



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTELEGNINGSSKRIFT Nr. 146602

(51) Int. cl.³ C 09 D 3/64, C 08 G 63/66

(21) Patentsøknad nr. 782045

(22) Inngitt 12.06.78

(24) Løpedag 12.06.78

(41) Alment tilgjengelig fra 14.12.78

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 26.07.82

(30) Prioritet begjært 13.06.77, 22.03.78, Storbritannia, nr. 24562/77,
11379/78

(54) Oppfinnelsens benevnelse Vandig dispersjon av et lufttørrende
alkyd og anvendelse av dispersjonen
som en vannbasert maling.

(71)(73) Søker/Patenthaver UNILEVER N.V.,
Burgemeester s'Jacobplein 1,
NL-3000 Rotterdam,
Nederland.

(72) Oppfinner EIMBERT GERRIT BELDER, Zwolle,
JOHN CHARLES LEGG, Zwolle,
ROBERT VAN DER LINDE, Zwolle,
Nederland.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner BRD (DE) off. skrift nr. 2455896 (C 09 D 3/64),
2622646 (C 09 D 3/64)
Britisk (GB) patent nr. 1044821
USA (US) patent nr. 2634245 (260-22), 3269967
(260-22)

Oppfinnelsen vedrører en vandig dispersjon av et lufttørrende alkyd som inneholder alkylenoksydradikaler, samt anvendelse av dispersjonen som vannbasert maling.

Vannbaserte malinger som gir filmer med glatt finish har vært kjent i noen tid. Vann-dispergerbarhet av alkydene som utgjør bindemidlet i disse malinger, er generelt blitt oppnådd ved at det i alkydet er inkludert et alkylenoksyd-addisjonsprodukt, f.eks. polyetylenglykol, i en mengde av minst 9 vekt%, regnet på alkydharpiksen. Denne mengde av alkylenoksyd-addisjonsprodukt har forårsaket, selv om den er ansett nødvendig for å oppnå vann-dispergerbarhet og en glatt finish, at maling-filmene var myke og hadde dårlig vannresistens. Det er gjort forsøk på å forbedre kvaliteten til belegget, bl.a. ved innføring av en vinylmonomer, f.eks. styren, men resultatene har ikke vært fullt ut tilfredsstillende, spesielt ikke hva angår vannresistens, glans og hardhet for det oppnådde belegg.

BRD-off.skrift nr. 26 22 646 åpenbarer riktignok spesifikt en alkydharpiks med 1,4 % alkylenoksydgrupper i eks. A 6, men en slik harpiks emulgeres bare etter innføring av ytterligere alkylenoksydgrupper ved hjelp av emulgeringsharpiks, slik at den emulgerte harpiksblending inneholder 4,3 % alkylenoksydgrupper. Det er tydelig at alkydharpikser som inneholder 1,0 (eks.A3) eller 1,4 % (eks. A 6) ble ansett uegnet for direkte emulgering, og innføring av emulgerende harpiks ble ansett nødvendig.

Oppfinnelsen tilveiebringer følgelig en vandig dispersjon av et lufttørrende alkyd som inneholder alkylenoksydradikaler, i alt vesentlig i form av etylenoksydradikaler. Alkydet har et syretall på 5-20 mg KOH/g og et hydroksyltall på 5-125 mg KOH/g, og vektforholdet mellom alkyd og vann er fra 30:70 til 70:30, og dispersjonen inneholder 0,05-5 vekt% av en flyktig, vannløselig base, slik at dispersjonen får en pH-verdi i området 5-9. Eventuelt kan dispersjonen inneholde inntil 10 vekt% av en C₂-C₆-alkohol.

Den vandige dispersjon i henhold til oppfinnelsen er karakterisert ved at alkydet inneholder 1,5-2,75 vekt% etylenoksydradikaler, og at den også, som i og for seg kjent, inneholder 0,25-5 vekt% av et ikke-ionisk emulgeringsmiddel.

