



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **312971**

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 09 D 175/04

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19973869	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1997.08.22	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1997.08.22	(30) Prioritet	1996.08.23, DE, 19634076
(41) Alm. tilgj.	1998.02.24		
(45) Meddelt dato	2002.07.22		

(71) Patenthaver	Bayer AG, D-51368 Leverkusen, DE
(72) Oppfinner	Martin Melchior, D-52064 Aachen, DE Jürgen Schwindt, D-51373 Leverkusen, DE Gerhard Ruttmann, D-51399 Burscheid, DE Wieland Hovestadt, D-47800 Krefeld, DE Joachim Probst, D-51375 Leverkusen, DE Josef Pedain, D-51061 Köln, DE
(74) Fullmektig	Bryns Zacco AS, 0106 Oslo

(54) **Benevnelse** **Bindemiddelblanding, og dens anvendelse**

(56) **Anførte publikasjoner** Ingen

(57) **Sammendrag**

Det er beskrevet en for fremstilling av oppløsningsmiddelfrie besjiktninger egnet bindemiddelblanding av en oppløsningsmiddelfri polyisocyanatkomponent og en spesiell, oppløsningsmiddelfri, hydroksyfunksjonell polyeterpolyakrylatkomponent, samt fremgangsmåter for fremstilling av polyeterpolyakrylatkomponenten og anvendelsen av bindemiddelblandingen i oppløsningsmiddelfrie besjiktninger for beskyttelse av metalliske og mineralske substrater mot ytre innvirkninger.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en ny, for fremstilling av oppløsningsmiddelfrie besjiktninger egnet bindemiddelblanding av en oppløsningsmiddelfri polyisocyanat-komponent og en spesiell, oppløsningsmiddelfri, hydroksyfunksjonell polyeter-polyakrylatkomponent, og anvendelsen av bindemiddelblandingen i
5 oppløsningsmiddelfrie besjiktninger for beskyttelse av metalliske og mineralske substrater mot ytre innvirkninger.

Besjiktninger for beskyttelse av substrater mot ved ytre innvirkning forårsakede skader som korrosjon, erosjon eller mekaniske beskadigelser har lenge vært kjent (kfr. f.eks.

10 Glasurit-Handbuch, Lacke und Farben, 11. opplag, side 494 ff., Curt R. Vincentz Verlag, Hannover, 1984 eller DIN 55 928, deler 5 og 9).

Besjiktningssystemer ifølge teknikkens stand angis kort i det følgende og lar seg grovt inndele i énkomponent-systemer (1K), tokomponent-epoksyharpiks-systemer (2K-EP),
15 tokomponent-polyuretan-systemer (2K-PUR). Deved viser fysikalsk tørkende 1K-besjiktningssystemer, som f.eks. vinylkloridkopolymerisater eller akrylatkopolymerisater, riktignok god bestandighet mot vandige saltoppløsninger, syrer eller baser, men derimot dårlig bestandighet mot animalske eller vegetabiliske fett, oppløsningsmidler eller kjemikalier; dessuten nødvendiggjør disse kopolymerisatene store mengder organiske
20 oppløsningsmidler for formulering av bindemiddelblandinger med praksisriktige viskositeter.

I det vesentlige oksydativt tørkende 1K-besjiktningssystemer, som f.eks. alkydharpikser eller epoksyharpiksester, utmerker seg ved godt substratvedheng og forbedret oppløsningsmiddel- og kjemikaliebestandighet, men viser derimot imidlertid svakheter ved angrep av syrer eller baser. Bindemiddelblandingen nødvendiggjør lilkeledes organiske oppløsningsmidler for en praksis riktig formulering.

