

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 149636 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 1008/81

(51) Int.Cl.⁴: C 09 D 5/14

(22) Indleveringsdag: 05 mar 1981

(41) Alm. tilgængelig: 06 sep 1982

(44) Fremlagt: 18 aug 1986

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: *M & T CHEMICALS INC.; Woodbridge, US.

(72) Opfinder: David B. *Russell; US.

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co

(54) **Frengangsmåde til beskyttelse af marine overflader mod begroingsorganismers vækst og antibegroingsovertræksmateriale indeholdende to forskellige, tinholdige polymere til brug herved**

(57) Sammendrag:

1008-81

Holdbarheden i havvand i bevægelse af overtræk dannet ved påførelse af antibegroingsmaling, der indeholder et metalholdigt pigment og som filmdannende komponent 1-30 vægtprocent af malingen af en biologisk aktiv copolymer med 25-80 molprocent gentagelsesenheder fra en triorganotinforbindelse $R_3SnOOCR^1$, hvor R er alkyl, cycloalkyl eller aryl, og R^1 er vinyl, α -methylvinyl eller phenylvinyl, og 20-75 molprocent gentagelsesenheder fra mindst én ethylenisk umættet forbindelse, forbedres ved tilstedeværelse som hjælpebindemiddel af mindst én biologisk inaktiv, filmdannende copolymer med 1-15 molprocent gentagelsesenheder fra en triorganotinforbindelse $R_3SnOOCR^2$, hvor R^2 har en af R's betydninger og R^3 en af R^1 's betydninger, og 85-99 molprocent gentagelsesenheder fra mindst én ethylenisk umættet forbindelse i en mængde på fra 0,01 til 10 vægtprocent, baseret på hele overtræksmaterialet.

DK 149636 B

0

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til beskyttelse af marine overflader mod begroingsorganismers vækst, ved hvilken de marine overflader behandles med et antibegroingsovertræksmateriale indeholdende

5

(a) 1 til 30 vægtprocent, beregnet på overtræksmateriale af en biologisk aktiv, filmdannende copolymer med 25-80 molprocent gentagelsesenheder hidrørende fra en triorganotinforbindelse med formlen $R_3SnOOCR^1$, hvori R er alkyl, cycloalkyl eller aryl, og R^1 er vinyl, α -methylvinyl eller phenylvinyl, og 20-75 molprocent gentagelsesenheder fra mindst én ethylenisk umættet forbindelse, som er copolymeriserbar med triorganotinforbindelsen,

10

(b) 1-50 vægtprocent, beregnet på overtræksmateriale af mindst ét metalholdigt pigment,

15

(c) 30-80 vægtprocent, beregnet på overtræksmateriale af et indifferent fortyndingsmiddel, og

20

(d) 0,01-10 vægtprocent beregnet på overtræksmateriale af et hjælpebindemiddel, foreneligt med de under (a) og (c) anførte bestanddele. Endvidere angår opfindelsen et antibegroingsovertræksmateriale til brug ved fremgangsmåden.

25

Organotinpolymere, som f.eks. de i US-patentskrifterne 3.167.473, 4.064.338 og 4.121.034 beskrevne, er kendt for at være effektive filmdannende antibegroingsmidler, som kan tjene som bindemiddelkomponent for et marint antibegroingsovertræksmateriale. Sådanne er fortrinsvis sammensat af et bindemiddel, pigmenter såsom rød jernoxid, titaniumdioxid og zinkoxid, fortykkelsesmidler, såsom bentonit og silica-aerogel, strækkemidler såsom talk, og indifferente fortyndere, hvor eksempelvis mineralsk terpentin, nafta, xylen og methylisobutylketon kan nævnes.

30

Typiske filmdannende organotin-indeholdende polymere, der er anvendelige som biologisk aktive bindemidler i et marint antibegroingsovertræksmateriale, er beskrevet i US-patentskrifterne 3.167.473, 4.064.338 og 4.121.034.

35

0

Overtræk, der fremkommer ved tørring af sådanne antibegroningsovertræksmaterialer, udviser dog kun svag strukturel sammenhæng, navnlig under dynamiske strømforhold f.eks. når de er udsat for havvand i bevægelse, på grund af den relativt bløde organotinpolymers manglende evne til at binde de faste additiver i en tæt-sammenhængende grundmasse. Som følge deraf er sådanne overtræks anvendelseslevetid relativt kort, når de udsættes for dynamiske strømforhold, fordi bindemidlets og pigmentets samvirken er svag, hvilket resulterer i overdreven erosion af overtrækket eller malingen.