I henhold til oppfinnelsen anvendes den vandige dispersjon sammen med vanlige hjelpestoffer og 10-50 vekt% pigment, basert på dispersjonen, som en vannbasert maling.

Med betegnelsen alkydharpiks skal det forstås et polyesterprodukt som er sammensatt av flerverdige alkoholer, flerbasiske syrer og enbasisk fettsyre (kfr. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, bind 1, s.663, Interscience New York). Når det gjelder et lufttørrende alkyd, er en vesentlig mengde av fettsyrene flerumettet.

Spesielt egnede alkyder er basert på en lufttørrende olje eller egnede umettede fettsyrer, en polyol, en aromatisk og/eller alifatisk polykarboksylsyre og et etylenoksyd-addisjonsprodukt, i hvilket:

- den "halv"-tørrende oljekomponent eller de umettede fettsyrer utgjør 45-80, fortrinnsvis 55-65, vekt% av blandingen,
- polyolkomponenten utgjør 10-30, fortrinnsvis 12-25, vekt% av blandingen,
- polykarboksylsyrekomponenten utgjør 10-35, fortrinnsvis 12-25, vekt% av blandingen,
- etylenoksyd-radikalene som nevnt utgjør 1,5-2,75 vekt% av blandingen,

og de relative mengder av polyol, tørrende eller halv-tørrende olje og karboksylsyre velges på en slik måte som er vanlig ved fremstilling av (halv-)lufttørrende alkydharpikser som skal anvendes i løsningsmiddelbaserte malinger. Spesielt alkyder med syretall 7-14 mg KOH/g og hydroksyltall 10-75 mg KOH/g foretrekkes. Det er overraskende at det med nevnte lave mengder av alkylenoksyd-addisjonsprodukter kunne oppnås vann-dispergerbare alkyder egnet for oppnåelse av blanke malinger.

Alkydharpiksen fremstilles ved en forestringreaksjon som gjerne utføres ved en temperatur på 180-260°C, under fjerning av vann eller eventuelle andre flyktige reaksjonsstoffer. Tilsetning til reaksjonsblandingen av et medføringsmiddel, f.eks. xylen, for fjerning av vann ved azeotropisk destillasjon, foretrekkes. Reaksjonen utføres eventuelt i nærvær av en katalysator. Egnede katalysatorer er f.eks. metalloksyder, spesielt av jordalkalimetallene, i mengder på $(1-10) \times 10^{-5}$ av reaksjonsblandingen.

Av og til er det fordelaktig å utføre reaksjonen i to trinn, nemlig en alkoholysereaksjon av den tørrende olje med polyolen, fulgt av forestring med karboksylsyren og etylen-

oksyd-addisjonsproduktet.

Som tørrende oljekomponent kan de tørrende eller halv-tørrende oljer anvendes. Også fettsyrer som stammer fra disse og andre egnede umettede fettsyrer, f.eks. tall-oljefettsyrer, kan anvendes. Egnede oljer er f.eks. linolje, soyaolje, perillaolje, safflorolje og dehydratisert ricinusolje. Modifiserte (halv-)tørrende oljer, f.eks. styrenerte oljer eller isocyanat-modifiserte oljer, kan også anvendes. Egnede styrenerte oljer kan fremstilles ved tilsetning av styren til oljen ved 140-160°C i et tidsrom av flere timer inntil en passende viskositet er nådd.

Som polyol kan en hvilken som helst alkohol som har 2-6 hydroksylgrupper og 3-10 karbonatomer anvendes. Generelt bør minst 50% av polyolen inneholde minst 3 hydroksylgrupper i molekylet. Egnede alkoholer er f.eks. glykol, glycerol, trimetylolalkaner som inneholder 1-3 karbonatomer i alkangruppen, pentaerytritol osv. Disse alkoholer kan også inneholde en mindre mengde av høyere oligomere former, f.eks. dipentaerytritol.

