



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) NR. 156493

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.⁴ C 09 D 5/16, C 08 F 230/04

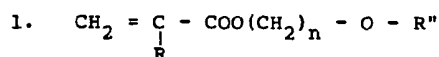
(21) Patentsøknad nr.	840005	(86) Internasjonal søknad nr.	-
(22) Inngivelsesdag	02.01.84	(86) Internasjonal inngivelsesdag	-
(24) Løpedag	02.01.84	(85) Videreføringsdag	-
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.		(41) Alment tilgjengelig fra	03.07.85
(71)(73) Søker/Patenthaver	A/S JOTUNGRUPPEN, Postboks 400, 3201 Sandefjord.	(44) Utlegningsdag	22.06.87
		(72) Oppfinner	CHRISTIAN MARIUS SGHIBARTZ, Hampstead, London, England.

(74) Fullmektig Cand.mag. Johan H. Gørbitz,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært Ingen.

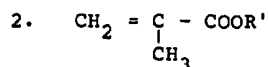
(54) Oppfinnelsens benevnelse **MARIN MALING OMFATTENDE EN FILMDANNEDE
AKRYLPOLYMER, OG EN AKRYLPOLYMER FOR
ANVENDELSE I MALINGEN.**

(57) Sammendrag Marin maling som omfatter en filmdannende akrylpolymer, som inneholder enheter av de følgende monomerer:



R = H eller CH₃, R'' = CH₃ eller C₂H₅, n = 1 eller 2,

og



R' = C₁₋₄ alkyl,

og eventuelt

3. ett eller flere triorganotinmetakrylater eller -akrylater.

Akrylterpolymer som inneholder enheter av de nevnte monomerer 1-3.

(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) alment tilgjengelig patentsøknad nr. 845262 (C09D),
Britisk (GB) patentsøknad, publ.nr. 2118196 (C08F 220/04),
Svensk (SE) patent nr. 370082 (C09d 5/16).

Denne oppfinnelse angår nye marine malinger og visse nye terpolymerer som er nyttige komponenter deri.

Det er kjent marine malinger hvor en vesentlig komponent er en kopolymer som inneholder enheter av alkylakrylater og -metakrylater og enheter av triorganotinnestere av akryl- og metakrylsyre. Alkylakrylat- og -metakrylat-enheterne tilfører hardhet til den film som oppnås når den marine maling påføres på et underlag, og triorganotinnester-enheterne tilfører biocid såvel som selvpolerende virkning. Under bruk avspaltes triorganotinn-enheterne fra polymeren ved hydrolyse og/eller ionebytting, hvorved filmen av den marine maling utøver en ønsket biocid virkning. Samtidig nedbrytes filmen, og dette resulterer i den selvpolerende virkning.

For således å oppnå en tilfredsstillende selvpolerende virkning, må en viss mengde av triorganotinn-enheter være til stede i kopolymeren som anvendes i den marine maling, eftersom den selvpolerende virkning er en følge av avspaltningen av nevnte enheter. På den annen side ønskes det å holde mengden av triorganotinnenheter så lav som mulig, under hensyntagen til den ønskede biocid og selvpolerende virkning, eftersom triorganotinn-monomerer er forholdsvis kostbare og også har en myknende virkning på kopolymeren.

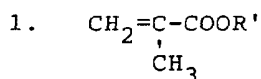
Kopolymerer av den ovenfor angitte type er beskrevet bl.a. i britisk patent 1.457.590.

I norsk patentansøking 81.3553 er det foreslått å erstatte noen av eller alle triorganotinnester-enheterne med metylakrylat- og/eller etylakrylat-enheter. Den marine maling kan inneholde noe ytterligere biocid, særlig hvis kopolymeren ikke inneholder noen triorganotinnester-enheter. Nevnte metylakrylat- og etylakrylat-enheter vil til en viss grad hydrolyseres i vann og vil gi det ferdige belegg en selvpolerende virkning. På grunn av den resulterende kopolymers lave hydrolysehastighet vil imidlertid den selvpolerende virkning ikke være helt tilfredsstillende.

Ifølge foreliggende oppfinnelse tilveiebringes en marin maling, som i tillegg til vanlige malingkomponenter så som pigmenter, farvestoffer, oppløsningsmidler osv., omfatter en filmdannende akrylpolymer inneholdende enheter av monomerer med formelen

156493

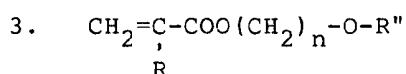
2



hvor R' er C₁₋₄-alkyl, og eventuelt også enheter av

2. ett eller flere triorganotinmetakrylater eller -akrylater.

