



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 411 599 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 1101/2002
(22) Anmeldetag: 19.07.2002
(42) Beginn der Patentdauer: 15.08.2003
(45) Ausgabetag: 25.03.2004

(51) Int. Cl.⁷: **C09D 191/00**

(73) Patentinhaber:
SOLUTIA AUSTRIA GMBH
A-8402 WERNDORF, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:
PAAR WILLIBALD DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).
FRIEDL MAXIMILIAN
GRATKORN, STEIERMARK (AT).
GOBEC MICHAEL DIPL.ING.
GRAZ, STEIERMARK (AT).

(54) WASSERVERDÜNNBARE ÖLE

(57) Wasserverdünnbare Öle ABC, enthaltend Bausteine abgeleitet von Ölen A mit im Mittel mindestens einer olefmischen Doppelbindung pro Molekül, cyclischen olefinisch ungesättigten Anhydriden B und organischen Säuren C, die mindestens eine Säuregruppe und mindestens eine weitere Gruppe aufweisen, die mit einem cyclischen Säureanhydrid unter Ringöffnung und Addition reagiert, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Zusatz zu wäßrigen Harzen und Dispersionen.

AT 411 599 B

Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Öle.

Wasserverdünnbare Öle sind aus dem Stand der Technik bereits bekannt. Sie werden hergestellt durch Umsetzung von Ölen, die durchschnittlich mindestens eine olefinische Doppelbindung im Molekül enthalten, mit Maleinsäureanhydrid. Die Anhydridgruppen werden durch Reaktion mit Wasser oder Alkoholen zur Dicarbonsäure oder zum Halbester geöffnet, nach Neutralisieren mit basischen Verbindungen lassen sich die Umsetzungsprodukte in Wasser zu stabilen Dispersionen dispergieren.

Ein Nachteil dieser bekannten Produkte ist, daß diese nur zu Dispersionen mit begrenztem Ölgehalt führen. Die Dispersionen lassen sich als Zumischkomponente in wäßrigen Harzen verwenden, um den Glanz der damit hergestellten Beschichtungen zu verbessern. Ein weiterer Nachteil dieser Produkte ist, daß beim Vermischen derartig hergestellter Dispersionen mit wasserverdünnbaren Acrylharzen oder Dispersionen anderer Harze häufig Entmischung zu beobachten ist. Dies begrenzt die technische Brauchbarkeit und Einsatzmöglichkeit derartiger Dispersionen.

Es besteht daher die Aufgabe, wasserverdünnbare Öle bereitzustellen, die eine verbesserte Verträglichkeit mit Dispersionen anderer wasserverdünnter Harze aufweisen und zu Dispersionen mit höheren Ölgehalten führen.

Die Aufgabe wird gelöst durch Umsetzungsprodukte **ABC** von Ölen **A** mit cyclischen, olefinisch ungesättigten Anhydriden **B** und organischen Säuren **C**, die zusätzlich Gruppen enthalten, die mit einem cyclischen Säureanhydrid unter Ringöffnung und Addition reagieren.

Die Erfindung betrifft daher wasserverdünnbare Öle **ABC**, enthaltend Bausteine abgeleitet von Ölen **A** mit im Mittel mindestens einer olefinischen Doppelbindung pro Molekül, cyclischen olefinisch ungesättigten Anhydriden **B** und organischen Säuren **C**, die mindestens eine Säuregruppe und mindestens eine weitere Gruppe aufweisen, die mit einem cyclischen Säureanhydrid unter Ringöffnung und Addition reagiert.

Unter wasserverdünnbar wird hier ein Stoff verstanden, der beim Verdünnen mit Wasser nicht spontan makroskopisch entmischt.

Die Erfindung betrifft weiter ein Verfahren zur Herstellung der Produkte **ABC**, indem zunächst Öle **A** mit den cyclischen olefinisch ungesättigten Anhydriden **B** umgesetzt werden. Die Anhydridgruppen werden dann in der zweiten Stufe durch Reaktion mit den Säuren **C** verbraucht, wobei eine direkt an der Kohlenstoffkette des Öls gebundene Säuregruppe sowie eine weitere entstehen, wobei die letztere durch den als Spacer wirkenden Rest der funktionellen Säure **C** einen größeren Abstand von der Kohlenstoffkette aufweist. Es wird angenommen, daß durch diesen sterischen Unterschied die bessere Wasserverträglichkeit bewirkt wird.

Es ist ebenfalls möglich, in der ersten Stufe durch Umsetzung der Säure **C** mit dem cyclischen Anhydrid **B** ein Zwischenprodukt **BC** zu erzeugen, das dann mit dem Öl **A** umgesetzt werden kann. Es ist weiter möglich, die Reaktion durch Umsetzung aller Komponenten gemeinsam vorzunehmen.