Som polykarboksylsyre kan hvilken som helst syre som inneholder 2-4 karboksylgrupper og 3-9 karbonatomer i molekylet, anvendes. Disse syrer kan være alifatiske, aromatiske eller cykloalifatiske. Dikarboksylsyrer foretrekkes generelt som hovedsyrebestanddel. Egnede syrer er ftalsyre, maleinsyre, fumarisyre, azelainsyre, sebacinsyre, trimellitisyre, pyromellitisyre osv.

Den gjennomsnittlige molekylvekt for etylenoksyd-addisjonsproduktet (polyetylen glykol) kan variere fra 200 til 6000, fortrinnsvis fra 1000 til 3000. Visse etylenoksyd-addisjonsprodukter selges under handelsbetegnelsen "Carbowax".

De alkydharpikser som oppnås ved forestring av de ovennevnte komponenter, er gulbrune, halvfaste harpikser som vanligvis har en Gardner-farve på 4-8, og de kan bearbeides til en stabil, vandig dispersjon.

Alkydharpiksen fortynnes eventuelt med en liten mengde av et organisk løsningsmiddel av alkoholtipe, f.eks. en C₂-C₆-mono- eller -diol, f.eks. butanol, etylenglykol, propylenglykol eller en halv-eter derav, i en mengde av 0-10, fortrinnsvis 0-5 vekt%. Løsningsmidlet, hvis sådant anvendes, tilsettes etter avkjøling av alkydet til en temperatur på 60-150°C, avhengig av

løsningsmidlets natur. Om et løsningsmiddel anvendes eller ikke avhenger blant annet av alkydets viskositet.

Alkydet dispergeres deretter i vann, under anvendelse av alkyd og vann i vektforhold på 30:70 til 70:30, fortrinnsvis avmineralisert vann ved en temperatur på 20-100, fortrinnsvis 50-90°C, i nærvær av 0,25-5, fortrinnsvis 1-3 vekt%, av et emulgeringsmiddel og 0,05-5 vekt% av en flyktig vannløselig base, fortrinnsvis et amin.

Den nøyaktige mengde base som tilsettes er slik at den endelige pH-verdi for dispersjonen varierer mellom 5 og 9.

Dispersjonen fremstilles fortrinnsvis ved hjelp av en høyhastighets-dissolver, f.eks. en Cowless-dispergator. Emulgeringsmidlet og aminet er på forhånd oppløst i vannfasen. Emulgeringsmidlet er av den ikke-ioniske type, og fortrinnsvis et etylenoksyd-addisjonsprodukt av en C₁₂-C₂₀-hydroksey- eller -karboksylforbindelse som har 2-50, fortrinnsvis 4-20, etylenoksydgrupper i molekylet. Den flyktige base, spesielt en vannløselig aminoforbindelse, som anvendes, er fortrinnsvis et C₁-C₆-amin eller -alkanolamin, og mengden av aminet velges slik at minst 30 ekvivalent-prosent, fortrinnsvis minst 50 ekv.% av karboksylgruppene i alkydet (hvilket uttrykkes ved dets syretall) er nøytralisert og den endelige pH-verdi for dispersjonen varierer mellom 5 og 9.

Ved denne fremgangsmåte oppnås en ny, vandig dispersjon av alkyd som inneholder 30-70 vekt% alkyd og 70-30 vekt% vann, fortrinnsvis 50-70 vekt% alkyd, 50-30 vekt% vann, 0,25-5 vekt% emulgeringsmiddel og 0,05-5 vekt% av en flyktig base. Den gjennomsnittlige partikkelstørrelse for det dispergerte alkyd kan variere mellom 0,5 og 15µm. Det kan således oppnås dispersjoner som generelt er stabile ved lagring i minst 6 uker ved 50°C.

En vann-basert maling eller lignende belegningsprodukt som omfatter en vann-dispergerbar alkydharpiks som beskrevet ovenfor, dispergert som en i alt vesentlig stabil emulsjon i et vandig miljø med et eller flere findelte pigmentfyllstoffer (10-50, fortrinnsvis 20-40, vekt%), ekstendere og tørremidler findelt deri

og med evne til å gi et skinnende belegg, kan således oppnås. Den stabile alkydemulsjon er således et utgangsmateriale ved fremstilling av vann-baserte malinger.