Besjiktninger på basis av 2K-EP forbinder god mekanisk fasthet med høy bestandighet
30 mot oppløsningsmidler, kjemikalier, syrer og baser; i tillegg utmerker de seg ved meget godt substratvedheng. Bindemiddelblandingen lar seg fremstille oppløsningsmiddelfattige eller oppløsningsmiddelfrie samt vandige. En tydelig ulempe, med tanke på beskyttelsesvirkningen av besjiktningene, er den kjente dårlige elastisiteten av 2K-EP-besjiktninger, spesielt ved lave temperaturer (kfr. f.eks. Kunststoff-Handbuch, bind 7;
35 Polyuretaner, 2. opplag, utgiver G. Oertel, Hanser Verlag, München, Wien 1983, side 556-8). Denne sprøheten fører til dårlig brodannelse over riss ved besjiktningen, slik at det her kan foregå et angrep på substratet.

En avveid kombinasjon av hårdhet og elastisitet er derimot den fremragende egenskapen av 2K-PUR-besjiktninger og den største fordelene, sammenlignet med 2K-EP-besjiktninger. Ved lignende god bestandighet mot kjemikalier, oppløsningsmidler, syrer og baser er imidlertid substratvedhenget for 2K-PUR-besjiktninger generelt dårligere enn ved 2K-EP-systemet.

Den hydroksyfunksjonelle bindemiddelkomponenten av 2K-PUR-besjiktningene kan være oppbygget på forskjellige kjemiske strukturtyper. Følgelig viser 2K-PUR-besjiktninger på basis av polyakrylatpolyoler god lys- og værpåvirkningsbestandighet samt resistens mot forsåpning, oppløsningsmidler og kjemikalier. Av ulempe er imidlertid det relativt høye viskositetsnivået for bindemiddelblandingene, hvilket ofte nødvendiggjør anvendelsen av organiske oppløsningsmidler i formuleringen. Derimot har 2K-PUR-bindemiddelblandinger på basis av polyesterpolyoler tydelig lavere viskositeter og kan følgelig formuleres oppløsningsmiddelfattigere. Ved god kjemikalie-, oppløsningsmiddel-, værpåvirknings- og lysbestandighet oppviser disse besjiktningene riktignok ulempen med en lav forsåpningsbestandighet, hvilket sterkt begrenser deres anvendelsesmulighet i korrosjonsbeskyttelse av metalliske substrater samt forbesjiktning av mineralske (alkaliske) underlag.

I EP-A-580054 beskrives hydroksyfunksjonelle polyesterpolyakrylatbindemidler for lysekte, oppløsningsmiddelfrie besjiktninger. Disse produktene forbinder gode bestandighetsegenskaper av polyakrylatene med det lave viskositetsnivået for polyestere, de nødvendiggjør imidlertid for å oppnå en tilstrekkelig lav viskositet, store mengder hydrofob reaktivfortynner samt cykliske estere for forlengelse av hydroksy-sidekjedene av polyakrylatkjedene med hydroksyester-enheter.

Tydelig bedre forsåpningsbestandighet samt god oppløsningsmiddel- og kjemikaliebestandighet viser 2K-PUR-besjiktninger på basis av polyeterpolyoler. I tillegg kan derpå baserte bindemiddelblandinger på grunn av deres meget lave viskositetsnivå formuleres oppløsningsmiddelfattige eller oppløsningsmiddelfrie. Disse besjiktningene oppviser imidlertid ulempen med et dårlig substratvedheng og en dårlig lys- og værpåvirkningsbestandighet.

Oppgaven ved foreliggende oppfinnelse var følgelig tilveiebringelsen av et oppløsningsmiddelfritt, lavviskøst besjiktningssystem, som ikke oppviser de ovenfor nevnte ulempene ved teknikkens stand og spesielt sikrer god beskyttelsesvirkning ved be-

sjiktning av metalliske substrater eller mineralske underlag mot korrosjon, erosjon eller mekanisk beskadigelse.

5 Overraskende er det funnet at denne oppgaven kan løses ved tilveiebringelsen av en bindemiddelblanding på basis av et polyisocyanat og et polyeterpolyakrylat.