Formålet med den foreliggende opfindelse er at tilvejebringe en mere effektiv fremgangsmåde til beskyttelse af marine overflader mod begroningsorganismers vækst, navnlig ved tilvejebringelse af et forbedret antibegroningsovertræksmateriale der byder forbedret dynamisk sammenhængsstyrke hos marine antibegroningsovertræk tilvejebragt med sådanne biologisk aktive, filmdannende organotinpolymere ved tilsætning af endnu en filmdannende organotinpolymer, som ikke i sig selv er signifikant biologisk aktiv.

Fra DE-offentliggørelsesskrift nr. 2.843.955 og tilsvarende engelsk patentskrift nr. 1.589.246 (Hempels marinemaling) kendes et antibegroningsovertræksmateriale indeholdende en biologisk aktiv, filmdannende tinholdig copolymer og et ikke-tinholdigt hjælpebindemiddel, f.eks. et polymethylmethacrylat, der skal tjene til at forbedre overtræksmaterialets filmegenskaber. Dette marine antibegroningsovertræksmateriale er afprøvet som sammenligningsgrundlag, jfr. eksempel 9 nedenfor (forsøg L og M), hvoraf det ses, at dets antibegroningsbeskyttelse er den samme som for antibegroningsovertræksmaterialet ifølge opfindelsen (forsøg J og K); men dets levetid som overtræk under betingelser med strømmende havvand er væsentlig ringere, idet bortslidningen er ca. 2-3 gange så stor i samme tidsrum. Dette indebærer naturligvis, at aktiviteten

0

går tilsvarende hurtigere ned. At man ved at
udskifte hjælpebindemidlet i form af et polyacrylat
med en tinholdig copolymer, som i sig selv ikke bidrager
væsentligt til antibegroningsaktiviteten sammenlignet
5 med den i og for sig kendte organotinpolymer, må
på denne baggrund regnes for overraskende - og tillige
stærkt ønskeligt som forbedring set.

Det har således vist sig, at et marint antibegro-
ningsovertræksmateriale dynamiske sammenhængsstyrke kan
10 forbedres væsentligt, hvilket resulterer i forlænget
anvendelsestid under dynamiske forhold, ved at anvende
et filmdannende system, der er baseret på en kombination
af organotin-indeholdende polymere, hvorved mindst én
af disse organotinpolymere indeholder mindre end 15 mol-
15 procent triorganotinforbindelse, og den anden indeholder
mere end 25 molprocent triorganotinforbindelse.

Ifølge opfindelsen er fremgangsmåden og antibe-
groningsmaterialet til brug herved ejendommeligt ved,
at hjælpebindemidlet er en i praktisk omfang biologisk in-
20 aktiv, filmdannende copolymer med 1 til 15 molprocent
gentagelsesenheder hidrørende fra en triorganotinforbin-
delse med formlen $R_3^2\text{SnOOCR}^3$, hvori R^2 har den
samme betydning som R, og R^3 har den samme betyd-
ning som R^1 , og 85-99 molprocent gentagelsesenheder
25 fra mindst én ethylenisk umættet forbindelse, som er
copolymeriserbar med triorganoforbindelsen med formlen
 $R_3^2\text{SnOOCR}^3$.

Ved udvælgelse af forholdet mellem de to tinholdige
copolymere, der indgår som filmdannende komponenter i
30 overtræksmaterialet, opnås forudsigelige og i forhold
til sammensætninger ifølge den kendte teknik forlængede
brugslevetider under dynamiske betingelser, dvs. hvor
de færdige overtræk påregnes at udsættes for strømmende
havvand, især ved brug som skibsmaling.

35 Det nye træk ved den foreliggende opfindelse ligger
i tilstedeværelsen af en polymer, der er afledt fra
en monomerblanding indeholdende en relativt lille mæng-

0

de per se biologisk aktiv triorganotinforbindelse, idet de resterende monomere er sådanne, der er kendt for at give seje, holdbare film, når de er i polymerform. Mængden af triorganotinforbindelsen, der indgår i den færdige copolymer, er i sig selv utilstrækkelig til at give nogen betydelig biologisk virkning, til forskel fra de i US-patentskrifterne nr. 4.064.338 og 4.121.034 beskrevne marineovertræksmaterialer, hvis organotinkomponent har tilsvarende struktur.

