



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **303643**

(13) B1

(51) Int Cl⁶ C 09 D 183/04, 5/16

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19923660	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	26.03.1991, PCT/GB91/00454
(22) Inng. dag	21.09.1992	(85) Videreføringssdag	21.09.1992
(24) Løpedag	26.03.1991	(30) Prioritet	27.03.1990, GB, 9006840
(41) Alm. tilgj.	21.09.1992		
(45) Meddelt dato	10.08.1998		
(73) Patenthaver	Courtaulds Coatings (Holdings) Ltd, 50 George Street, London W1A 2BB, England, GB		
(72) Oppfinner	Rodney Ralph Brooks, Gateshead, Tyne and Wear, England, GB Michael John Winter, Jesmond, Newcastle-upon-Tyne, England, GB		
(74) Fullmektig	Bryns Patentkontor AS, 0106 Oslo		

(54) Benevnelse **Primer for å bedre adhesjonen av et silikongummibelegg til substratet og anvendelse av denne**

(56) Anførte publikasjoner EP A 323906

(57) Sammendrag

Primersammensetning for påføring til et substrat for å fremme adhesjon av et rom-temperaturvulkaniserbart silikongummibelegg, omfatter (A) et aminosilanmateriale, (B) en klorinert polyolefin og (C) en romtemperaturherdbar polydiorganosiloksan. Aminosilanmaterialet (A) er en primær aminfunksjonell silan eller reaksjonsproduktet av en primær aminfunksjonell silan med en epoksyfunksjonell silan eller an alfa, omegadihydroksypolydimetylsiloksanolje.

Oppfinnelsen angår en primer for påføring på et substrat for å fremme adhesjon av et romtemperatur-vulkaniserbar (RTV) silikongummibelegg.

5 RTV-silikongummibelegg blir påført undervannsoverflater, f.eks. skipsskrog, kjølevannsinløp og utløp av kraftstasjoner, fiskefarmutstyr og andre undervanns- og skvulpesoneoverflater av oljeproduksjonsplattformer, for å hindre tilgroing av akvatiske organismer, slik som alger og rur.

10

Silikongummitilgroings-resistente belegg er beskrevet f.eks. i GB-A-1307001, GB-A-1470465, GB-A-1581727, GB-A-2141436, EP-A-16195 og US-A-3702778. RTV-silikongummibelegg har også blitt foreslått som belegg som hemmer adhesjon av is, f.eks. 15 på overbygning og yttersider av skip.

20

Et problem ved anvendelse av slike RTV-silikongummibelegg er at det er vanskelig å feste tilstrekkelig til substratene. Dette problemet er diskutert i EP-A-16195 som foreslår påføring av RTV-silikongummi som en kledning på et stofflag.

25

Forskjellige primere har blitt foreslått for romtemperaturvulkaniserbare silikongummitilgroinger. US-A-3702778 foreslår en tverrbindbar silikonpasta. EP-A-89066 foreslår en blanding av en epoksysilan og en silan som inneholder en umettet hydrokarbongruppe. JP-A-53-137231, JP-A-53-137233 og JP-A-53-137234 foreslår forskjellige elastomere materialer slik som polyuretan, naturgummi, klorpren eller neoprengummi eller butyral/silikongummi. EP-A-323906 og EP-A-329375 30 foreslår en silikonharpiks som inneholder en aminosilan.

35

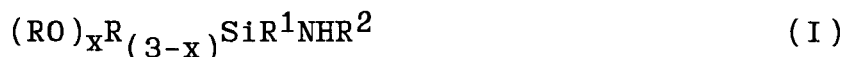
US-A-4070421 beskriver anvendelse av klorinert polyetylen som en primer for å forbedre adhesjon av belegg på polyolefinoverflater.

En primer ifølge oppfinnelsen for påføring til et substrat for å fremme adhesjon av et RTV-silikongummibelegg omfatter:

(A) et aminosilanmateriale som er

(i) en primær amin-funksjonell silan med formel:

5



10

der radikalene R, som kan være like eller forskjellige, er enverdige hydrokarbonradikaler som har 1 til 12 karbonatomer og valgfritt inneholder en eterbinding; R¹ er et alkylradikal som har 2 til 4 karbonatomer eller et toverdige alifatisk eterradikal som har 3 til 8 karbonatomer; R² er hydrogen eller et alkylradikal med 2 til 4 karbonatomer endesluttet med en primær amingruppe; og x er 2 eller 3; eller

15

(ii) reaksjonsproduktet av en primær amin-funksjonell silan med formel I med en epoksy-funksjonell silan med formelen:

20



25

der A er et epoksid-substituert enverdige hydrokarbonradikal som har 4 til 12 karbonatomer; radikalene B, som kan være like eller forskjellige er alkylradikaler som har 1 til 4 karbonatomer; og a er 0 eller 1; eller

30

(iii) reaksjonsproduktet av en primær amin-funksjonell silan med formel I med en alfa-, omega-dihydrokso-polydimetylsiloksanolje med formel:



35

der y er 2 til 60;

(B) et klorinert polyolefin; og

(C) en rom-temperaturherdbar polydiorganosiloksan, der aminosilanmaterialet (A) blir anvendt ved 0,1-50 vekt-% basert på klorinert polyolefin (B) og rom-temperaturherd-
 5 bar polydiorganosiloksan (C) blir anvendt ved 0,1-100 vektdele pr. vektdele klorinert polyolefin (B).