Gjenstand for oppfinnelsen er følgelig en bindemiddelblanding for fremstilling av oppløsningsmiddelfrie belegningsmidler som gir hårde besjiktninger, bestående i det vesentlige av:

10

A) en polyisocyanatkomponent bestående av minst ett organisk polyisocyanat

og

15 B) en oppløsningsmiddelfri polyhydroksykomponent, bestående av

B₁) en hydroksyfunksjonell polyakrylatkomponent
og

20 B₂) en etergrupp持dig forbindelse som bærer en eller flere hydroksygrupper eller en blanding av flere slike forbindelser, samt eventuelt

B₃) ytterligere hydroksyfunksjonelle forbindelser

25 i mengder tilsvarende et NCO:OH-ekvivalentforhold på 0,5:1 til 2,0:1, kjennetegnet ved at polyakrylatkomponenten B₁) er fremstilt fra en blanding av olefinisk umettede monomerer, hvori minst en må være hydroksyfunksjonell, i nærvær av komponent B₂) og eventuelt komponent B₃), og at polyhydroksykomponenten B) oppviser et hydroksylgruppeinnhold på 3,0 til 18 vekt-% og en viskositet ved 23°C på 200 til 10.000 mPa.s.

30 Gjenstand for oppfinnelsen er også anvendelse av denne bindemiddelblandingen i oppløsningsmiddelfrie tokomponent-polyuretan-systemer for besjiktning av metalliske eller mineralske substrater.

35 Ved polyisocyanatkomponenten A) ifølge oppfinnelsen dreier det seg om organiske polyisocyanater med en midlere NCO-funksjonalitet på minst 2 og en molekylvekt på minst 140 g/mol. Godt egnede er fremfor alt (i) umodifiserte, organiske polyisocyanater av molekylvektområde 140 til 300 g/mol, (ii) lakk-polyisocyanater av en molekylvekt i

av molekylvektområde 140 til 300 g/mol, (ii) lakk-polyisocyanater av en molekylvekt i området fra 300 til 1000 g/mol samt (iii) uretangeruppe-oppvisende NCO-prepolymerer av en molekylvekt som ligger over 1000 g/mol eller blandinger av (i) til (iii).

- 5 Eksempler på polyisocyanater fra gruppe (i) er 1,4-diisocyanatobutan, 1,6-diisocyanatoheksan, (HDI), 1,5-diisocyanato-2,2-dimetylpentan, 2,2,4- hhv. 2,4,4-trimetyl-1,6-diisocyanatoheksan, 1-isocyanato-3,3,5-trimetyl-5-isocyanatometyl-cykloheksan (IPDI), 1-isocyanato-1-metyl-4-(3)-isocyanatometyl-cykloheksan, bis-(4-isocyanatocykloheksyl)metan, 1,10-diisocyanatodekan, 1,12-diisocyanatododekan,
10 cykloheksan-1,3- og -1,4-diisocyanat, xylylendiisocyanat-isomere, 2,4-diisocyanatotoluen eller deres blandinger med 2,6-diisocyanatotoluen med fortrinnsvis, på basis av blandingen, inntil 35 vekt-% av 2,6-diisocyanatotoluen, 2,2'-, 2,4'-, 4,4'-diisocyanatodifenylmetan eller tekniske polyisocyanatblandinger fra difenylmetanrekken eller hvilke som helst blandinger av de nevnte isocyanatene. Fortrinnsvis kommer
15 derved polyisocyanatene fra difenylmetanrekken, spesielt foretrukket som isomerblandinger, til anvendelse.

Polyisocyanater fra gruppen (ii) er de i og for seg kjente lakk-polyisocyanatene. Under begrepet "lakk-polyisocyanater" forstås innenfor rammen av oppfinnelsen forbindelser
20 henholdsvis blandinger av forbindelser, som oppnås ved i og for seg kjent oligomeriseringsreaksjon av enkle diisocyanater av den under (i) eksempelvis nevnte typen.