10

Hjælpeorganotinpolymerbindemidlet må, når det inkorporeres i anvendelige koncentrationer, kunne forenes med den biologisk aktive organotinpolymer og opløsningsmiddelsystemet, der anvendes i overtræksmaterialet. Det må give overtrækket tilstrækkelig sammenhæng til (uden at påvirke overtrækkets antibegroningsegenskaber på uheldig måde) at forlænge overtrækkets brugslevetid. Ved at indstille forholdet mellem de to tinholdige copolymerer kan man regulere overtrækkenes brugslevetid indenfor visse grænser (naturligvis også afhængigt af brugsbetingelser og øvrige komponenter i overtræksmaterialet).

20

Hjælpeorganotinpolymerbindemidlerne er filmdannere og anvendt som sådanne giver de seje glasagtige overtræk. Når de anvendes som hjælpebindemiddel, altså som mindste komponent i bindemiddelsystemet, forbedrer de den dynamiske sammenhængsstyrke i overtræk tilvejebragt med antibegroningsovertræksmaterialet, idet de får forlænget brugslevetid, uden at antibegroningsegenskaberne sættes over styr, men tværtimod bibeholdes længere, fordi den biologisk aktive organotinkomponent bevares længere.

30

Koncentrationen af organotinpolymer-hjælpebindemidlet, der skal inkorporeres i det biologisk aktive organotinpolymer-holdige antibegroningsovertræksmateriale, vil afhænge af den øvre koncentrationsgrænse for forenelighed og af den effektive koncentration til optimering af det på-

35

0

førte overtræks sammenhængsstyrke under dynamisk belastning, således at antibegroningsvirkningen stadig bevares efter lang tids udsættelse for strømmende havvand. Den effektive koncentration vil variere afhængigt af pigment-

5

typen eller -typerne, der anvendes i overtræksmaterialet.

10

I de ovennævnte formler repræsenterer R og R^2 de carbonhydridgrupper, der sædvanligvis forbindes med biologisk aktive triorganotinforbindelser. F.eks. kan R og R^2 være alkyl, der indeholder 1-8 carbonatomer, en cycloaliphatiske gruppe, såsom cyclopentyl eller cyclohexyl, eller en phenylgruppe. Det vil forstås, at R og R^2 kan være indifferent substituerede, f.eks. kan de bære en ikke-reaktiv substituent såsom alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, alkaryl, alkenyl, ether, halogen og ester.

15

20

Den biologisk aktive organotinpolymer er opbygget af mindst én af $R_3SnOOCR^1$ -forbindelserne og mindst én dermed copolymeriserbar ethylenisk umættet forbindelse, som f.eks. er beskrevet i US-patentskrift nr. 3.167.473, 4.064.338 og 4.121.034 såsom en acrylmonomer eller vinylmonomer, f.eks. methyl-, ethyl-, propyl-, amyl- eller hexylacrylat eller -methacrylat, acrylonitril, acrylamid og methacrylonitril og -amid, vinylacetat, -butyrat, -chlorid og -pyridin samt styren. Koncentrationen af $R_3SnOOCR^1$ -forbindelsen er 25-80 molprocent af det samlede antal monomere, der er anvendt til opbygning af denne polymer. Polymeren kan fremstilles enten ved polymerisation af den ønskede monomerblanding eller ved at omsætte en i forvejen fremstillet organisk polymer indeholdende en reaktiv carboxylsyre med en passende triorganotinforbindelse.

25

30

35

Hjælpeorganotinpolymerbindemidlet er opbygget af mindst en af $R_3^2SnOOCR^3$ -forbindelserne og mindst en dermed copolymeriserbar olefinisk umættet forbindelse, der er udvalgt blandt de ovenfor omtalte comonomere. Koncentrationen af $R_3^2SnOOCR^3$ -forbindelsen er

0

1-15 molprocent af det samlede antal monomere, der er anvendt til opbygning af denne polymer. Polymeren kan fremstilles enten ved polymerisation af den ønskede monomerblanding eller ved at omsætte en i for-
5 vejen fremstillet organisk polymer indeholdende en reaktiv carboxylsyre med en passende triorganotinforbindelse.

Blandt de metalholdige pigmenter, som kan inkluderes, er sådanne indifferente forbindelser som jernoxid, zinkoxid, titaniumdioxid og talk og biologisk aktive forbindelser
10 såsom cuprooxid, kobberthiocyanat, tributyltinfluorid, tricyclohexyltinhydroxid, triphenyltinfluorid og triphenyltinhydroxid.

Følgende eksempler tjener til at illustrere opfindelsen, dvs fremgangsmåden og de forbedrede overtræk,
15 der opnås herved.

Eksempel 1.