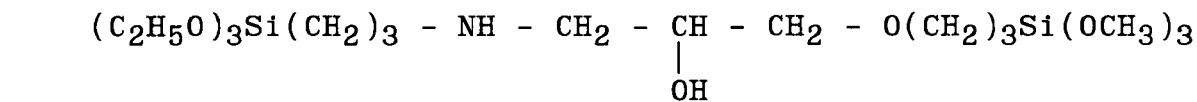
Oppfinnelsen er også rettet mot anvendelse av primeren for grunning av et substrat før belegging med et rom-temperatur-
 10 vulkaniserbart silikongummimateriale.

I den primære amin-funksjonelle silan i formel I er radikalene R fortrinnsvis alkyl, f.eks. metyl, etyl, heksyl eller oktyl, aryl, f.eks. fenyl, eller aralkyl, f.eks. benzyl.
 15 Alkylradikalet R^1 er fortrinnsvis $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ eller metylsubstituert trimetylen, eller den kan være $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2$, $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-$ eller $-CH_2-O-(CH_2)_2-$. R^2 er fortrinnsvis hydrogen eller $-CH_2CH_2NH_2$. Det kan være fordelaktig å separere et hvilket som helst eteroksygenatom i
 20 R og R^1 med minst to karbonatomer fra det nærmeste heteroatomet. Eksempler på primære amin-funksjonelle silaner med formel I er:

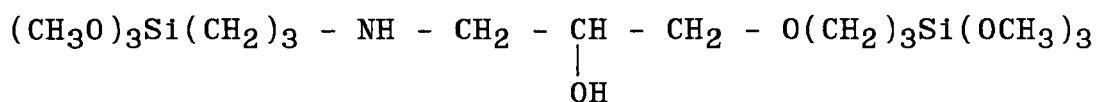
$(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$; $(CH_3CH_2OCH_2CH_2O)_3Si(CH_2)_2NH_2$;
 25 $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NH_2$; $(CH_3OCH_2CH_2O)_3Si(CH_2)_3NH_2$;
 $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3O(CH_2)_3NH_2$; $(C_2H_5O)_2C_6H_5Si(CH_2)_3NH_2$;
 $(C_2H_5O)_3SiCH_2O(CH_2)_2NH_2$; $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3O(CH_2)_2NH_2$; og
 $(C_2H_5O)_2CH_3Si(CH_2)_3NH_2$. Blandinger av to eller flere primære
 30 amin-funksjonelle silaner I kan bli anvendt hvis ønskelig.

Den primære amin-funksjonelle silanen I blir fortrinnsvis anvendt slik den er i primer. Den kan imidlertid bli helt eller delvis erstattet ved et reaksjonsprodukt av den primære
 amin-funksjonelle silan I og en epoksy-funksjonell silan II.
 35 Gruppen A i den epoksy-funksjonelle silan II er fortrinnsvis en glysidoksy-substituert alkylgruppe, f.eks. 3-glykodoksypropyl. Epoksyfunksjonell silan II kan f.eks. være 3-

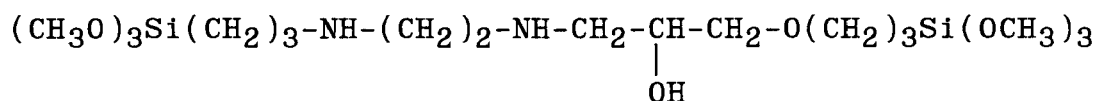
glysidoksypropyltrimetoksysilan, 3-glysidoksypropyldietoksy-
metoksysilan, 2-glysidoksypropyltrimetoksysilan, 3-(3,4-
apoksykykloheksyl)-propyltrimetoksysilan eller 2-(3,4-epoksy-
4-metylkykloheksyl)-etyltrimetoksysilan. Eksempler på
5 foretrukkede reaksjonsprodukter av en amin-funksjonell silan
I og en epoksy-funksjonell silan II er:



10



15



Aminosilan (I) og epoksysilan II kan bli reagert ved 20-80°C,
fortrinnsvis ved å anvende 0,4-1,2 primære amingrupper av
20 aminosilan I pr. epoksidgruppe i II.

I et annet alternativ er den primære amin-funksjonelle silan
I erstattet fullstendig eller delvis ved et reaksjonsprodukt
av den primære amin-funksjonelle silan I og en alfa, omega-
25 dihydrokrypolydimetylsiloksan III. I og III kan bli reagert
ved 20-80°C, fortrinnsvis ved å anvende 0,4-1,2 alkoksy-
grupper av aminosilan I pr. silanolgruppe i III.

Klorinert polyolefin (B) har fortrinnsvis en molekylvekt fra
30 5000 til 50 000 og et klorinnhold fra 15 til 75 vekt-%,
fortrinnsvis 17 til 40 vekt-%. Klorinerte polyolefiner er
kommersielt tilgjengelige. De kan bli fremstilt ved å
behandle et polyolefin med klor i nærvær av en peroksid-
katalysator. Den klorinerte reaksjonen blir fortrinnsvis
35 gjennomført i et oppløsningsmiddel for polyolefinutgangs-
materialet. Polyolefinet er fortrinnsvis en poly(alfa-olefin)
slik som polyetylen eller polypropylen. Polyolefinet kan være

av høy eller lav tetthet, amorf eller krystallinsk. Det kan være en kopolymer av to eller flere olefiner, fortrinnsvis alfa-olefiner. Velegnede klorinerte polyolefiner er beskrevet f.eks. i US-A-3561965 og US-A-4070421.