Egnede oligomeriseringsreaksjoner er f.eks. karbodiimidisering, dimerisering,
25 trimerisering, biuretisering, ureadannelse, uretanisering, allofanatisering og/eller ringslutninger under dannelse av oksadiazinstrukturer. Ofte forløper ved "oligomeriseringen" flere av de nevnte reaksjonene samtidig eller etter hverandre. Fortrinnsvis dreier det seg ved "lakk-polyisocyanatene" om a) biuretpolyisocyanater, b) isocyanatgruppe-oppvisende polyisocyanater, c) isocyanurat- og uretdiongruppe-
30 oppvisende polyisocyanatblandinger, d) uretan- og/eller allofanatgruppe-oppvisende polyisocyanater eller om e) isocyanurat- og allofanatgruppe-oppvisende polyisocyanatblandinger på basis av enkle diisocyanater.

Fremstillingen av slike lakk-polyisocyanater er kjent og eksempelvis beskrevet i DE-A
35 1595273, DE-A 3700209 og DE-A 3900053 eller i EP-A-0330966, EP-A-0259233, EP-A-0377177, EP-A-0496208, EP-A-0524501 hhv. US-A 4385171.

Polyisocyanater fra gruppe (iii) er de i og for seg kjente isocyanatgruppe-oppvisende prepolymerene på basis av enkle diisocyanater av den ovenfor eksempelvis angitte typen og/eller på basis av lakk-polyisocyanater (ii) på den ene siden og organiske polyhydroksylforbindelser med en molekylvekt som ligger over 300 g/mol på den annen side. Mens det ved uretangruppe-oppvisende lakk-polyisocyanater fra gruppe (ii) dreier seg om derivater av lavmolekylære polyoler av molekylvektområde 62 til 300 g/mol (egnete polyoler er eksempelvis etylenglykol, propylenglykol, trimetylolpropan, glyserol eller blandinger av disse alkoholene), anvendes for fremstilling av NCO-prepolymerene fra gruppe (iii) polyhydroksylforbindelser av en molekylvekt som ligger over 300 g/mol, fortrinnsvis over 500 g/mol, spesielt foretrukket en molekylvekt som ligger mellom 500 og 4000 g/mol. Slike polyhydroksylforbindelser er spesielt slike som pr. molekyl oppviser 2 til 6, fortrinnsvis 2 til 3 hydroksylgrupper og er valgt fra gruppen bestående av eter-, ester-, tioeter-, karbonat- og polyakrylatpolyoler og blandinger av slike polyoler.

Ved fremstillingen av NCO-prepolymerene (iii) kan de nevnte høyeremolekylære polyolene også komme til anvendelse i blanding med de nevnte lavmolekylære polyolene, slik at det umiddelbart oppstår blandinger av lavmolekylære, uretangruppe-oppvisende lakk-polyisocyanater (ii) og høyere molekylære NCO-prepolymerer (iii), som likeledes er egnet som utgangskomponenter A) ifølge oppfinnelsen.

For fremstilling av NCO-prepolymerene (iii), henholdsvis deres blandinger med lakk-polyisocyanater (ii) omsettes diisocyanater (i) av den ovenfor eksempelvis nevnte typen eller lakk-polyisocyanater av den under (ii) eksempelvis nevnte typen med de høyere molekylære hydroksylforbindelsene, henholdsvis deres blandinger med lavmolekylære polyhydroksylforbindelser av den eksempelvis nevnte typen under opprettholdelse av et NCO/OH-ekvivalentforhold på 1,1:1 til 40:1, fortrinnsvis 2:1 til 25:1 under uretandannelse. Om ønsket kan ved anvendelse av et overskudd av destillerbart utgangs-diisocyanat dette overskuddet fjernes destillativt i tilknytning til omsetningen, slik at det foreligger monomerfrie NCO-prepolymerer. Dersom det som isocyanatkomponent anvendes diisocyanater av den eksempelvis nevnte typen i overskudd, og at det ikke kan gis avkall på destillativ fjernelse av det ikke omsatte overskuddet, foreligger NCO-prepolymerer, det vil si blandinger av utgangs-diisocyanater (i) og ekte NCO-prepolymerer (iii), som likeledes kan anvendes som utgangskomponenter A) ifølge oppfinnelsen.