Fremstilling af hjælpebindemidlet

20 En polymerisationsreaktor med en kapacitet på 2 liter og udstyret med en N₂ tilledning, vandkølet tilbagesvaler, termometer og omrører forsynes med 37,5 g tributyltinmethacrylat, 137,8 g butylmethacrylat, 500 ml "Hi-Flash Naphtha"® (jordoliefraktion med
25 destillationsinterval mellem benzin og petroleum og med højt flammepunkt) og 0,036 g benzoylperoxid. Kolbens indhold opvarmes til 80°C i 8 timer, hvilket giver mere end 95% omdannelse af monomere til polymer, der omfatter 10 molprocent tributyltinmethacrylat-genta-
30 gelsesenheder og 90 molprocent butylmethacrylat-gentagelsesenheder.

Eksempel 2

Fremstilling af bindemiddelblanding

35 Den i eksempel 1 fremstillede polymeropløsning sættes ved 5, 10 og 25% faststofvolumenkonzentration til

0

en 50 vægtprocent opløsning af en biologisk aktiv organotinpolymer, der er fremstillet som beskrevet i eksempel 1 i US-patentskrift nr. 4.064.338. [Denne biologisk aktive copolymer fås ud fra 375 g tributyltinmethacrylat og 100 g methylmethacrylat, som i 1 liter heptan copolymeriseres i nærvær af 0,095 g (0,02 molprocent) benzoylperoxid under nitrogen ved 80°C i 16 timer til 95% polymerisation, monomermolfordhold 60/40 TBTM/MMA]. Alle opløsningerne er blandbare, og ingen udviser fase-separation efter 6 måneder ved stuetemperatur (25°C).

10

Eksempel 3

Frembringelse af overtræksfilm kun med bindere

15

Tørre film fremstillet af blandinger af de to polymeropløsninger, som er beskrevet i eksempel 2, er klare og transparente og holder sig således, når de undersøges 6 måneder efter fremstillingen. Disse resultater påviser usædvanlig god forenelighed mellem den biologisk aktive organotinpolymer og den filmdannende hjælpeorganotinpolymer.

20

Eksempel 4

25

Antibegroningsegenskaber hos forskellige overtræksfilm

30

Antibegroningsegenskaberne hos hjælpemidlet fremstillet som beskrevet i eksempel 1 sammenlignes med den biologisk aktive organotinpolymers. Fiberglas-skiver med en radius på 6,35 cm overtrækkes med klare film af de to polymere. Forsøgsskiverne samt de ubehandlede skiver nedsænkes under tidevandshøjde i havet ved Biscayne Bay, Florida, USA.

35

Efter 5 ugers nedsænkning er de ubehandlede skiver og skiver, der er overtrukket med hjælpebindemiddelovertræket, fuldstændigt begroet, hvorimod skiven, der er overtrukket med den biologisk aktive organotinpolymer (se eks. 2), er

0

fuldstændig fri for begroningsorganismer, hvilket viser, at organotinpolymerhjelpebindemidlet ikke i sig selv er et effektivt antibegroningsmiddel.

5

Eksempel 5

Overtræksmaterialets antibegroningsegenskaber

Fiberglasplader (20 cm x 30 cm) overtrækkes med polymerblandingerne fra eksempel 2, som indeholder
10 hjælpebindemidlet ved 5 og 10% faststofsvolumenkonscentration. Forsøgspladerne samt de ubehandlede plader nedsænkes under tidevandshøjde i havet ved Biscayne Bay, Florida, USA.

Efter 12 måneders nedsænkning er de overtrukne plader
15 fri for begroningsorganismer, hvorimod de ubehandlede plader er fuldstændigt begroede, hvilket viser, at hjælpebindemidlet ikke påvirker antibegroningsevnen hos den biologisk aktive organotinpolymer i uheldig
20 retning.

20

Eksempel 6

Overtræksmateriale uden (tabel I) hhv. med (tabel II) hjælpebindemiddel

25

Antibegroningsovertræksmaterialer, der er egnede til forsøg, fremstilles ifølge kendt kommerciel praksis. Tabel I viser sammensætningerne af forsøgspladernes overtræk, der fås ved at behandle med antibegronings-
overtræksmaterialer, der indeholder den biologisk
30 aktive organotin-filmdannende polymer, (se eks. 2) men uden hjelpeorganotinpolymerbindemidlet. Bestanddelenes koncentration er i volumenprocent, beregnet på 100% fast stof.