5

Klorinert polyolefin (B) kan bli anvendt i forbindelse med en annen klorinert hydrokarbonharpiks, f.eks. en klorinert polyterpenharpiks eller klorinert polystyren. Polystyren er fortrinnsvis av lavmolekylvekt (mindre enn 5000). En slik klorinert hydrokarbonharpiks har fortrinnsvis en tilsvarende grad av klorinering som det klorinerte polyolefinet. Den klorinerte hydrokarbonharpiksen kan f.eks. bli anvendt i en mengde fra 1 til 100 vekt-% basert på klorinert polyolefin (B).

15

Aminosilanmateriale (A) blir generelt anvendt ved 0,1 til 50 vekt-% basert på klorinert materiale (klorinert polyolefin (B) pluss en hvilken som helst annen klorinert hydrokarbonharpiks), fortrinnsvis 1 til 20 vekt-%.

20

Den romtemperatur-herdbare polydiorganosiloksan (C) er fortrinnsvis en polydiorganosiloksan med viskositet 700 til 1 000 000 m·Pa·s ved 25°C. Den inneholder fortrinnsvis silisiumbundede hydroksylgrupper, f.eks. en alfa, omega-dihydroksypolydiorganosiloksan, eller silisiumbundede hydrolyserbare grupper, f.eks. en polydiorganosiloksan endesluttet med silisiumbundede hydrolyserbare grupper. Fortrinnsvis blir den dannet med gjentakende diorganosiloksyenheter med formel $-R^4_2SiO-$ der radikalene R^4 , som kan være like eller forskjellige, representerer hydrokarbonradikaler som har 1 til 10 karbonatomer. Det er foretrukket at minst 50% av radikalene R^4 er metylgrupper. Dihydroksypolydiorganosiloksan kan videre inneholde monoorganosiloksygrupper med formel $R^4SiO_{1,5}$ og/eller siloksygrupper med formel SiO_2 i en maksimum andel på 2% med hensyn på antall diorganosiloksygrupper R^4_2SiO .

35

Hydrokarbonradikalene som er representert ved symbolet R^4 i di- og mono-organosiloksyenhetene kan passende bli valgt blant alkyllradikaler slik som metyl, etyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, n-pentyl, n-heksyl, 2-etylheksyl eller n-oktyl, cykloalkyllradikaler som har fra 4 til 8 karbonatomer slik som cyklopentyl, cykloheksyl eller metylcykloheksyl, alkenyllradikaler som har fra 2 til 4 karbonatomer slik som vinyl, allyl eller buten-2-yl, og aryllradikaler som har fra 6 til 8 karbonatomer, slik som fenyl, tolyl eller xylyl.

10

Som foretrukkede eksempler på grupper som er representert ved R^4_2SiO kan følgende formler nevnes:



15

Et eksempel på en velegnet alfa, omega-dihydroksypolydimetylsiloksan er den som blir forhandlet av Rhone Poulenc under varemerket "48V 3500".

20

Alfa, omega-dihydroksypolydiorganosiloksaner kan raskt bli fremstilt ved velkjente teknikker som beskrevet, f.eks. i FR-A-1134005, FR-A-1198749 og FR-A-1226745. Polydiorganosiloksanene blir fortrinnsvis separert fra flyktige biprodukter før anvendelse, f.eks. ved fremgangsmåten som er beskrevet i US-A-4356116.

25

Foretrukkede alfa, omega-dihydroksypolydimetylsiloksaner består av etterfølgende grupper med formel (CH₃)₂SiO eller inneholder opp til 10%, f.eks. 2-10 mol-% av deres R^4 -grupper som fenylgrupper, f.eks. i form av (C₆H₅)₂SiO-enheter.

30

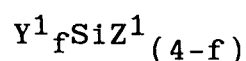
Alfa, omega-dihydroksypolydiorganosiloksaner blir generelt anvendt som et herdemiddel, f.eks. en forbindelse som inneholder minst to silisiumbundede hydrolyserbare grupper pr. molekyl. Eksempler på velegnede herdemidler er ketimin-

35

oksysilaner, acyloksysilaner og alkoksysilaner, tetraalkyltitanater og aluminiumalkoholater.