Det karakteristiske ved oppfinnelsen er at kopolymeren også inneholder enheter av monomerer med formelen



hvor R=H eller CH₃, R'' = CH₃ eller C₂H₅, n = 1 eller 2.

Enhetene av monomer nr. 3 hydrolyseres lett for å danne frie karboksylgrupper, hvilket resulterer i en polymer som gradvis nedbrytes slik at det oppnås en selvpolerende virkning.

Monomer nr. 1 er til stede for å gjøre filmen tilstrekkelig hard.

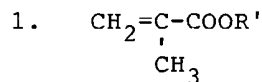
Når kopolymeren som anvendes i de marine malinger ifølge foreliggende oppfinnelse, bare består av enheter av monomerene 1 og 3, inneholder den vanligvis fra 15 til 80 vekt% av monomer nr. 3 og fra 20 til 85 vekt% av monomer nr. 1.

En foretrukket representant for monomer nr. 3 er 2-metoksyetylakrylat, og en foretrukket representant for monomer nr. 1 er metylmetakrylat.

En marin maling som omfatter en kopolymer som inneholder enheter av de ovennevnte to monomerer nr. 1 og nr. 3, kan, som påpekt ovenfor, også inneholde biocide komponenter for å oppnå den ønskede biocide virkning, så som kobber(I)oksyd, ditio-karbamater og triorganotinnforbindelser som er kjent innen teknikken.

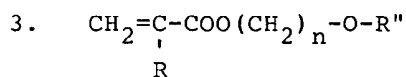
I tillegg til de to typer monomer som er angitt ovenfor, kan kopolymerene som anvendes i de marine malinger ifølge oppfinnelsen, også inneholde enheter av monomer nr. 2, dvs. triorganotinnakrylater og -metakrylater. Eksempler på slike triorganotinnmonomerer er tributyltinmetakrylat og -akrylat, tripropyltinmetakrylat og -akrylat og trifenylinmetakrylat og -akrylat. Triorganotinnmonomerene kan utgjøre opp til 60 vekt% av kopolymeren (terpolymer).

Slike terpolymerer er nye, og et ytterligere trekk ved oppfinnelsen er således akrylterpolymerer som inneholder enheter av de følgende monomerer



hvor R' = C₁₋₄-alkyl, og

2. triorganotinmetakrylater eller -akrylater,



hvor R = H eller CH₃, R'' er CH₃ eller C₂H₅, n = 1 eller 2.

Kopolymerene som inneholder monomerene nr. 1 og 3 kan fremstilles ved vanlig polymerisasjon av egnede monomerer under anvendelse av egnede initiatorer og polymerisasjonsbetingelser. Når det ønskes å fremstille en kopolymer (terpolymer) som også inneholder triorganotinmetakrylat- eller -akrylatenheter (monomer 2), kan dette gjøres enten ved å polymerisere monomerene nr. 1 og 3 sammen med den ønskede triorganotinmetakrylat- eller -akrylatmonomer, eller monomerene nr. 1 og 3 kan polymeriseres med metakryl- eller akrylsyre, og karboksylgruppene på den resulterende polymer forestres derefter med triorganotinngupper på i og for seg kjent måte.

Eksempel 1

Metylmetakrylat (300 g, 3,00 mol) og 2-metoksyetylakrylat (200 g, 1,54 mol) ble oppløst i xylen (750 g). Azobisisobutyronitril (4 g, 0,024 mol) ble tilsatt, og oppløsningen ble oppvarmet til 75°C med omrøring og under nitrogen.

Polymerisasjonen ble utført ved den ovenfor angitte temperatur i 5 timer og ble overvåket ved forandring i brytningsindeksen.

Temperaturen ble hevet til 100°C i 30 minutter for å ødelegge eventuell gjenværende katalysatoraktivitet.

Det ble oppnådd en oppløsning av en kopolymer av metylmetakrylat - 2-metoksyetylakrylat (60:40 etter vekt).