35

0

Tabel I

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Biologisk aktiv									
5 organotinpolymer	75	75	75	60	60	60	45	45	45
Jernoxid	25	12,5	0	40	20	0	55	27,5	0
Zinkoxid	0	12,5	25	0	20	40	0	27,5	55
10	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Pigmentvolumen									
Koncentration (PVK)	25	25	25	40	40	40	55	55	55
Overtræksmateriale E modificeres til at indeholde									
15 varierende mængder hjælpeorganotinpolymerbindemiddel									
som vist i tabel II.									

Tabel II

	<u>E-1</u>	<u>E-2</u>	<u>E-3</u>	<u>E-4</u>
20 Biologisk aktiv				
organotinpolymer	60	57	54	51
Hjælpeorganotinpoly-				
merbindemiddel (Eks. 1, som 100% faststof).				
	0	3	6	9
25 Overtræksmateriale indstilles på et faststofindhold				
på 25 vægtprocent ved at tilsætte xylen. Forsøgsplader				
behandles med forsøgsovertræksmaterialerne, hvilket				
giver en tør overtrækstykkelse på 300 μ m.				

30 Eksempel 7Erosionsbestandigheden hos overtræk.

Modstandsdygtigheden over for erosion i havvand i bevægelse hos forsøgsovertrækkene, som er beskrevet i

35 eksempel 6, afprøves, idet der anvendes apparatur, der er specielt konstrueret til at måle belægningernes

0

erosionsgrad under dynamiske betingelser, således som beskrevet af de la Court med flere i J. Oil Col. Chem., Assoc., 56, 388 (1973). Resultaterne er anført grafisk i tegningens figur 1 og 2.

5

Figur 1 viser erosionsgraden i havvand i bevægelse hos overtrækkene A-I, som beskrevet i eksempel 6 (uden hjælpebindemiddel). Forøget pigmentvolumenkonzentration og forøget zinkoxidindhold forårsager en stigning i erosionsgraden. Den minimalt opnåelige erosionsgrad, $0,7 \mu\text{m}/\text{dag}$, viser, at en $300 \mu\text{m}$ belægning vil være slidt fuldstændigt af på 430 dage.

10

Figur 2 viser hjælpebindemidlets indflydelse på erosionen af belægningerne E-1 til E-4, som er beskrevet i eksempel 6, når det tilsættes som hjælpebindemiddel til overtræksmaterialet E i eksempel 6. Ved en koncentration på 5 rumfangsprocent i bindemiddelsystemet nedsættes erosionsgraden i havvand i bevægelse til $0,2 \mu\text{m}/\text{dag}$, hvilket giver $300 \mu\text{m}$ belægningen en levetid på 1500 dage, dvs. en 250% forøgelse i forhold til overtrækket ifølge eksempel 2, som eroderer med $0,7 \mu\text{m}/\text{dag}$.

15

20

Eksempel 8

Overtrækkenes antibegroningsaktivitet

25

Forsøgspladerne, der er behandlet med overtræksmaterialerne E-1 og E-2, beskrevet i eksempel 6, nedsænkes under tidevandshøjde i havet ved Biscayne Bay, Florida, USA.

30

Efter 6 måneders nedsænkning er begge pladerne stadig fri for begroningsorganismer. Overtrækket E-1 frigiver let pigment, når det gnubbes med fingrene efter nedsænkningsperioden, således som påvist ved rød afsmitning af jernoxid, hvilket viser, at der kun er en svag samvirken mellem pigment og bindemiddel i overtrækket.

35

0

Overtrækket E-2 frigiver ikke pigment, når det gnubbes med fingrene efter nedsænkingsperioden, hvilket viser organotinpolymerhjelpebindemidlets forstærkende virkning.

5

Eksempel 9

Sammenligning med tinfrit hjelpebindemiddel

Antibegroningsovertræksmaterialer fremstilles som i eksempel 6, idet der anvendes organotin- og ikke-organotinpolymerhjelpebindemidler. Tabel III viser overtrækkenes sammensætning på forsøgsplader behandlet med overtræksmateriale.

15

Tabel III

	J	K	L	M
Biologisk aktiv organotinpolymer (eks. 2, 60/40 TBTM/MMA)	56,4	54	56,4	54
Jernoxid	20	20	20	20
ZnO	20	20	20	20
Organotinhjelpebindemiddel (Eks. 1, som 100% fast stof)	3,6	6	0	0
Polymethylmethacrylat (x) som hjelpebindemiddel	0	0	- 3,6	6
(x) Fremstillet og forhandlet af Röhm & Hass, under varemærket Acryloid A-10. Kendt fra DE-offentliggørelses-skrift nr. 2.843.955.				

Overtræksmaterialerne indstilles på faststofindhold på 30 vægtprocent ved tilsætning af xylen.

