



NORGE

(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **309100**

(13) **B1**

(51) Int Cl⁷ C 09 D 167/00

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19952048	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1995.05.23	(85) Videreføringsdag	1994.05.24, NL, 9400840
(24) Løpedag	1995.05.23	(30) Prioritet	
(41) Alm. tilgj.	1995.11.27		
(45) Meddelt dato	2000.12.11		

(71) Patenthaver	DSM NV, Het Overloon 1, NL-6411 TE Heerlen, NL
(72) Oppfinner	Theodorus Zonjee, Dalfsen, NL
(74) Fullmektig	Oslo Patentkontor AS, 0259 Oslo

(54) **Benevnelse** **Harpiksblanding omfattende en alkydharpiks og et reaktivt fortynningsmiddel, fremgangsmåte for å fortynne harpiksblandingen, samt malingblanding og anvendelse av en alkylester av en fettsyre av en umettet vegetabilsk olje**

(56) **Anførte publikasjoner** EP A 264609, US 4689266

(57) **Sammendrag** Harpiksblanding inneholdende en alkydharpiks og et reaktivt fortynningsmiddel. Det reaktive fortynningsmiddel er en alkylester avledet fra syren av en umettet vegetabilsk olje.

Jodtallet for oljen er større enn 130. En (C₁-C₆) alkylester anvendes som alkylester.

Treolje eller "calendula" olje anvendes eksempelvis som olje.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en harpiksblanding av den art som er angitt i krav 1's ingress, samt en fremgangsmåte, en malingblanding og anvendelse som angitt i henholdsvis kravene 7, 8 og 9.

5

Som eksempelvis beskrevet f.eks. av Larson and Emmons i "The Chemistry of High Solids Alkyd/Reactive Diluents Coatings" (s.1-21, Organic Coatings, Science and Technology, vol. 6, 1984, Marcel Dekker Inc), har man forsøkt å finne harpiksblandinger som kan anvendes som et bindemiddel ved belegning og som resulterer i i det vesentlige oppløsningsfrie malingsblandinger. Som følge av omgivelsesproblemene på grunn av organiske oppløsningsmidler så kan slike belegningsmidler inneholde kun en liten prosentandel flyktige oppløsningsmidler eller overhode ingen. En måte å unngå disse problemer er å anvende reaktive fortynningsmidler i harpiksblandingene. Slike fortynningsmidler er generelt lav-viskøse forbindelser med høyt kokepunkt, eller lavt metningsdamptrykk. Fortynningsmidlene tjener som et oppløsningsmiddel under påføringen, men kan deretter også kopolymerisere. Kravene for disse fortynningsmidler er på én side at de kan anvendes som et fornetningsmiddel og på den annen side at de bidrar til de gode egenskaper som belegget må utvise.

25

Noen ulemper ved de kjente reaktive fortynningsmidler, harpiksblandingene som er basert på polymerer og disse fortynningsmidler, samt de resulterende belegg erholdt ved anvendelse av disse fortynningsmidler er: (1) at monomere anvendt som reaktive fortynningsmidler er for flyktige; (2) at egenskapene av de resulterende belegg er utilstrekkelige; (3) at monomere som anvendes som reaktivt fortynningsmiddel er vanskelige å fremstille og meget kostbare; (4) at monomere utviser utilstrekkelig oppløselighet og utilstrekkelig blandbarhet med polymerene, eller (5) at fortynningseffekten av de reaktive fortynningsmidler er mindre enn optimale.

35

Et belegg bør ha høy molekylvekt hvis det skal utvise tilstrekkelig beskyttende egenskaper i en herdemaling. På den annen side bør molekylvekten av malingen være lav hvis malingen skal tilfredsstille viskositetskravene for de forannevnte belegningssystemer.

Hensikten med foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe i det vesentlige oppløsningsmiddelfrie harpiksmiddelblandinger (dvs. inneholdende mere enn 95 % faststoffer ved passende anvendelsesviskositet), hvilket tilfredsstiller gitte viskositetskrav og som resulterer i gode hårde-tørk
kende egenskaper.

Oppfinnelsen er særpreget ved det som er angitt i krav 1's karakteriserende del. Ytterligere trekk fremgår av kravene 2 - 6.