Polyhydroksykomponenten B) oppviser et hydroksylgruppe-innhold på 3,0 til 18,0 vekt-%, fortrinnsvis 5,0 til 15 vekt-% og en viskositet ved 23°C på 200 til 10.000 mPa.s, fortrinnsvis 300 til 5000 mPa.s.

5 Den fremstilles ved radikalisk polymerisasjon av

B₁) 20 til 80 vektdele av en blanding av olefinisk umettede monomerer, som i et omfang på 5 til 50 vekt-%, på basis av B₁), består av monomerer som oppviser alkoholiske hydroksylgrupper, i nærvær av

10

B₂) 20 til 80 vektdele av en polyeter som oppviser en eller flere hydroksylgrupper, som oppviser en midlere molekylvekt på 106 til 4000 g/mol og et hydroksylgruppe-innhold på 1,0 til 30,0 vekt-%, eller en blanding av flere slike polyetere, eventuelt under tilsats av

15

B₃) 0 til 25 vektdele av ytterligere hydroksyfunksjonelle forbindelser, som har en molekylvekt på ikke mer enn 1000 g/mol, ved hjelp av radikaldannere som polymerisasjonsinitiatorer, samt eventuelt ytterligere tilsatsstoffer, som f.eks. molekylvektsreguleringsmidler.

20

Ved monomerene B₁) dreier det seg om enkelt-umettede forbindelser av molekylvektsområdet 53 til 400 g/mol, fortrinnsvis 80 til 220 g/mol. Hertil hører eksempelvis akrylsyre- eller metakrylsyrealkylestere eller -cykloalkylestere med 1 til 18, fortrinnsvis 1 til 8 karbonatomer med alkyl- hhv. sykloalkylrest, som eksempelvis metyl-, etyl-, n-propyl-, n-butyl-, isopropyl-, isobutyl-, t-butyl-, de isomere pentyl-, heksyl-, oktyl-, dodecyl-, heksadecyl- eller oktadecylestere av de nevnte syrene, acetoacetoksyetylmetakrylat, akrylnitril, vinyleter, metakrylnitril, vinylacetat, styren eller vinyltoluen. Dessuten egnede er karboksylgruppe-holdige, umettede monomerer, som eksempelvis akrylsyre, metakrylsyre, itakonsyre, krotonsyre og halvstere av malein- og fumarsyre samt deres blandinger eller hvilke som helst blandinger av slike og andre monomerer.

30

Egnede alkoholiske hydroksylgruppe-oppvisende monomerer er f.eks. hydroksyalkylestere av α,β -umettede karboksylsyrer, spesielt av akrylsyre eller metakrylsyre med 2 til 12, fortrinnsvis 2 til 6 karbonatomer i hydroksyalkylresten, som 2-hydroksyetylakrylat, de isomere, ved tilleiring av 1 mol propylenoksyd til 1 mol akrylsyre oppnådde hydroksypropylakrylatene, 2-, 3- og 4-hydroksybutylakrylat, de isomere hydroksyheksylakrylatene og metakrylatene som tilsvarer disse akrylatene. Likeledes egnede er

35

med etylen-, propylen- og/eller butylenoksyd modifiserte, hhv. kjedeforlengede, hydroksyfunksjonelle monomerer av en maksimal molekylvekt på 376 g/mol.