Et ketiminoksysilanherdende middel inneholder fortrinnsvis
 5 minst to silisiumbundede hydrolyserbare ketiminoksygrupper
 pr. molekyl. Et slikt herdemiddel blir fortrinnsvis anvendt
 ved en til 18 vektdele pr. 100 dele alfa- omega-dihydrokso-
 polydiorganosiloksan. Det ketimonoksysilanherdende midlet kan
 ha generell formel:

10

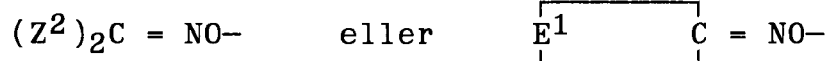


der:

15 Y^1 representerer et hydrokarbonradikal som har 1 til 10
 karbonatomer, som kan bli substituert med halogen eller
 cyano;

Z^1 representerer et hydrolyserbart radikal med formel:

20



25

der gruppen Z^2 , som kan være lik eller forskjellig
 representerer C_1 - C_8 hydrokarbonradikaler og E^1 represen-
 terer et C_4 - C_8 alkylenradikal; gruppene Z^1 kan være like
 eller forskjellige; og

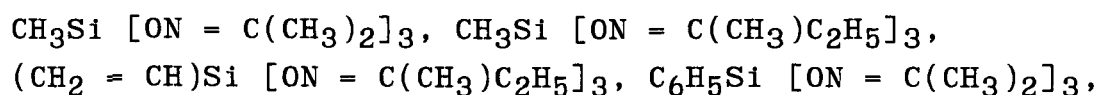
f representerer 0 eller 1.

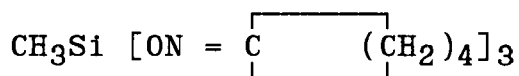
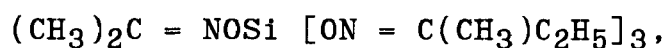
30

Eksempler på gruppen Y^1 er de som er opplistet over som
 eksempler på gruppen R^4 i diorganosiloksyenhetene.

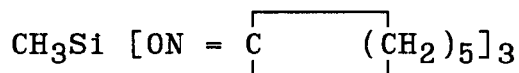
35

Eksempler på ketiminoksysilanherdende midler er de med
 formlene:





5

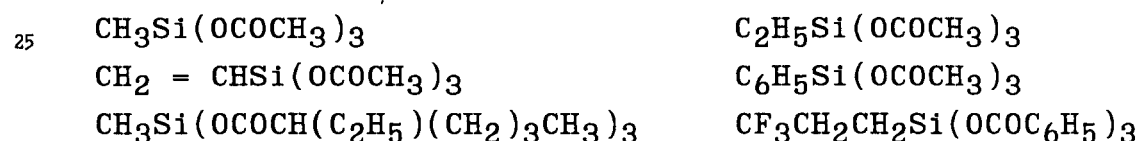


10 $\text{Si}[\text{ON} = \text{C}(\text{CH}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)]_4$ eller $\text{Si}[\text{ON} = \text{C}(\text{CH}_3)_2]_4$ og deres blandinger.

Et acyloksysilanherdende middel kan f.eks. ha formelen:



der R^5 er definert som for gruppen R^4 nevnt over, R^6 er et enverdig hydrokarbonradikal, f.eks. med opp til 8 karbonatomer, uten alifatisk umetting og a er 0 eller 1. Radikalene R^6 kan f.eks. være alkyl slik som metyl, etyl, n-propyl, n-butyl eller n-heksyl, cykloalkyl slik som cyklopentyl eller cykloheksyl, eller aryl slik som fenyl, tolyl eller xylyl. Eksempler på acyloksysilanherdende midler er:



30 Et acyloksysilanherdemiddel kan f.eks. bli anvendt ved 2-20 vekt-% basert på alfa, omega-dihydroksypolydiorganosiloksan.

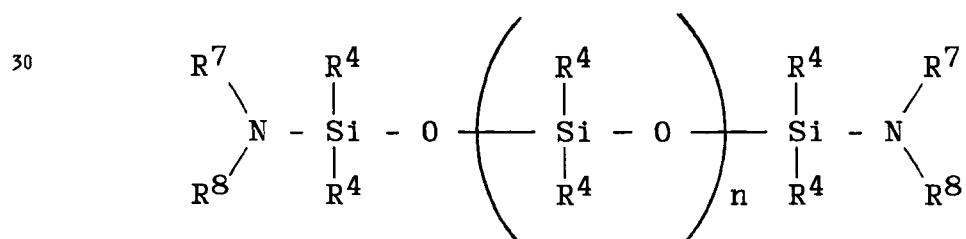
Et alkoksysilanherdemiddel kan f.eks. være et tetraalkylortosilikat (tetraalkoksysilan) slik som tetraetylortosilikat eller en alkyltrialkoksysilan slik som metyltrimetoksysilan, etyltrimetoksysilan eller metyltrietoksysilan. Alkoksysilanherdende midler slik som tetraetylortosilikat er særlig

35

foretrukket for anvendelse med fuktighetsherdende polydiorganosiloksaner.

Romtemperatur-herdende polydiorganosiloksan (C) kan være fuktighetsherdende på grunn av atmosfærisk fuktighet er vanligvis tilstede når man belegger en marin overflate. En fuktighetsherdbar polydiorganosiloksan kan f.eks. ha hydrolyserbare endegrupper. Polydiorganosiloksan (C) som inneholder silisiumbundede hydrolyserbare grupper blir fortrinnsvis dannet ved å kombinere en alfa, omega-dihydroksoxy polydiorganosiloksan med en forbindelse som inneholder minst to silisiumbundede hydrolyserbare grupper pr. molekyl. Eksempler på velegnede forbindelser av denne type er ketiminoksysilaner og acyloksysilaner som er beskrevet over som herdemidler, f.eks. metyltriacetoksysilan, som danner polydiorganosiloksaner endesluttet med silisiumbundede hydrolyserbare ketiminoksy eller acyloksygrupper. Reaksjon mellom silisiumbundede hydroksylgrupper i alfa, omega-dihydroksoxy polydiorganosiloksan og de silisiumbundede hydrolyserbare gruppene i nevnte forbindelse foregår generelt når disse materialene blir kombinert, slik at polydiorganosiloksan (C) minst delvis blir endesluttet med silisiumbundede hydroksylgrupper.