Die Öle **A** enthalten im Mittel mindestens eine olefinische Doppelbindung pro Molekül. Es lassen sich sowohl natürliche Öle (Ester von Glycerin mit Fettsäuren) als auch synthetische Öle einsetzen, die durch Oligomerisation oder Polymerisation von bevorzugt mehrfach ungesättigten Olefinen gewonnen werden können. Geeignete Öle sind insbesondere trocknende und halbtrocknende Öle, beispielsweise vegetabile Öle wie Leinöl, Sojaöl, Rapsöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Tallöl, Sonnenblumenöl, Safloröl, Jojobaöl, tierische Öle wie Walöl und Fischöl, und synthetische Öle wie Polybutadienöl oder andere Öle auf Basis von α,ω -Diolefinen sowie Öle aus Mischpolymeren von α,ω -Diolefinen und Monoolefinen. Besonders bevorzugt werden Öle mit einer Jodzahl von mindestens 90 g/g, insbesondere von 100 bis 200 g/g.

Als cyclische ungesättigte Anhydride **B** sind insbesondere Maleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid und Tetrahydrophthalsäureanhydrid geeignet. Besonders bevorzugt ist Maleinsäureanhydrid.

Als Säuren **C** kommen organische Säuren mit mindestens einer Säuregruppe und mindestens einer gegenüber Säureanhydriden unter Ringöffnung und Addition reaktiven Gruppe in Frage. Bevorzugt ist die Säuregruppe ausgewählt aus Carboxylgruppen, Phosphorsäuregruppen und Sulfonsäuregruppen. Die reaktiven Gruppen können Hydroxyl-, Amino- und Mercaptangruppen sein. Besonders bevorzugt werden aliphatische Hydroxycarbonsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen. Es ist auch möglich, epoxidierte Säuren einzusetzen, sofern eine stöchiometrisch ausreichen-

de Menge an Wasser zugegen ist. Bevorzugt sind Hydroxysäuren wie Glykolsäure, Milchsäure, γ -Hydroxybuttersäure, δ -Hydroxyvaleriansäure, ϵ -Hydroxycapronsäure sowie Polyhydroxysäuren wie Dimethylolpropionsäure, Weinsäure und Traubensäure. Als Aminosäuren kommen zum Beispiel β -Alanin, γ -Aminobuttersäure, δ -Aminovaleriansäure und ϵ -Aminocapronsäure in Frage.

5 Geeignete Mercaptosäuren sind Mercaptoessigsäure, 3-Mercaptopropionsäure, 2-Mercaptoäthansulfonsäure, 3-Mercapto-1-propansulfonsäure, 2,3-Dimercapto-1-propansulfonsäure, Mercaptobernsteinsäure, 2,3-Dimercaptobernsteinsäure und Mercaptobrenztraubensäure.

Unter den Phosphonsäuren sind 3-Aminopropylphosphonsäure und 2-Aminoäthylphosphonsäure zu nennen.

10 Ebenfalls verwendbar sind die stärker sauren Sulfonsäuren, insbesondere 4-Amino-1-naphthalinsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxy-1-naphthalinsulfonsäure, Aminomethansulfonsäure, 4-Hydroxy-1-naphthalinsulfonsäure und 3-Amino-1-propansulfonsäure.

Die Erfindung betrifft schließlich auch die Verwendung der wasserverdünnbaren Öle als Zusatz zu wäßrigen Dispersionen anderer Harze sowie die so hergestellten wasserverdünnbaren Bindemittel, die die wasserverdünnbaren Öle **ABC** enthalten. Die erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Öle lassen sich besonders vorteilhaft als Zusatz zu wäßrigen Acrylharzen oder Polyurethanharz-Dispersionen einsetzen, wobei das Massenverhältnis von Öl zu Harz von 1:19 bis zu 1:4 betragen kann. Ein besonderer Vorteil derartiger Mischungen ist, daß sich das Trocknungsverhalten des Mischbindemittels durch die Mischung auf den betreffenden Anwendungszweck genau abstimmen läßt.

20 Unter wäßrigen Acrylharzen werden hier wäßrige Dispersionen von Copolymerisaten verstanden, die mindestens einen Massenanteil von 20 % an Bausteinen abgeleitet von Acryl- oder Methacrylverbindungen enthalten. Solche Acryl- oder Methacrylverbindungen sind bevorzugt Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit aliphatischen, bevorzugt ein- oder zweiwertigen, Alkoholen mit 1 bzw. 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, die Nitrile dieser Säuren und die Säuren selbst. Als weitere Bestandteile weisen die Copolymerisate insbesondere von den Monomeren Styrol, Vinyltoluol, Vinylchlorid, Vinylestern wie Vinylacetat, Vinylpropionat oder Vinylestern der Versatic-Säuren abgeleitete Bausteine auf.