Ved den hydroksylgruppeholdige komponenten B₂) dreier det seg om en etergruppe-
5 holdig en- eller flerverdige alkohol av molekylvektsområde 108 til 2000 g/mol, fortrinns-
vis 192 til 1100 g/mol, eller om blandinger av flere slike forbindelser. Fortrinnsvis
dreier det seg derved om polyeterpolyoler med 2 eller flere hydroksygrupper pr.
molekyl, som f.eks. er tilgjengelige ved addisjon av cykliske etere, som etylenoksyd,
propylenoksyd, styrenoksyd, butylenoksyd eller tetrahydrofuran til startermolekyler som
10 vann, etergruppefrie, flerverdige alkoholer, aminoalkoholer eller aminer på i og for seg
kjent måte. Foretrukket er polyeterne, som i et omfang på minst 50 %, spesielt minst 90
%, angitt på basis av summen av gjentakelsesenheter, er oppbygget av gjentakelses-
enheter av strukturen $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$. Som startermolekyler for dette formålet
egnete, flerverdige alkoholer skal eksempelvis nevnes: etylenglykol, propandiol-1,2 og
15 -1,3, butandiol-1,2, -1,3, -1,4 og -2,3, pentadiol-1,5, 3-metylpentadiol-1,5, heksandiol-
1,6, oktandiol-1,8, 2-metylpropandiol-1,3, 2,2-dimetylpropandiol-1,3, 2-etyl-2-
butylpropandiol-1,3, 2,2,4-trimetylpentandiol-1,3, 2-etylheksandiol-1,3, høyere-
molekylære α,ω -alkandioler med 9 til 18 karbonatomer, cykloheksandimetanol,
cykloheksandiol, glyserin, trimetylolpropan, butandiol-1,2,4, heksantriol-1,2,6, bis-
20 (trimetylol)propan, pentaerytritt, mannitt eller metylglykoksid.

Egnede aminoalkoholer er f.eks. 2-aminoetanol, 2-(metylamino)-etanol, dietanolamin,
3-amino-2-propanol, diisopropanolamin, 2-amino-2-hydroksymetyl-1,3-propandiol eller
deres blandinger.

25 Egnede flerverdige aminer er spesielt alifatiske eller cykloalifatiske aminer, som f.eks.
etylendiamin, 1,2-diaminopropan, 1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobutan, 1,3-diamino-
2,2-dimetylpropan, 4,4-diaminodicykloheksylmetan, isoforondiamin, heksametylen-
diamin, 1,12-dodekandiamin eller deres blandinger.

30 Ved siden av de beskrevne 2- og høyere funksjonelle polyeterpolyolene kan det også
anvendes monohydroksypolyetere alene eller i blanding med høyerefunksjonelle
polyeterpolyoler. Monohydroksypolyetere kan oppnås analogt de ovenfor omtalte
polyeterpolyolene ved addisjon av de ovenfor nevnte cykliske eterne til monoalkoholer,
35 spesielt lineære eller forgrenede alifatiske eller cykloalifatiske monohydroksyalkaner,
som f.eks. metanol, etanol, propanol, butanol, heksanol, 2-etylheksanol, cykloheksanol
eller stearylalkohol, eller sekundære alifatiske eller cykloalifatiske monoaminer, som

f.eks. dimetylamin, dietylamin, diisopropylamin, dibutylamin, N-metylstearylamin, piperidin eller morfolin. Fortrinnsvis anvendes imidlertid høyerefunksjonelle polyeterpolyol, spesielt slike med 2 eller 3 hydroksygrupper pr. polyetermolekyl.