Forsøgspladerne som beskrevet i eksempel 5 behandles med overstrækssammensætningerne J til M og nedsænkes under tidevandshøjde i havet ved Biscayne Bay, Florida, USA. Efter tre måneders nedsænkning er alle pladerne stadig fri for begroningsorganismer.

Erosionsmodstanddygtigheden for forsøgsovertrækene i tabel III afprøves ved at fastgøre overtrukne forsøgsplader til en skive, som nedsænkes ved et model-

0

forsøg i et havvandsmedium fremstillet af "Instant Ocean Synthetic Sea Salts" (Aquarium Systems, Inc.), og roteres ved en omkredshastighed på 10 knob i 50 dage ved en konstant temperatur på 30°C. Den påførte overtrækstykkelse er 100 mikrometer.

5

Resultaterne er anført i tabel IV og er afsat grafisk i figur 3.

Tabel IV

10

Overtrækstykkelsestab (mikrometer) efter:

<u>Overtræk</u>	<u>16 dage</u>	<u>50 dage</u>
J	1	2
K	2	3
L	3	8
15 M	4	10

20

Resultaterne viser, at organotinpolymerhjelpebindemidlet er mere effektivt end ikke-organotinpolymerhjelpebindemidlet med hensyn til at forlænge de biologisk aktive organotinpolymerantibegroningsovertræks ydeevne.

0

P a t e n t k r a v.

1. Fremgangsmåde til beskyttelse af marine overflader mod begroningsorganismers vækst, ved hvilken de marine overflader behandles med et antibegroningsovertræks-

5 materiale indeholdende

(a) 1 til 30 vægtprocent, beregnet på overtræksmaterialet af en biologisk aktiv, filmdannende copolymer med 25-80 molprocent gentagelsesenheder hidrørende fra en triorganotinforbindelse med formlen $R_3SnOOCR^1$

10 hvori R er alkyl, cycloalkyl eller aryl, og R^1 er vinyl, α -methylvinyl eller phenylvinyl, og 20-75 molprocent gentagelsesenheder fra mindst én ethylenisk umættet forbindelse, som er copolymeriserbar med triorganotinforbindelsen,

15 (b) 1-50 vægtprocent, beregnet på overtræksmaterialet, af mindst ét metalholdigt pigment,

(c) 30-80 vægtprocent, beregnet på overtræksmaterialet af et indifferent fortyndingsmiddel, og

(d) 0,01-10 vægtprocent, beregnet på overtræksmaterialet af et hjælpebindemiddel, foreneligt med de under (a) og (c) anførte bestanddele, k e n d e t e g n e t ved, at hjælpebindemidlet er en i praktisk omfang biologisk inaktiv, filmdannende copolymer med 1 til 15 molprocent gentagelsesenheder hidrørende fra en triorganotinforbindelse med formlen

20 $R_3^2SnOOCR^3$,

25 hvori R^2 har den samme betydning som R, og R^3 har den samme betydning som R^1 , og 85-99 molprocent gentagelsesenheder fra mindst én ethylenisk umættet forbindelse, som er copolymeriserbar med triorganotinforbindelsen med formlen $R_3^2SnOOCR^3$.

30

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at R og R^2 indbyrdes uafhængigt er valgt blandt C_{1-8} alkyl, cyclopentyl, cyclohexyl og phenyl.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at både R og R^2 er butyl.

35

0

4. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at både R^1 og R^3 er α -methylvinyl.

5

5. Antibegroningsovertræksmateriale til brug ved fremgangsmåden ifølge krav 1, hvilket antibegroningsovertræksmateriale omfatter

10

(a) 1-30 vægtprocent, beregnet på overtræksmaterialet, af en biologisk aktiv filmdannende copolymer med 25-80 molprocent gentagelsesenheder, hidrørende fra en triorganotinforbindelse med formlen $R_3SnOOCR^1$,

hvor R er alkyl, cycloalkyl eller aryl, R^1 er vinyl, α -methylvinyl eller phenylvinyl, og 20-75 molprocent gentagelsesenheder fra mindst én ethylenisk umættet forbindelse, som er copolymeriserbar med triorganotinforbindelsen,

15

(b) 1-50 vægtprocent, beregnet på overtræksmaterialet, af mindst ét metalholdigt pigment,

(c) 30-80 vægtprocent, beregnet på overtræksmaterialet, af et indifferent fortyndingsmiddel, og

20

(d) 0,01 til 10 vægtprocent, beregnet på overtræksmaterialet, af et hjælpebindemiddel, foreneligt med de under (a) og (c) anførte bestanddele,

k e n d e t e g n e t ved, at hjælpebindemidlet er en i praktisk omfang biologisk inaktiv filmdannende copolymer med 1-15 molprocent gentagelsesenheder hidrørende fra en triorganotinforbindelse med formlen $R_3^2SnOOCR^3$,

25

hvor R^2 har den samme betydning som R , og R^3 har den samme betydning som R^1 , og 85-99 molprocent gentagelsesenheder fra mindst én ethylenisk umættet forbindelse, som er copolymeriserbar med triorganotinforbindelsen med formlen $R_3^2SnOOCR^3$.