25 Wäßrige Polyurethanharz-Dispersionen sind bekannt und weisen Bausteine auf abgeleitet von Polyhydroxypolyäthern, Polyhydroxypolyestern, Polyhydroxypolycarbonaten, multifunktionellen Isocyanaten, gegebenenfalls von niedermolekularen Polyolen und von Polyhydroxyverbindungen, die sterisch abgeschirmte Säuregruppen aufweisen, wie zum Beispiel Dimethylolpropionsäure, die nach mindestens teilweiser Neutralisation die erforderliche Hydrophilie des Harzes bewirken.

30 Derartige Mischbindemittel, die neben den wasserverdünnbaren Ölen noch mindestens ein weiteres wasserverdünnbares Bindemittel insbesondere ausgewählt aus Acrylatcopolymerisaten und Polyurethanen enthalten, sind insbesondere zur Herstellung von wasserverdünnbaren Lacken für die Lackierung von Holz, Papieren, Karton und Metallen geeignet, insbesondere werden sie bei der Lackierung von Holz eingesetzt.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Dabei sind Konzentrationsangaben in "%" Massenanteile des gelösten Stoffes in der Lösung (Masse des gelösten Stoffes, dividiert durch die Masse der Lösung).

Beispiele

45 Beispiel 1: Synthese eines maleinierten säuremodifizierten Öls

880 g Leinöl (1 mol) wurden mit 220 g (2,25 mol) Maleinsäureanhydrid bei 210 °C bis zur vollendenden Adduktbildung umgesetzt, nach Abkühlen der Reaktionsmasse auf 95 °C wurden 235 g Milchsäure (80 %ige Lösung in Wasser, 2,25 mol) zugegeben. Bei 100 °C wurden unter vermindertem Druck ca. 50 g Wasser abdestilliert.

Beispiel 2: Synthese eines maleinierten Öls (Vergleich)

55 Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde an Stelle der Milchsäure Wasser (10 % Überschuß über die stöchiometrische Menge) zur Ringöffnung der Maleinsäureanhydridgruppen verwendet.

Beispiel 3: Verträglichkeitstest

Die Öle aus Beispiel 1 und 2 wurden mit einer handelsüblichen Acrylat-Dispersion (Basis Styrol und Acrylsäureester, Festkörper-Massenanteil ca. 50 %, Viskosität gemäß ISO 2555 bei 23 °C, Spindel 2: ca. 900 mPa·s, pH 8,5, @Mowilith LDM 6621) im Massenverhältnis (jeweils bezogen auf Festkörper-Anteil) von 1:9 gemischt. Die Mischungen wurden bei 40 °C gelagert. Während die Mischung enthaltend das Öl aus Beispiel 2 bereits nach einer Stunde entmischt war, blieb die Mischung mit dem Öl aus Beispiel 1 über 8 Wochen (Abbruch der Beobachtungszeit) stabil.

Beispiel 4: Herstellung von wasserverdünnbaren Lacken

Das modifizierte Öl aus Beispiel 1 wurde mit der im Beispiel 3 beschriebenen Dispersion zu einem Bindemittel abgemischt, mit den weiteren Zusätzen gemäß der Rezeptur wurde der Lack 2 formuliert. Dazu wurde die Bindemittelmischung vorgelegt, anschließend wurde die Pigmentpaste und die Additive langsam und portionsweise in der angegebenen Reihenfolge eingerührt. Dann wurde mit Wasser auf die gewünschte Viskosität von 200 mPa·s (gemessen nach ASTM-D 4287-88, der sog. "high shear" Methode, bei 23 °C und 10 000 s⁻¹) eingestellt. Als Vergleich (Lack 1) wurde die unmodifizierte Dispersion verwendet (dieselbe Rezeptur, jedoch ohne Ölzusatz). Durch Zusatz von 25 %iger wäßriger Ammoniaklösung wurde der pH-Wert auf 8,5 eingestellt.