- 5 Ved alkoholkomponenten B₃) dreier det seg om en eller flere hydroksyforbindelser av molekylvekt 32 til 1000 g/mol. Fortrinnsvis anvendes derved laveremolekylære hydroksyforbindelser av molekylvekt 32 til 350 g/mol, som f.eks. metanol, etanol, propanol, butanol, heksanol, 2-etylheksanol, cykloheksanol, stearylalkohol, etylenglykol, dietylenglykol, trietylenglykol, propandiol-1,2 og -1,3, dipropylenglykol, tripropylenglykol, butandiol-1,2, -1,3, -1,4 og -2,3, pentandiol-1,5, 3-metylpentandiol-1,5, heksandiol-1,6, 2-etylheksandiol-1,3, 2-metylpropandiol-1,3, 2,2-dimetylpropandiol-1,3, 2-butyl-2-etylpropandiol-1,3, 2,2,4-trimetylpentandiol-1,3, oktandiol-1,8, høyremolekylære α,ω -alkandioler med 9 til 18 karbonatomer, cykloheksandimetanol, cykloheksandiol, glyserin, trimetylpropan, butantriol-1,2,4, heksandiol-1,2,6, bis(trimetylolpropan), pentaerytritt, mannitt eller metylglykoksid.
- 10
- 15

Eventuelt kan det som komponent B₃) også anvendes de fra polyuretankjemien i og for seg kjente hydroksypolyesterne, hydroksypolyesteramidene, hydroksypolykarbonatene eller hydroksypolyacetalene inntil en molekylvekt på 1000 g/mol.

20

Ved fremstillingen av polyhydroksykomponenten B) av bindemiddelblandingen ifølge oppfinnelsen utgjør vektforholdet mellom komponent B₁) til summen av komponentene B₂) og eventuelt B₃) 20:80 til 80:20, fortrinnsvis 35:65 til 65:35. I en spesielt foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er polyhydroksykomponenten B) fri for alkoholer fra gruppe B₃).

25

Fremstillingen av polyhydroksykomponenten B) av bindemiddelblandingen ifølge oppfinnelsen foregår ved en i og for seg kjent, eksempelvis i EP-A 580054 beskrevet radikalisk polymerisasjon i tilløpsfremgangsmåten. Generelt plasseres minst 50 vekt-% av komponent B₂), fortrinnsvis 100 vekt-%, i polymerisasjonsbeholderen og oppvarmes til reaksjonstemperatur, som ligger ved 80 til 220°C, fortrinnsvis ved 120 til 200°C. Deretter tildoseres monomerblending B₁), eventuelt andeler av komponent B₂) og B₃), og en polymerisasjonsinitiator C. Etter avsluttet tilsats etteromrøres det inntil avslutning av omsetningen ved en temperatur som ligger 0 til 80°C, fortrinnsvis 0 til 50°C, under den opprinnelige reaksjonstemperaturen. Eventuelt kan komponent B₃) også tilsettes først etter avsluttet polymerisasjon. Som polymerisasjonsinitiatorer kan eksempelvis nevnes dibenzoylperoksyd, di-tert-butylperoksyd, dilaurylperoksyd, dikumylperoksyd,

30

35

didekanoylperoksyd, tert.butylperoksy-2-etylheksanoat, tert-butylperpivalat eller butylperoksybenzoat samt azoforbindelser, f.eks. 2,2'-azobis(2,4-dimetylvaleronitril), 2,2'-azobis(isobutyronitril), 2,2'-azobis(2,3-dimetylbutyronitril), 1,1'-azobis(1-cykloheksannitril).

5

Eventuelt er det påkrevet å foreta en etteraktivering ved ytterligere tilsats av små initiatormengder, for å oppnå fullstendig monomeromsetning. Dersom det i unntakstilfeller fastslås en for lav omsetning etter avrudd av reaksjonen og fremdeles større mengder av utgangsforsbindelser a) og b) er til stede i reaksjonsblandingen, kan disse enten fjernes ved destillasjon eller bringes til omsetning ved fornyet etteraktivering med
10 initiator, hhv. katalysator, under samtidig oppvarming til reaksjonstemperatur.

Ved fremstillingen av polyhydroksykomponenten B) av bindemiddelblandingen ifølge oppfinnelsen kan det eventuelt anvendes molekylvektsregulerende stoffer, som n-didecylmerkaptan, tert-dodecylmerkaptan eller lignende, de i EP-A 471258-A omtalte α -olefinene med lav polymerisasjonstendens samt de i EP-A 597747-B1 beskrevne, derivatiserte dienene i mengder på inntil 20 vekt-%, fortrinnsvis inntil 10 vekt-%, på basis av den samlede vekten av komponent B).