Harpiksblandingen ifølge oppfinnelsen fører til utmerket tørking, til et faststoffinnhold opp til 100%, en god
hårdhet, fravær av rynking og med utmerket nedtykningsegenskaper.

Forskjellige vegetabile oljer og egenskaper for slike oljer er beskrevet i Surface Coatings, bind 1, Raw Materials and Their Usage, s. 20-38 (2. utg. 1983, Chapman and Hall).

Egnede umettede vegetabiliske oljer innbefatter eksempelvis treolje, linfrøolje, vernonikaolje, sildeolje, sardinolje, saflorolje, "calendula-olje", soyabønneolje, talgolje og ricinusolje. Deres konjugerte derivater er også egnet.

Foretrukket er jodtallet for oljen (i henhold til Wijs metode) større enn 130. Bestemmelsen av jodtallet i henhold til Wijs metode er beskrevet på side 34 i publikasjonen "Surface Coatings".

Den foretrukne olje er treolje eller "calendula-olje".

Alkylesteren er fortrinnsvis en (C_1 - C_6) alkylester og mere foretrukket en (C_1 - C_4) alkylester.

- 5 Et foretrukket reaktivt fortynningsmiddel er metylesterderivatet av treolje eller calendula-olje.

10 Harpiksblandingen ifølge oppfinnelsen kan fremstilles ved å blande det reaktive fortynningsmiddel med polymeren på i og for seg kjent måte.

15 Det reaktive fortynningsmiddel ifølge foreliggende oppfinnelse anvendes vanligvis i mengder på 5 - 50 vekt% i forhold til alkydharpiksen. Fortrinnsvis velges en mengde på 10 - 40 vekt%.

Estrene ifølge oppfinnelsen kan eksempelvis fremstilles ved transforestring av oljen med en alkohol.

- 20 Det reaktive fortynningsmiddel ifølge oppfinnelsen kan anvendes i kombinasjon med kjente reaktive fortynningsmidler, slik som eksempelvis fumarater, maleater, allylesterer, allyleterer, DCPD-derivater og eller dicyklopentenylakrylater.

25 Avhengig av de ønskede karakteristika er det også mulig å anvende blandinger av alkylestrener i henhold til foreliggende oppfinnelse.

- 30 Oppfinnelsen vedrører også anvendelse av det reaktive fortynningsmiddel ifølge oppfinnelse i kombinasjon med andre harpikser, eksempelvis epoksyestere.

35 Det reaktive fortynningsmiddel ifølge oppfinnelsen blir fortrinnsvis kombinert med en alkydharpiks. Alkydharpikser blir generelt fremstilt ved forestring av polyoler, flerverdige syrer eller deres anhydrider og fettsyrer. De

fleste alkydharpikser er viskøse, og selges i oppløsning for lett håndtering. Egenskapene er hovedsakelig bestemt av naturen og forholdene mellom alkoholene og syrene anvendt og graden av kondensasjon. Visse modifikasjoner i blandin-
5 gen, eksempelvis styrenalkyder og silikonalkyder, gir produkter med spesielle egenskaper.

Alkydharpikser erholdt ved forestring av en toverdig syre, hovedsakelig ftalsyre, og en treverdig alkohol, vanligvis
10 glycerol, er varmekerdende sprø harpikser som ved en lav kondensasjonsgrad er oppløselige i alkohol. Disse harpikser erholdt ved forestring av en toverdig alkohol, slik som glykol og en toverdig syre, slik som ftalsyre, med eller uten tilsetning av en ikke-herdende fettsyre, er termopla-
15 stiske harpikser som er oppløselige i hydrokarboner og blir vanligvis anvendt som mykgjørere.