En alternativ polydiorganosiloksan (C) endesluttet med silisiumbundede hydrolyserbare grupper er en aminoendesluttet polydiorganosiloksan, f.eks. en alfa, omega-diaminopolydiorganosiloksan med formel:



der R^4 er definert som over, n er et helt tall slik at polydiorganosiloksanet har en viskositet på 700-1 000 000 m·Pa·s ved 25°C, og R^7 og R^8 hver representerer hydrogen

eller en enverdig hydrokarbongruppe som har 1 til 10 karbonatomer. Det er mest å foretrekke at R^7 representerer hydrogen og R^8 representerer en alkylgruppe som har 2 til 6 karbonatomer, f.eks. etyl, propyl, isopropyl, n-butyl eller sek-butyl (but-2-yl). Eksempler på amin-endeavsluttende polydiorganosiloksaner blir forhandlet under varemerkene "Silgan 500" og "Silgan 501J".

Romtemperaturherdbar polydiorganosiloksan (C) blir anvendt ved 0,1 til 100 vektdele, mer å foretrekke 1 til 50 vektdele, pr. vektdele klorinert materiale (klorinert polyolefin (B) pluss en hvilken som helst annen klorinert hydrokarbonrest).

Primeren kan inneholde en katalysator for romtemperaturherding av polydiorganosiloksan. Eksempler på katalysatorer er metalliske og organometalliske salter av karboksylsyrer. Metalliske salter kan være salter av tinn, bly, nikkel, kobolt, jern, krom, sink eller mangan, f.eks. tinnoktoat. Foretrukkede organometalliske salter er diorganotinnkarboksylatforbindelser slik som dibutyltinn-dilaurat eller dibutyltinnacetat. Organiske titanderivater som inneholder minst en -Ti-O-Si- eller -Ti-O-C-binding, f.eks. et alkanolamintitanat, og organisk zirkoniumderivater kan bli anvendt som katalysator, som beskrevet i US-A-4525565.

Primeren inneholder fortrinnsvis et organisk fortynningsmiddel som f.eks. kan være et alifatisk, cykloalifatisk eller aromatisk hydrokarbon som valgfritt blir halogenert slik som n-heptan, n-oktan, cykloheksan, metylcykloheksan, toluen, xylen, mesitylen, kumen, tetrahydronaftalen, perkloretylen, trikloreten, tetrakloreten, klorbenzen eller ortodiklorbenzen, et alifatisk eller cykloalifatisk keton slik som metyletylketon, metylisobutylketon, metylisoamylketon, cykloheksanon eller isoforon; en eter slik som en dialkyleter av etylenglykol eller propylenglykol, eller en ester slik som etylacetat, butylacetat eller etoksyetylacetat. Fortynnings-

midlet er fortrinnsvis et oppløsningsmiddel for det klorinerte polyolefinet (B), inkludert en hvilken som helst annet klorinert hydrokarbonharpiks som er tilstede. Vektforholdet mellom fortynningsmiddel og klorinert polyolefin pluss en
5 hvilken som helst annen klorinert hydrokarbonharpiks, er fortrinnsvis i området 1:3 til 20:1, mer å foretrekke 2:3 til 10:1. Vektforholdet av fortynningsmiddel til romtemperaturherdbar polydiorganosiloksan er vanligvis 1:50 til 20:1, fortrinnsvis 1:10 til 3:1.

10

Primeren kan bli fremstilt ved å blande aminosilanmaterialet (A) og det klorinerte polyolefinet (B) med romtemperaturherdbar polydiorganosiloksan (C). Det klorinerte polyolefin (B) og en hvilken som helst annen klorinert hydrokarbonharpiks som er tilstede blir fortrinnsvis oppløst i et
15 organisk oppløsningsmiddel før blanding med aminosilanmateriale (A) og polydiorganosiloksan (C).

Primeren kan også inneholde additiver valgt blant pigmenter, mineralfyllstoffer, tiksotropiske midler, stabilisatorer, overflateaktive stoffer, antioksidanter og plastifiseringsmidler. Det kan være fordelaktig å innbefatte fargepigmenter i primeren slik at den kan bli overdekket med et tilgroingsresistent lag av klar RTV-silikongummi. Når man inkorporerer pigmenter, kan det være nødvendig å ta forholdsregler for å
25 unngå at noe av fuktigheten som er tilstede i pigmentet fremkaller for tidlig herding av romtemperaturherdbar polydiorganosiloksan (C). Den enkleste forhåndsregelen er å forsikre at et hvert pigment som blir anvendt er gjennomgående tørt. Alternativt kan pigmentene bli dispergert i et fortynningsmiddel, fortrinnsvis en polydiorganosiloksan, som hemmer reaksjon av en hver fuktighet som er tilstede i pigmentet med romtemperaturherdbar polydiorganosiloksan (C). Pigmentet kan f.eks. bli dispergert i en ikke-reaktiv
30 polydiorganosiloksanolje slik som metyl-endeavsluttet polydimetylsiloksanolje før pigmentet kommer i kontakt med romtemperaturherdbar polydiorganosiloksan (C) (som inkluderer