30

6. Antibegroningsovertræksmateriale ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at R og R^2 indbyrdes uafhængigt er valgt blandt C_{1-8} alkyl, cyclopentyl, cyclohexyl og phenyl.

35

7. Antibegroningsovertræksmateriale ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at både R og R^2 er butyl.

8. Antibegroningsovertræksmateriale ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at både R^1 og R^3 er α -methylvinyl.

Fremdragne publikationer:

DE offentliggørelsesskrift nr. 2843955.

FIG. 1

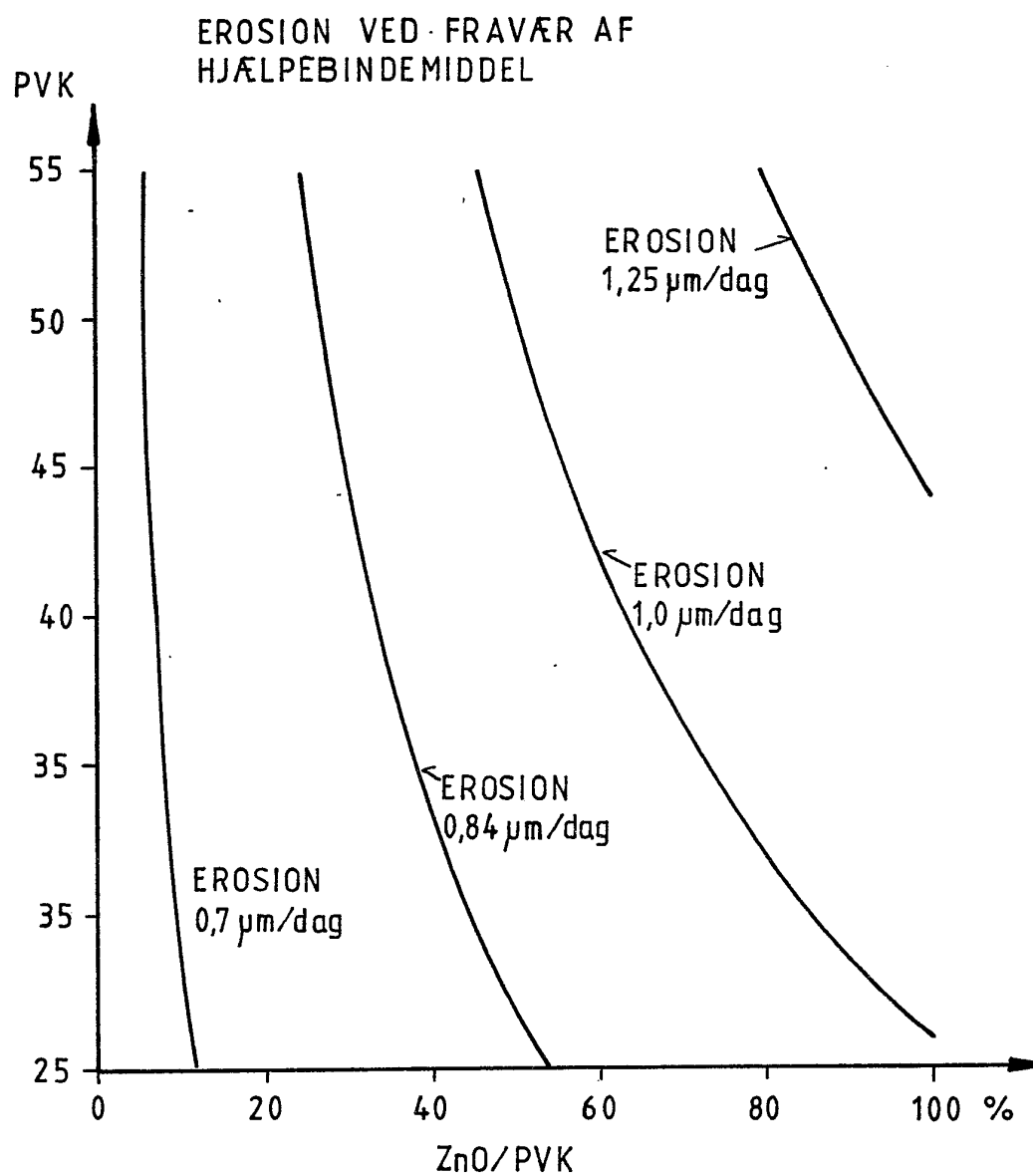


FIG. 2

EROSION VED TILSTEDEVÆRELSE
AF HJÆLPEBINDEMIDDEL

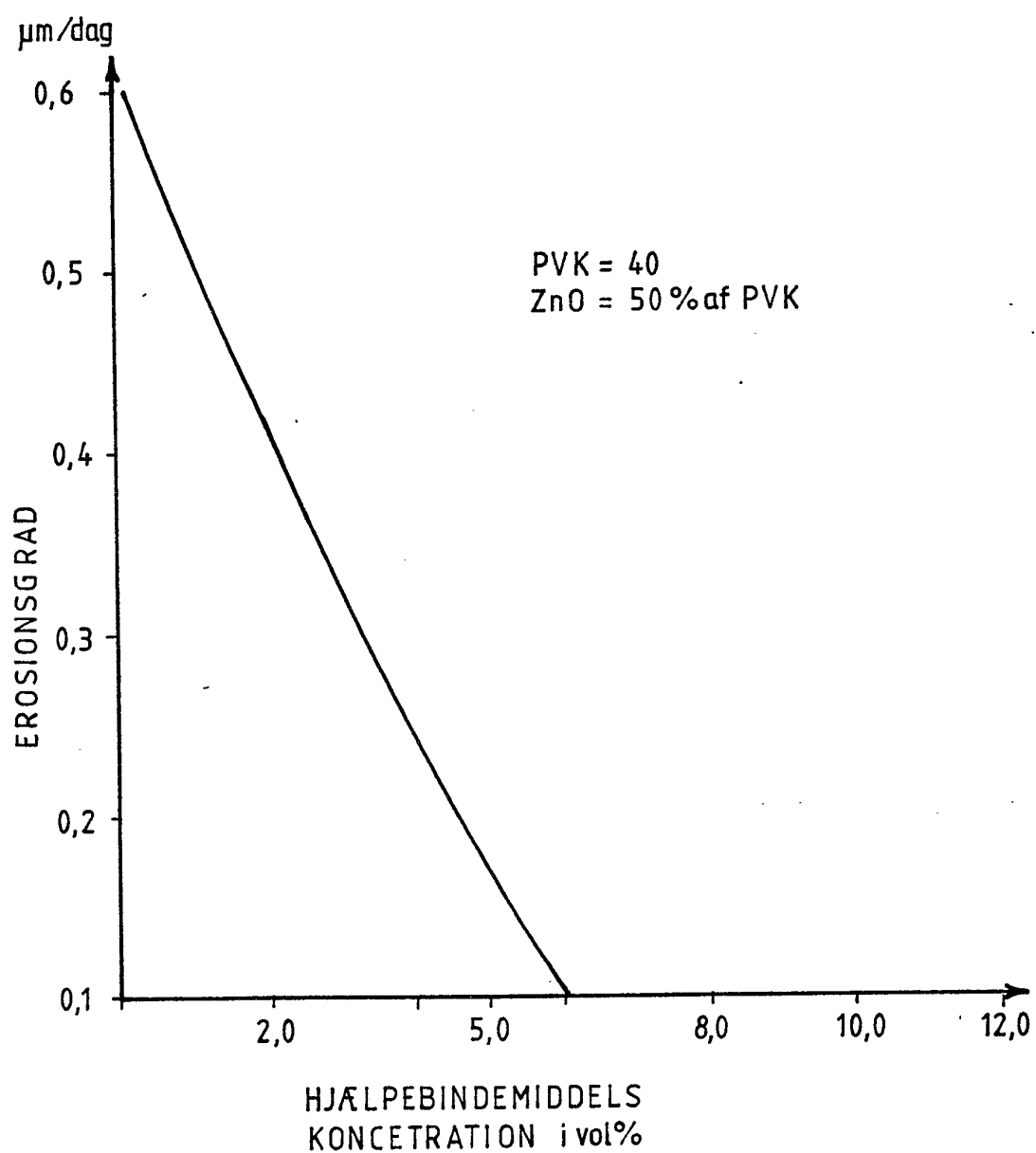


FIG. 3