Pigmentfyllstoffene, ekstenderne, tørkemidlene og andre hjelpestoffer kan tilsettes direkte til den vandige dispersjon av alkydet, men det foretrekkes generelt først å fremstille en pigmentpasta og inkorporere denne pasta i den vandige dispersjon av alkydet.

Hvis en slik pigmentpasta skal fremstilles, males et dispergeringsmiddel og/eller fuktemiddel, vann og eventuelt et minst delvis vannløselig løsningsmiddel, f.eks. en glykol, og et fortykningsmiddel/beskyttelseskolloid sammen til dette er homogent. Pigmentinnholdet varierer generelt mellom 33 og 66 vektdeler, løsningsmiddelinnholdet fra 0-10 vektdeler og fuktemidlet/dispergeringsmidlet fra 2-10 vektdeler. I tilfeller hvor store mengder av pigmenter anvendes, kan det være vanskelig å oppnå en skinnende finish.

Den således oppnådde pigmentpasta dispergeres deretter i den vandige dispersjon av alkydet ved hjelp av en høyhastighetsdispergator eller en lignende innretning. Den vandige dispersjon av alkydet kan inneholde små mengder i størrelsesorden noen få prosent av et eller flere skum-nedsettende midler, et fortykningsmiddel og noen få prosent (beregnet som fritt metall) av et tørremiddel, som er en blanding av metallsalter, f.eks. kobolt-, kalsium- og blysalter, f.eks. naftenater, i et organisk løsningsmiddel. Dispergeringen fortsetter inntil det er oppnådd en fin dispersjon.

Det vann-baserte lufttørrende belegningsprodukt som således er oppnådd, har evne til å tørke til ikke-klebrighet i løpet av 2-6 timer og gir en skinnende finish, avhengig av pigmentinnholdet, som er vannresistent og hård.

Eksempler 1-7

A. Fremstilling av de modifiserte lufttørrende alkyder

Et 3-liters 4-halset reaksjonskar utstyrt med rører, gassinnløpsrør, termometer og en "Dean- og Stark"-apparaturløst knyttet en kjøler ble satset med tørrende olje og/eller fettsyre, polyol og kalsiumhydroksyd som angitt i tabell 1 og deretter oppvarmet til 250°C under et nitrogentepp, inntil alkoholysen var

fullstendig (kontrollert ved fullstendig løselighet av en prøve i etanol). Blandingen ble deretter avkjølt til ca. 200°C, og syren/anhydridet, etylenoksyd-addisjonsforbindelsen ("Carbowax" 1540) og xylen ble tilsatt.

Innholdet i kolben ble oppvarmet til 240-245°C under azeotropisk avdestillering av reaksjonsvannet og holdt ved denne temperatur inntil en prøve av harpiksen hadde det angitte syretall og viskositet. Se tabell 1.

B. Fremstilling av emulsjonene

Den harpiks som ble oppnådd som beskrevet under A ble avkjølt til 140°C og i løpet av 1,5 timer tilsatt en vannfase som hadde en temperatur som varierte fra 50-90°C, som inneholdt emulgatorene og basen som angitt i tabell 2. Røring ble utført ved hjelp av en Cowles-type-dispergator.

De således oppnådde dispersjoner viste etter 24 timer de karakteristika som er gjengitt i tabell 2.

C. Fremstilling av malinger

I en liters boks ble pigmentet dispergert i vann sammen med dispergeringsmidler og et beskyttelseskolloid.

Deretter ble alkydemulsjonen og tørrestoffene tilsatt. Om nødvendig kan et anti-skummingsmiddel og/eller et fortykningsmiddel tilsettes. Malingens sammensetning og egenskaper er angitt i tabell 3.

