsen i eksempel 1-4 forholder sig som de flygtige oximer fra sammenligning 1 og 2, hvorved tørringsforsinkelsen desuden er noget ringere.

Tabel 3 (Misfarvning)

	Prøvelak	Iodfarvetal af den 4 uger gamle lak
10	Eksempel 1	20
	Eksempel 2	20
	Eksempel 3	20
15	Eksempel 4	20
	Sammenligning 1	50
	Sammenligning 2	50
	Sammenligning 3	35
20	Sammenligning 4	40
	Uden huddannelseshindrende middel	20

Af tabel 3 fremgår, at tilsætningen af de huddannelseshindrende midler anvendt ifølge opfindelsen i forhold til sammenligning 1-4 ikke leverer noget bidrag til lakkernes misfarvning.

30 EKSEMPEL 5-7

Klarlakker, der er analoge med eksempel 1-4, blandes

i eksempel 5 med 0,25 dele hydroxyacetone,
 35 i eksempel 6 med 0,04 dele hydroxyacetone,
 i eksempel 7 med 0,25 dele hydroxybutanon,
 i sammenligning 5 med 0,25 dele methylethylketoxim,

i sammenligning 6 med 0,04 dele methylethylketoxim,

og bedømmes analogt med eksemplerne 1-4.

5 Tabel 4 (Huddannelse)

		Huddannelse efter antal dage (se tabel 1)					
Prøvelak		3	7	14	21	28	35
10	Eksempel 5	0	0	0	1	2	2
	Eksempel 6	0	0	1	2	3	4
	Eksempel 7	0	0	0	1	2	2
15	Sammenligning 5	0	0	0	0	0	2
	Sammenligning 6	0	0	2	3	4	4
	Uden huddannelses- hindrende middel	1	2	2	3	4	4
20							
25							
30							
35							

Tabel 2 (Filmprøvning)

Lak	Overflader tørre			Gennemtørret	
	After 7 dages lagring	After 21 dages lagring	After 7 dages lagring	After 21 dages lagring	After 21 dages lagring
Eksempel 5	after 19 timer	after 17 timer	22 timer	after 20 timer	after 20 timer
Eksempel 6	after 17 timer	after 14 timer	after 19 timer	after 17 timer	after 17 timer
Eksempel 7	after 20 timer	after 18 timer	24 timer	after 21 timer	after 21 timer
Sammenligning 5	after 19 timer	after 18 timer	> 24 timer	after 21 timer	after 21 timer
Sammenligning 6	after 17 timer	after 15 timer	after 20 timer	after 17 timer	after 17 timer
Uden huddan- nelsehindrende middel	after 18 timer	after 18 timer	after 20 timer	after 17 timer	after 17 timer

Tabel 6 (Misfarvning)

	Prøvelak	Iodtal af den 4 uger gamle lak
5	Eksempel 5	20
	Eksempel 6	20
	Eksempel 7	20
10	Sammenligning 5	60
	Sammenligning 6	30
	Uden huddannelseshindrende middel	20

- 15 I tabellerne 4-6 er indflydelsen af forskellige mængder af additiverne anvendt ifølge opfindelsen i sammenligning med kendt teknik angivet.

EKSEMPEL 8-10

- 20 Analogt med eksemplerne 1-4 fremstiller man lakker på basis af en kommerciel syntetisk fedtsyrealkydharpiks til lufttørrende industrilakker (f.eks. "Alkydal F 46", 55%), og derved fordobler man sikkativmængden ved anvendelse af
- 25 3,3 dele cobalt-bly-mangan-octoat (11% Pb, 0,75% Co, 0,75% Mn), ufortyndet. Disse lakker blandes

- 30 i eksempel 8 med 0,1% hydroxyacetone
i eksempel 9 med 0,2% hydroxyacetone
i eksempel 10 med 0,4% hydroxyacetone

og undersøges som i eksempel 1-4, hvad angår huddannelse.

Tabel 7 (Huddannelse)

		Huddannelse efter antal dage (se tabel 1)					
5	Prøvelak	3	7	14	21	28	35
	Eksempel 8	1	2	3	4	4	4
	Eksempel 9	0	1	2	3	4	4
	Eksempel 10	0	0	0	1	1	1
10	Uden additiv	2	3	4	4	4	4

Eksempel 8-10 viser, at den huddannelseshindrende virkning af α -hydroxyketonerne også ved høj sikkativmængde forbliver, som den er.