Egnede alkydharpikser kan klassifiseres som fettalkyder med et fettsyreinnhold høyere enn 60%, halvfettalkyder med et
20 fettsyreinnhold i området 45 - 60% og magre alkyder med et fettsyreinnhold under 45%. Konsistensen ligger i området fra siruppaktig for fettalkydharpikser til sprø for magre alkydharpikser. Da deres gunstige egenskaper innbefatter rask tørking og hårdtørking anvendes alkydharpikser i stor
25 grad som bindemidler innen malingsindustrien. Det store antall typer gjør det mulig å velge en type som er egnet for den påtenkte tjeneste (skreddersydde typer). De magre, hurtigtørkende typer anvendes eksempelvis for industrielle sprøytemalinger. De mere fete, noe mindre raskt hurtigtør-
30 kende typer, er meget egnet for kostpåføring og for husmalinger. På denne måte kan hver av de mange typer ha hver sine egne anvendelsesområder. Det kan være fordelaktig å fremstille alkyder i nærvær av 3-20 vekt% enverdige alkoholer med 5 - 13 karbonatomer, slik som heksanol, nonanol og
35 dekanol. Dette forbredrer blant annet oppløseligheten i alkaner. Alkaner er mindre skadelige for omgivelsen når de anvendes som et oppløsningsmiddel enn den aromatiske gruppe

av oppløsningsmidler.

Alkydharpikser anvendes i kombinasjon med eksempelvis karbamidharpikser og melaminharpikser for varmeemaljering og i kombinasjon med nitrocellulose for nitrosyntetiske lakk. Modifiserte alkydharpikser kan fremstilles ved å oppvarme en toverdige syre (eller anhydrid) med en flerverdig alkohol og en fettsyre. Ved fettsyremetoden blir dikarboksylsyren (anhydrid), polyolen og fettsyren oppvarmet til ca. 250°C inntil det korrekte syretall og den korrekte viskositet er erholdt. Ved monoglyceridmetoden blir fettsyrene erholdt ved forestring med en egnet olje modifisert med glycerol til å gi monoglycerid. Deretter blir dikarboksylsyren (anhydrid) tilsatt, og blandingen behandles på samme måte som for fettsyremetoden. Ved oppløsningsmiddelmetoden blir omsetningen effektivert i nærvær av et oppløsningsmiddel som er ikke-blandbart med vann. De mest anvendte polyalkoholer er glycerol, pentaerytritol, trimetylolpropan og sorbitol. Meget egnede polykarboksylsyre er eksempelvis ftalsyre (anhydrid) og maleinsyre. De fleste fettsyrer er avledet fra linfrøolje, ricinusolje, soyabønneolje og kokosnøttolje. Egnede modifiserte midler er eksempelvis fenolharpikser, styren og silikoner. I stedet for polymeren kan det eksempelvis anvendes linfrøolje, soyabønneolje, solsikkeolje, saflorolje, talgolje eller konjugert soyabønneolje som tørkende olje.

Alkydharpikser er diskutert mere detaljert i Surface Coatings, Raw Material and Their Usage, vol. 1, av Oil and Colour Chem. Ass. Australia (1983) på sidene 53-77.

Harpiksblandingen ifølge oppfinnelsen kan inneholde vanlige additiver, slik som sikkativer, pigmenter og stabilisatorer.

Harpiksblandingen ifølge oppfinnelsen kan anvendes som sådan som et bindemiddel for maling. Det er også mulig å

anvende harpiksblandingen i kombinasjon med ikke-reaktive oppløsningsmidler. Egnede oppløsningsmidler er eksempelvis aromatiske eller alifatiske hydrokarboner med 6-25 karbon-atomer. Mengden av oppløsningsmiddel er fortrinnsvis mindre enn 40 vekte%, mere spesielt mindre enn 20 vekt% (i forhold til polymeren og fortynningsmidlet). I praksis vil mengden av oppløsningsmiddel også være bestemt på basis av økonomiske vurderinger.

- 10 Harpiksblandingen ifølge oppfinnelsen kan anvendes i alkyd-dispersjoner.

Harpiksblandingen ifølge oppfinnelsen kan anvendes i en malingsblanding.

15

Det reaktive fortynningsmiddel ifølge oppfinnelsen kan anvendes ved fremstilling av polymeremulsjoner, eksempelvis en alkyd-, akrylat- eller epoksyemulsjon.

- 20 Harpiksblandingene ifølge oppfinnelsen utviser ubetydelig avgivelse av oppløsningsmidler hvis fortynningsmidlet ifølge oppfinnelsen anvendes som det eneste oppløsningsmiddel. Såvel som denne fordel utviser de ønsket grad av gode belegningsegenskaper, slik som herding, resistens mot oppløsningsmidler, våtabrasjonsresistens, kjemisk resistens, fleksibilitet, glans og skraperesistent.
- 25

Oppfinnelsen skal illustreres med de etterfølgende, ikke-begrensende eksempler.