Tabell 1

Harpikssammensetning, eksempler 1-7 (gram)

	Råmateriale	1	2	3	4	5	6	7
Alkoholyse	Soyaolje	464	1086	715	1138	-	-	1190
	Linolje	-	-	477	-	333	1515	-
	Safflorolje	469	-	-	-	1000	-	-
	Talloljefettsyre	-	-	-	272	-	-	-
	Glycerol	106	-	72	30	11	-	75
	Pentaerytritol	-	206	204	193	223	180	200
	Trimetylolpropan	313	-	-	-	-	-	-
	Kalsiumhydroksyd	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	Ftalsyreanhydrid	663	535	510	196	421	330	510
	Maleinsyreanhydrid	-	-	-	-	14	-	-
Forestring	Isoftalsyre	-	-	-	217	-	-	-
	Trimetylolpropan	-	146	-	-	-	-	-
	"Carbowax" 1540	60	39	39	40	40	41	40
	XYlen	40	40	40	40	40	40	150*
	Syretall (mg KOH/g)	9,4	12,3	8,4	8,0	8,8	9,0	6,6
Egenskaper	Hydroksyltall (mg KOH/g)	44,6	60,9	41,5	12,2	23,9	22,8	42,1
	Viskositet, mPaS, 70% i White Spirit, 20°C/Emila	3200	9200	6000	250	7000	80	3500

* styren

Tabell 2 (forts.)

	E-1a	E-1b	E-2	E-3a	E-3b	E-3c	E-4	E-5	E-6	E-7
pH for emulsjonen	6,5	7,0	6,4	5,9	7,1	6,4	6,4	5,4	5,9	5,7
Viskositet 23°C mPaS (9)	3070	3080	530	9	2000	110	1320	340	310	790
Faststoffinnhold, vekt%	54,5	55,7	54,6	55,2	55,6	55,2	55,0	55,6	60,4	58,2

- 1) 2-metyl-2-aminopropanol-1 90% i vann,
- 2) etoksylerede nonylfenoler med forskjellig prosentinnhold EO, "Antarox",
- 3) alkylfenoleterfosfat "Servoxyl"-VPNZ ⁴/10,
- 4) etylenoksyd-addisjonsprodukt av fettalkoholer "Mulgophen" ON-870,
- 5) etylenoksyd-addisjonsprodukt av fettsyrer "Servirox" OEG 55,
- 6) etylenoksyd-homopolymer med høy molekylvekt,
- 7) sulfosuksinat "Aerosol"-501,
- 8) polyvinylalkoholestertall 140, acetyltall 10,7,
- 9) målt med Rheomat, C-beger, stilling 15.

Forklaringer:

- 1) Natriumpolymetafosfat 5% i vann
- 2) Trialkylfosfat
- 3) N-vinylpyrrolidon-kopolymer
- 4) "Kronos" RN-59
- 5) Skumnedsettende middel (silikonfritt)
- 6) 1,2% Co, 7,2% Ba, 3,2% Zn salt (som oktanoater)
- 7) Ikke-ionisk fortykningsmiddel basert på polyuretan;
50% i vann
- 8) Ballotinimetoden - ISO 1517

P a t e n t k r a v

1. Vandig dispersjon av et lufttørrende alkyd som inneholder alkylenoksydradikaler, i alt vesentlig i form av etylenoksydradikaler, idet alkydet har et syretall på 5-20 mg KOH/g og et hydroksyltall på 5-125 mg KOH/g, og vektforholdet mellom alkyd og vann er fra 30:70 til 70:30, og dispersjonen inneholder 0,05-5 vekt% av en flyktig, vannløselig base, slik at dispersjonen får en pH-verdi i området 5-9, og eventuelt inntil 10 vekt% av en C₂-C₆-alkohol, k a r a k t e r i s e r t v e d at alkydet inneholder 1,5-2,75 vekt% etylenoksydradikaler, og at dispersjonen også inneholder 0,25-5 vekt% av et ikke-ionisk emulgeringsmiddel, som i og for seg kjent.

2. Anvendelse av en vandig dispersjon som angitt i krav 1 sammen med vanlige hjelpestoffer og 10-50 vekt%, basert på emulsjonen, av et pigment, som en vannbasert maling.