et hvilket som helst herdemiddel til dette) og også fortrinnsvis før pigmentet kommer i kontakt med aminosilanmateriale (A). I en alternativ fremgangsmåte blir pigmentet dispergert i flytende hydroksyl-endeavsluttet polydiorganosiloksan før pigmentet kommer i kontakt med aminosilanmateriale (A) eller et hvilket som helst herdemiddel eller materiale som inneholder silisiumbundede hydrolyserbare grupper som danner deler av romtemperaturherdbar polydiorganosiloksan (C). Når denne alternative fremgangsmåten blir anvendt, vil de flytende hydroksylendeavsluttede polydiorganosiloksanet som blir anvendt som dispergeringsmiddel generelt bli samherdet med romtemperaturherdbart polydiorganosiloksan (C). Den kan i seg selv bli anvendt som romtemperaturherdbar polydiorganosiloksan (C), i forbindelse med et herdende middel som blir tilsatt senere. Det er imidlertid generelt foretrukket at en flytende hydroksylendeavsluttet polydiorganosiloksan som blir anvendt som dispergeringsmedium for pigmentene bare danner deler av polydiorganosiloksan (C); f.eks. kan den bli anvendt med en senere-tilsatt fuktighetsherdbar polydiorganosiloksan (C) endeavsluttet med hydrolyserbare grupper.

Primerene er særlig effektive i å fremme adhesjon til organiske harpikssubstrater slik som neoprengummi, klorinert gummi, blokk-kopolymergummi slik som polystyren/polybutadien eller polystyren/poly(etylenbutylen)gummi, polyuretaner, (både elastomerer og termoplastharpikser), epoksybelegg, vinylharpikser slik som vinylkloridpolymerer eller alkydharpikser. Disse harpiksene kan f.eks. være i form av bekledding i tilfelle med neopren og tilsvarende gummi, eller kan være tidligere-påførte belegg, f.eks. antikorrosive belegg som må bli dekket med en silikongummi-antitilgroingsfarge, eller gamle antigroingsbelegg som må bli dekket over. Primerene fremmer også adhesjon til metallsubstrater slik som aluminium eller stål.

Primeren kan bli påført substratet ved en hvilken som helst kjent beleggingsteknikk. Vanligvis blir den påført med sprøyte, pensel eller rull.

- 5 RTV-silikongummi-antigroresistente belegg som blir påført over primeren kan f.eks. være basert på en alfa, omega-dihydroksypolydiorganosiloksan som beskrevet over, anvendt med et herdemiddel valgt blant de som er beskrevet over og valgfritt en katalysator valgt fra de som er beskrevet over.
- 10 Alternativt kan RTV-silikongummi være en polydiorganosiloksan endeavsluttet med silikon-bundede hydrolyserbare grupper som beskrevet over, f.eks. silikon-bundet ketiminoksy- eller acyloksygruppe. Det kan være foretrukket at herdemidlet eller silikon-bundede hydrolyserbare grupper i rom-temperatur-
- 15 herdbar diorganopolysiloksan (C) i primeren og herdemidlet eller silikon-bundede hydrolyserbare grupper i RTV-silikon-gummibelegget er de samme. RTV-silikongummibelegg innbefatter fortrinnsvis en ikke-reaktiv silikonolje, f.eks. med formel: $Q_3Si-O-(SiQ_2-O)_nSiQ_3$, der hver gruppe Q representerer et
- 20 hydrokarbonradikal som har 1-10 karbonatomer og n er et helt tall slik at silikonoljen har en viskositet på 20 til 5000 m·Pa·s. Minst 10% av gruppene Q er generelt metylgrupper og minst 2% av gruppene Q er fortrinnsvis fenylgrupper. Det er mest å foretrekke at minst 25% av
- 25 -SiQ₂-O-enhetene er metylfenylsiloksanenheter. Fortrinnsvis er den ikke-reaktive silikonoljen en metyl-terminert poly(metylfenylsiloksan). Oljen har fortrinnsvis en viskositet på 20 til 1000 m·Pa·s og blir fortrinnsvis anvendt ved 1 til 50%, mest å foretrekke 2 til 20 vekt-% basert på RTV-silikongummi. Et eksempel på en foretrukket ikke-reaktiv
- 30 silikonolje er den som forhandles med varemerket "Rhodorsil Huile 550". Ikke-reaktiv silikonolje forbedrer resistensen i sammensetningen mot akvatisk tilgroing.
- 35 I stedet for, eller i tillegg til ikke-reaktiv silikonolje, kan RTV-silikongummisammensetningen inneholde et ikke-reaktivt fluidorganisk hydrokarbon, f.eks. en smørende

mineralolje slik som flytende parafin, en lavmolekylvekt-polybuten eller vaselin eller en flytende parafin/vaselinblanding. Et slikt ikke-reaktivt fluidorganisk hydrokarbon er fortrinnsvis fraværende fra primeren.