30

Forsøk A

Fremstilling av alkydharpiks

- En blanding bestående av 3700 vektdeler talgolje og 135 vektdeler maleinsyreanhydrid ble oppvarmet til 230°C. Ved denne temperatur ble 714 vektdeler pentaerytritol og 258 vektdeler isoftalsyre tilsatt, hvorefter blandingen ble ytterligere oppvarmet til 240°C. Det forestrede produkt
- 35

hadde et syretall på 10 mg KOH/g harpiks og en viskositet ved 23°C (Physica Viscosimeter) på 3,4 Pas.

Eksempel I

5 Fremstillling av harpiksblanding

Alkydharpiksen erholdt i forsøk A ble blandet med metylesteren av trefettsyre i forskjellige vektforhold ved 60°C. Vektforholdene av alkydharpiks og reaktivt fortynningsmiddel er indikert i tabell 1 som A/R.

10 Viskositeten av harpiksblandingen ble bestemt med et "LC3 Physica" viskosimeter.

T a b e l l 1

15	A/R	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40
		3,4	1,7	0,9	0,5	0,3

20 Tørkeeffekten ble bestemt med en "Bk" tørkenedtegner under anvendelse av 100-µm filmer påført på glass og basert på
 50 g harpiks som erholdt i eksempel I,
 5 g "Exxol D40" (hydrogenert white spirit)
 2,75 g sikkativ ("Siccatol 938")
 0,8 g metyletylketoksim.

T a b e l l 2

25	BK resultater	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40
	Fase 1	2,5	2,5	2	1,5	1-1,5
	Fase 2	7-10	6-8	5-6	4	4
30	Fase 3	>24	22	12	8	8
	Fase 4	>24	>24	18	16	>24

Det var bemerkelsesverdig at lav viskositet var kombinert

"Koenig"-hårdhet (DIN 53157) var som følger:

A/R	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40
"Koenig" 1 døgn	13	15	29	39	42
2 døgn	14	27	32	39	42
5 døgn	17	20	25	24	38

Selv om foreliggende oppfinnelse er blitt illustrert ved hjelp av visse eksempelvisse utførelsesformer vil fagmannen lett kunne gjenkjenne modifikasjoner, erstatninger og forbedringer som kan gjøres uten å avvike fra omfanget av foreliggende oppfinnelse. Oppfanget av foreliggende oppfinnelse er definert i vedlagte krav.

1. Harpiksblending omfattende en alkydharpiks og et reaktivt fortynningsmiddel, k a r a k t e r i s e r t v e d at det reaktive fortynningsmiddel omfatter en alkylester av en fettsyre av en umettet vegetabilsk olje.

2. Blanding ifølge krav 1;
karakterisert ved at jodtallet for oljen
er større enn 130.

3. Harpiksblanding ifølge hvilke som helst av kravene 1 -

2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at alkylesteren er en
(C₁-C₆) alkylester.

5 4. Harpiksblanding ifølge hvilke som helst av kravene 1 -
3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at alkylesteren er en
(C₁-C₄) alkylester.

10 5. Harpiksblanding ifølge hvilke som helst av kravene 1 -
4,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den vegetabiliske
olje omfatter treolje eller "calendula"-olje.

15 6. Harpiksblanding ifølge hvilke som helst av kravene 1 -
5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det reaktive
fortynningsmiddel er metylesteren av en treoljefettsyre.

20 7. Fremgangsmåte for å fortynne en harpiksblanding,
k a r a k t e r i s e r t v e d å tilsette et reaktivt
fortynningsmiddel omfattende en alkylester av en fettsyre
av en umettet vegetabilisk olje i henhold til hvilke som
helst av kravene 1 - 6.

25 8. Malingblanding,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter en
harpiksblanding ifølge hvilke som helst av kravene 1 - 6.

30 9. Anvendelse av en alkylester av en fettsyre av en
umettet vegetabilisk olje som beskrevet i hvilke som helst
av kravene 1 - 5 som et reaktivt fortynningsmiddel ved
fremstillingen av polymere emulsjoner.