Eksempel 2

Tributyltinnmetakrylat (150 g, 0,40 mol), metylmetakrylat (250 g, 2,50 mol) og 2-metoksyetylakrylat (100 g, 0,77 mol) ble oppløst i xylen (750 g). Azobisisobutyronitril (4 g, 0,02 mol) ble tilsatt, og polymerisasjonen ble foretatt på lignende måte som i eksempel 1.

Det ble oppnådd en oppløsning av en terpolymer av tributyltinnmetakrylat - metylmetakrylat - 2-metoksyetylakrylat (30:50:20

156493

4

etter vekt).

Eksempel 3

409,2 g av kopolymeroppløsningen fra eksempel 1 ble blandet med kobber(I)oksyd (365,4 g), sinkoksyd (151,2 g), Aerosil® (kolloidal kiselsyre) (4,0 g), Bentone® (fortykkingsmiddel) (8,0 g), denaturert etanol (4,8 g) og xylen (57,4 g) og ble malt natten over for å gi en maling med et forhold mellom kobber(I)oksyd og sinkoksyd på 70:30 etter volum.

Eksempel 4

409,2 g av terpolymeroppløsningen fra eksempel 2 ble blandet med kobber(I)oksyd (365,4 g), sinkoksyd (151,2 g), Aerosil® (4,0 g), Bentone® (8,0 g), denaturert etanol (4,8 g) og xylen (57,4 g) og ble malt natten over for å gi en maling med et forhold mellom kobber(I)oksyd og sinkoksyd på 70:30 etter volum.

Malingene beskrevet i eksemplene 3 og 4 ble undersøkt med hensyn til polering under anvendelse av et rotorapparat med en periferihastighet på 17 knop (ca. 31 km/t) i sjøvann ved en gjennomsnittstemperatur på 23°C.

En kommersielt vellykket selvpolerende maling inneholdende organotinpolymer (X) ble anvendt som referanse. Prøvene ble utført over en periode på 90 dager, og malinglagets tykkelse ble bestemt ved elektromagnetisk induksjon.

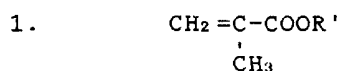
Maling	Poleringshastighet (µm/år)
X	60
Eksempel 3	52
Eksempel 4	72

156493

5

P a t e n t k r a v :

1. Marin maling som omfatter en filmdannende akrylpolymer inneholdende enheter av monomerer med formelen

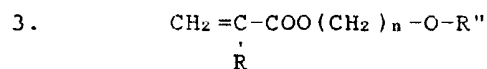


hvor R' er C₁₋₄-alkyl,

og eventuelt også enheter av

2. ett eller flere triorganotinmetakrylater eller -akrylater,

k a r a k t e r i s e r t v e d at akrylpolymeren også inneholder enheter av monomerer med formelen



hvor R = H eller CH₃, R'' = CH₃ eller C₂H₅, n = 1 eller 2.

2. Marin maling ifølge krav 1, hvor akrylpolymeren inneholder enheter av

1. metylakrylat,

og eventuelt

2. tributyltinmetakrylat,

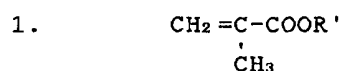
k a r a k t e r i s e r t v e d at akrylpolymeren også inneholder enheter av

3. 2-metoksyetylakrylat.

3. Marin maling ifølge et av kravene 1 og 2,

k a r a k t e r i s e r t v e d at akrylpolymeren inneholder 15 til 80 vekt% enheter av monomer 3 og 20 til 85 vekt% enheter av monomer 1, og eventuelt opp til 60 vekt% enheter av monomer 2.

4. Akrylterpolymer, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder enheter av de følgende monomerer

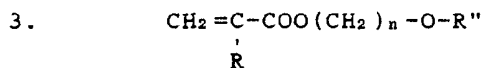


hvor R' = C₁₋₄-alkyl, og

2. triorganotinmetakrylater eller -akrylater,

156493

6



hvor R = H eller CH₃, R'' er CH₃ eller C₂H₅, n = 1 eller 2.

5. Akrylterpolymer ifølge krav 4,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder enheter av:

1. metylmetakrylat,
2. tributyltinnmetakrylat og
3. 2-metoksyetylakrylat.

6. Akrylterpolymer ifølge et av kravene 4 og 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder 20 til
85 vekt% enheter av monomer 1, opp til 60 vekt% enheter av
monomer 2 og 15 til 80 vekt% enheter av monomer 3.