Rezeptur für 100 g des Lacks:

51,70 g @Mowilith LDM 6621
7,40 g Modifiziertes Öl aus Beispiel 1

27,30 g Pigmentpaste *)
0,20 g wäßrige Ammoniaklösung (25 g NH₃ in 100 g Lösung)
0,20 g @Additol VXW 6386 (Entschäumer, Solutia Austria GmbH)
1,50 g @Mowilith VDM 7000 (Rheologieadditiv, Acrylatverdicker, Clariant AG)
0,20 g @BYK 346 (Untergrundbenetzungsmittel, Byk Chemie)
2,50 g Propylenglykol
9,00 voll entsalztes Wasser

* Zusammensetzung für 100 g der Pigmentpaste:

24,8 g voll entsalztes Wasser
2,9 g @Additol VXW 6200 (Dispergiermittel, Solutia Austria GmbH)
0,7 g @AMP 90 (2-Amino-2-methyl-1-propanol, Angus Chemie)
0,7 g @Agitan 295 (Entschäumer auf Mineralöl-Basis, Münzing Chemie GmbH)
70,9 g Titandioxidpigment (@Kronos 2310, Kronos Titan GmbH)

Die Stoffe wurden in der angegebenen Reihenfolge vermischt und anschließend ca. 40 min. in einer Perlmühle dispergiert.

Dabei ergaben sich die folgenden Meßwerte für die Lacke:

Lackfestkörper (Festkörper-Massenanteil):	ca. 47%
Lackviskosität, ASTM D 4287-88, 10 000 s ⁻¹ bei 23 °C:	ca. 200 mPa·s
Klebfreizeit, 152 µm Aufziehpalt:	ca. 30 min
Flammpunkt, DIN EN 22 719:	> 100 °C

Beispiel 5: Herstellen und Prüfen von Beschichtungen

Die Lacke 1 und 2 wurden auf Glasplatten aufgetragen (Aufziehpalt 150 µm) und nach Lufttrocknung von ca. 24 Stunden bei Raumtemperatur (23 °C) unter anderem auf Glanz und Glanz-

schleier beurteilt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt:

	Glanz (Meßwinkel 20°) DIN 67530	Glanzscheier (Wertebereich 10 - 500) ASTM E 430
Lack 1	65	170
Lack 2	80	150

Aus den Meßwerten ist deutlich die Verbesserung des Glanzes und die Verminderung des Schleiers zu erkennen, die durch den Zusatz des erfindungsgemäß modifizierten Öls erreicht wird.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Wasserverdünnbare Öle **ABC**, enthaltend Bausteine abgeleitet von Ölen **A** mit im Mittel mindestens einer olefinischen Doppelbindung pro Molekül, cyclischen olefinisch ungesättigten Anhydriden **B** und organischen Säuren **C**, die mindestens eine Säuregruppe und mindestens eine weitere Gruppe aufweisen, die mit einem cyclischen Säureanhydrid unter Ringöffnung und Addition reagiert.
2. Wasserverdünnbare Öle **ABC** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Öle **A** ausgewählt sind aus trocknenden und halbtrocknenden Ölen mit einer Jodzahl von mindestens 90 g/g.
3. Wasserverdünnbare Öle **ABC** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die cyclischen olefinisch ungesättigten Anhydride **B** ausgewählt sind aus Maleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid, Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid und Tetrahydrophthalsäureanhydrid.
4. Wasserverdünnbare Öle **ABC** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Säuren **C** ausgewählt aus organischen Carbon-, Sulfon- und Phosphonsäuren, die jeweils mindestens eine weitere reaktive Gruppe enthalten ausgewählt aus Hydroxyl-, Amino- und Mercaptan-Gruppen.
5. Wasserverdünnbare Öle **ABC** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Säuren **C** ausgewählt sind aus aliphatischen Hydroxycarbonsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen.
6. Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Ölen **ABC** durch Umsetzung von trocknenden oder halbtrocknenden Ölen **A** mit im Mittel mindestens einer Doppelbindung pro Molekül mit cyclischen olefinisch ungesättigten Anhydriden **B** und organischen Säuren **C**, die mindestens eine Säuregruppe und Gruppe aufweisen, die mit einem cyclischen Säureanhydrid unter Ringöffnung und Addition reagieren.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß zuerst die Öle **A** mit den Säureanhydriden **B** umgesetzt werden, und dies Reaktionsprodukt mit der Säure **C** umgesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst die Säuren **C** mit dem Anhydrid **B** zu einem Addukt **BC** umgesetzt werden, das im zweiten Schritt mit dem Öl **A** reagiert wird.
9. Wasserverdünnbare Bindemittel für Lacke, enthaltend die wasserverdünnbaren Öle **ABC** gemäß Anspruch 1.
10. Wasserverdünnbare Lacke, enthaltend die wasserverdünnbaren Öle **ABC** gemäß Anspruch 1 und mindestens ein weiteres Bindemittel ausgewählt aus wäßrigen Dispersionen von Acrylatcopolymerisaten und von Polyurethanen.

KEINE ZEICHNUNG