I de følgende eksempler vises virkningen af huddannelseshindrende midler i klarlakker på basis af forskellige, ad oxidativ vej tørrende alkydharpikser. Derved anvender man som additiv ifølge opfindelsen den i eksempel 3 beskrevne blanding A af

30 dele hydroxyacetone
20 dele triphenylphosphin
25 dele xylen og
25 dele n-butanol.

EKSEMPEL 11 og 12

100 dele af en kommerciel høroliealkydharpiks med middellang oliekaede (f.eks. "Lakydal L 49", 55%) og 0,5 dele cobalt-bly-mangan-octoat (11% Pb, 0,75% Co, 0,75% Mn), ufortyndet, blandes

i eksempel 11 med 0,2 dele af blanding A
i eksempel 12 med 0,5 dele af blanding A
i sammenligning 7 med 0,2 dele methylethylketoxim

i sammenligning 8 med 0,5 dele methylethylketoxim,

og bedømmes analogt med de ovenfor angivne eksempler (se tabel 8 og 9).

5

EKSEMPEL 13 og 14

100 dele af en ricinenalkydharpiks med kort olie-kæde
(f.eks. "Alftalat AR 300", 55%), 2 dele cobalt-bly-
10 mangan-octoat (11% Pb, 0,75% Co, 0,75% Mn), ufortyndet,
blandes

i eksempel 13 med 0,2 dele af blanding A

i eksempel 14 med 0,5 dele af blanding A

15 i sammenligning 9 med 0,2 dele methylethylketoxim

i sammenligning 10 med 0,5 dele methylethylketoxim

og undersøges som før beskrevet (se tabel 8 og 9).

20

25

30

35

Tabel 8 (Huddannelse)

		Huddannelse efter dage (se tabel 1)						
5	Prøvelak	1	3	7	14	21	28	35
	Eksempel 11	0	0	0	1	2	3	3
	Eksempel 12	0	0	0	0	0	2	2
10	Sammen- ligning 7	0	0	0	2	3	3	3
	Sammen- ligning 8	0	0	0	0	0	2	2
15	Uden huddannel- seshindrende middel	1	2	3	3	3	3	4
	Eksempel 13	0	0	0	0	0	3	4
	Eksempel 14	0	0	0	0	0	1	3
20	Sammen- ligning 9	0	0	0	0	0	3	4
	Sammen- ligning 10	0	0	0	0	0	1	3
25	Uden huddannel- seshindrende middel	0	2	3	4	4	4	4

30

35

Tabel 9 (misfarvning)

	Prøvelak	Iodtal af den 4 uger gamle lak
5	Eksempel 11	7
	Eksempel 12	7
	Sammenligning 7	60
	Sammenligning 8	100
	Uden huddannelseshindrende middel	7
10	Eksempel 12	4
	Eksempel 14	4
	Sammenligning 9	30
	Sammenligning 10	50
	Uden huddannelseshindrende middel	4

20

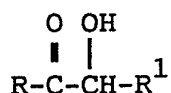
25

30

35

P a t e n t k r a v :

- 5 1. Anvendelse af alifatiske α -hydroxyketoner med den al-
mene formel:



- 10 hvori R er en mættet carbonhydridgruppe med 1 til 4 car-
bonatomer og R^1 er hydrogen eller en mættet carbonhydrid-
gruppe med 1 til 4 carbonatomer som hudtrækningshindrende
middel i overtræksmaterialer, der indeholder oxidativt
15 tørrende filmdannere, idet anvendelsen af ketonen er i en
mængde på 0,02 til 2 vægt% beregnet på den totale mængde
af overtræksmidlet.

- 20 2. Anvendelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
at de oxidativt tørrende filmdannere er alkydharpikser.

- 25 3. Anvendelse ifølge krav 1-2, k e n d e t e g n e t ved,
at α -hydroxyketonerne anvendes sammen med andre hudtræk-
ningshindrende midler og/eller antioxidant.

25

30

35