5

Primeren forbedrer samlet adhesjon av RTV-silikongummi til substrater i en større grad enn det som kan bli oppnådd i fravær av en hvilken som helst av essensielle komponenter (A), (B) og (C). Aminosilanmaterialet (A) og klorinert polyolefin (B) sikrer adhesjon av primeren til hhv. RTV-silikongummi og til det organiske harpikssubstratet. Det er imidlertid funnet at når en sammensetning som omfatter aminosilanmaterialet (A), klorinert polyolefin (B) og oppløsningsmiddel blir påført mange organiske substrater, blir det raskt absorbert av substratet, slik at adhesjon av etterfølgende påført RTV-silikongummibelegg er dårlig dersom det ikke blir påført meget raskt. Rom-temperaturherdbart polydiorganosiloksan (C) motvirker tendensen til primærsammensetningen å bli absorbert av substratet, og tillater en mye lengre tidsperiode, f.eks. en uke eller ennå lenger, der overdekking med en RTV silikongummisammensetning kan bli oppnådd med god adhesjon.

15

Primeren ifølge oppfinnelsen har en mye større adhesjon til mange substrater, særlig neopren, klorpren eller hydrokarbon-gummi, enn en sammensetning som ikke inneholder klorinerte polyolefiner. På alle substrater inkludert de som har en epoksyharpiks der den enkle kombinasjon av rom-temperaturherdbar polydiorganosiloksan og aminosilanmaterialet gir god adhesjon, forbedrer det klorinerte polyolefinet resistensen mot sjøvannsenkning, god adhesjon av primeren til substratet og av RTV-silikongummitoppbelegget til primeren blir opprettholdt selv etter 18 måneders eller lenger nedsenkning i sjøvann.

30

Oppfinnelsen blir illustrert ved følgende eksempler der deler og prosentdeler er ved vekt.

35

Eksempel 1

25 deler av en 40% oppløsning i xylen av en klorinert
5 polyetylen (klorinnhold 22%) ble blandet med 2 deler N-(2-
aminoetyl)-3-aminopropyltrimetoksysilan og fortynnet med 73
deler xylen.

14 deler av den resulterende sammensetningen ble blandet med
10 61 deler av en rom-temperaturherdbar polydiorganosiloksan-
sammensetning og 25 deler metylisoamylketonoppløsningsmiddel.
Rom-temperaturherdbart polydiorganosiloksansammensetning
omfatter en alfa, omega-dihydroksypolydimetylsiloksan anvendt
med et ketiminoksysilanherdende middel.

15 Den resulterende primeren ble påført et neoprengummi substrat,
og også på substrater belagt med epoksyharpiks, polyuretan,
vinylharpiks og alkydharpiks antikorrosive malinger, og til
et substrat som har rester av en gammel antitilgroingsmaling
20 basert på kolofonium, en vinylkloridkopolymer og kobberoksid.
I alle tilfellene kunne belegget av primeren bli dekket over
med en RTV-silikongummi tilgroings-resistent sammensetning
basert på en alfa, omega-dihydroksypolydiorganosiloksan med
et ketiminoksysilanherdende middel og en ikke-reaktiv
25 poly(metylfenylsiloksan) olje ca. 10 minutter etter påføring
av primeren med god adhesjon av RTV-sammensetningen, og kunne
også bli dekket over med RTV-sammensetningen 24 timer senere
med god adhesjon.

30 Det overdekkede materialet ble senket i sjøvann. Adhesjon
mellom primeren og substrater, og mellom RTV-silikongummitil-
groings-resistent belegg og primer, forble sterk etter 18
måneders nedsekning i sjøvann.

Eksempel 2

29,7 deler pigmenter og fyllstoffer (baryter, titandioksid, dampet silisiumdioksid og svart jernoksid) og 0,1 del
5 dibutyltinndilauratherdende katalysator ble dispergert ved oppmaling i 6,7 deler ikke-reaktiv metyl-endeavsluttet polydimetylsiloksanolje og 10,6 deler metylisoamylketon-oppløsningsmiddel. Den resulterende pigmentendispersjonen ble blandet med 36,4 deler rom-temperaturherdet polydimetyl-
10 siloksan endeavsluttet med ketimnoksygrupper, 8,3 deler av oppløsningen med klorinert polyetylen og N-(2-aminoetyl)-3-aminopropyltrimetoksysilan beskrevet i eksempel 1 og 8,2 deler metylisoamylketon.

15 Den resulterende primeren ble påført epoksyharpiks, neopren-gummi og uretangummi substrater. Disse prøvene ble dekket over etter 16 til 48 timer med RTV-silikongummi fra eksempel 1.

20 Det overdekkende materialet ble senket i sjøvann. Adhesjon mellom primeren og substrater, og mellom RTV-silikongummitilgroings-resistent belegg og primer, forble sterke etter 16 måneders nedsekning i sjøvann.

Eksempel 3

25 28,1 deler pigmenter og fyllstoff (titandioksid, baryter, svart jernoksid og dampet silisiumdioksid) ble dispergert ved oppmaling i 11,5 deler flytende hydroksyl-endeavsluttet polydimetylsiloksan med 0,5 deler fuktningshjelp og 11,4
30 deler metylisoamylketon. Den resulterende pigmentdispersjonen ble blandet med 7,6 deler av oppløsningen med klorinert polyetylen og N-(2-aminoetyl)-3-aminopropyltrimetoksysilan som beskrevet i eksempel 1, 30,9 deler rom-temperaturherdbar polydimetylsiloksan endeavsluttet med ketiminoksygrupper,
35 0,03 deler dibutyltinndilaurat og 10,0 deler metylisoamylketon.

Den resulterende primeren ble påført substrater av epoksy-
harpiks, aluminium, uretanggummi, neoprengummi, et substrat
som har en rest av gammel antitilgroingsmaling som beskrevet
i eksempel 1, polystyren/polybutadienblokkopolymergummi og
5 polystyren/poly(etylen-butylen)blokkopolymergummi. Disse
prøvene ble dekket over etter 16 til 48 timer med RTV-
silikongummi i eksempel 1.

De overdekkede materialene ble senket i sjøvann. Adhesjon
10 mellom primeren og substratene, og mellom RTV-silikongummi-
tilgroings-resistent belegg og primer, forble sterke etter 6
måneders nedsenkning i sjøvann.

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

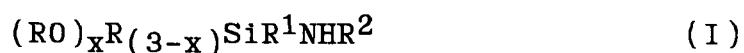
1.

Primer for å fremme adhesjon av et rom-temperaturvulkaniser-
 5 bart silikongummibelegg til et substrat, k a r a k t e r i -
 s e r t v e d at primeren omfatter:

(A) et aminosilanmateriale som er

(i) en primær amin-funksjonell silan med formel:

10

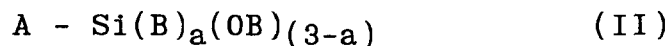


15

der radikalene R, som kan være like eller forskjell-
 lige er enverdige hydrokarbonradikaler som har 1 til
 12 karbonatomer og valgfritt inneholder en eterbin-
 ding; R¹ er et alkylradikal som har 2 til 4
 karbonatomer eller et toverdige alifatisk eterradikal
 som har 3 til 8 karbonatomer; R² er hydrogen eller et
 alkylradikal med 2 til 4 karbonatomer endeavsluttet
 20 med en primær aminogruppe; og x er 2 eller 3; eller

(ii) reaksjonsproduktet av en primær aminfunksjonell silan
 med formel (I) med en epoksyfunksjonell silan med
 formel:

25

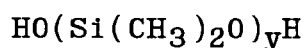


30

der A er et epoksid-substituert enverdige hydrokarbon-
 radikal som har 4 til 12 karbonatomer; radikalene B
 som kan være like eller forskjellige, er alkyl-
 radikaler som har 1 til 4 karbonatomer; og a er 0
 eller 1; eller

35

(iii) reaksjonsproduktet av en primær aminfunksjonell
 silan med formel (I) med en alfa, omega-dihydroksy-
 polydimetylsiloksanolje med formel:



(III)

der y er 2 til 60;

5 (B) et klorinert polyolefin; og

(C) en rom-temperaturherdbar polydiorganosiloksan, der
aminosilanmaterialet (A) blir anvendt ved 0,1-50 vekt-%
basert på klorinert polyolefin (B) og rom-temperaturherd-
10 bar polydiorganosiloksan (C) blir anvendt ved 0,1-100
vektdele pr. vektdele klorinert polyolefin (B).

2.

Primer ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t
15 den rom-temperaturherdbare polydiorganosiloksan (C) er en
alfa, omega-dihydroksypolydiorganosiloksan anvendt i
forbindelse med et ketiminoksysilanherdende middel.

3.

20 Primer ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t
den rom-temperaturherdbare polydiorganosiloksan (C) er en
alfa, omega-dihydroksypolydiorganosiloksan anvendt i
forbindelse med et acykloksysilanherdende middel.

25 4.

Primer ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t
den rom-temperaturherdbare polydiorganosiloksan (C) er en
alfa, omega-dihydroksypolydiorganosiloksan anvendt i
forbindelse med et alkoksysilanherdende middel.

30

5.

Primer ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t
den rom-temperaturherdbare polydiorganosiloksan (C) er en
polydiorganosiloksan endeavsluttet med silisium-bundne
35 hydrolyserbare grupper.

6.

Primer ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at de silisium-bundne hydrolyserbare grupper er ketiminoksy, acyloksy eller amingrupper.

5

7.

Primer ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at det klorinerte polyolefin (B) har et klorinnhold på 17 til 40 vekt-%.

10

8.

Primer ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder en annen klorinert hydrokarbonharpiks i en mengde fra 1 til 100 vekt-% basert på klorinert polyolefin (B).

15

9.

Primer ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at mengden aminosilanmateriale (A) er 1 til 20 vekt-% basert på vekten av klorinert polyolefin (B) pluss en hvilken som helst annen klorinert hydrokarbonharpiks som er tilstede i primeren.

20

10.

Primer ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at vektforholdet av romtemperaturherdbar polydiorganosiloksan (C) til klorinert polyolefin (B) pluss en hvilken som helst annen klorinert hydrokarbonharpiks som er tilstede i primeren er 1:1 til 50:1.

30

11.

Anvendelse av en primer ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 10 for grunning av et substrat før belegging med et rom-temperaturvulkaniserbart silikongummimateriale.

35