20 Eventuelt kan polyhydroksykomponenten B) tilsettes de i og for seg innenfor lakkteknologien kjente antioksydantene og/eller lysbeskyttelsesmidlene som stabilisatorer, for ytterligere å forbedre lys- og værebestandighetsstabiliteten av polyeterpolyakrylatene; fortrinnsvis anvendes bindemiddelblandingen ifølge oppfinnelsen imidlertid frie for stabilisatorer. Egnede antioksydanter er f.eks. sterisk hindrede fenoler, som 4-metyl-2,6-di-tert-butylfenol (BHT) eller andre, under produktklassebetegnelsen
25 "Irganox" fra Ciba Geigy tilgjengelige substituerte fenolene, tioetere (f.eks. "Irganox PS", Ciba Geigy) eller fosfitter (f.eks. "Irgaphos", Ciba Geigy). Egnede lysbeskyttelsesmidler er f.eks. "HALS"-aminene (hindrede amin-lysstabiliseringsmidler), som f.eks. "Tinuvin 622D" eller "Tinuvin 765" (Ciba Geigy) samt substituerte benzotriazoler, som
30 f.eks. "Tinuvin 234", "Tinuvin 327" eller "Tinuvin 571" (Ciba Geigy).

For fremstilling av besjiktningmidlene ifølge oppfinnelsen blandes komponentene A) og B) med hverandre i slike mengdeforhold som tilsvarer et NCO:OH-ekvivalentforhold på 0,5:1 til 2,0:1, fortrinnsvis 0,8:1 til 1,5:1. Under eller etter denne gjennomblandingen
35 av enkeltkomponentene kan eventuelt de vanlige hjelpe- og tilsatsstoffene innenfor besjiktningmiddelteknologien tilblandes. Hertil hører eksempelvis flytmidler, viskosi-

tetskontrollerende tilsatser, pigmenter, fyllstoffer, matteringsmidler, UV-stabilisatorer og antioksydanter, samt katalysatorer for tverrbindingsreaksjonen.

5 De av bindemiddelblandingene ifølge oppfinnelsen og eventuelt ytterligere tilsatsstoffer av den eksempelvis angitte typen bestående besjiktningene ifølge oppfinnelsen, egner seg spesielt som oppløsningsmiddelfrie tokomponent-polyuretanbesjiktninger for beskyttelse av metalliske substrater mot mekanisk beskadigelse og korrosjon, samt for beskyttelse av mineralske underlag, som f.eks. betong, mot miljøinnvirkninger og mekanisk beskadigelse.

10

De følgende eksemplene skal belyse oppfinnelsen nærmere. Alle angivelser i prosent refererer til vekt. Viskositetsmålinger ble gjennomført i et rotasjonsviskosimeter ifølge DIN 53019 ved en skjærgradient på $9,25 \text{ sek.}^{-1}$ eller $28,9 \text{ sek.}^{-1}$.

15 Eksempler

Anvendte polyisocyanater:

- 20 A) Biuretgrupper oppvisende lakk-polyisocyanat på basis av 1,6-diisocyanatoheksan med NCO-innhold på 23,0 % og en viskositet ved 23°C på 2750 mPa.s ("Desmodur N 3200 " fra Bayer AG, Leverkusen).
- 25 B) Isocyanat-prepolymer på basis av en med trimetylolpropan startet propylenoksyd-basert polyeter av OH-innhold 1,7 % av 4,4'-difenylmetandiisocyanat med et NCO-innhold på 23,0 % og en viskositet ved 25°C på 240 mPa.s.

Anvendte polyeterpolyoler:

- 30 A) forgrenet polyeter på basis av propylenoksyd med et tallmiddel av molekylvekten på 437 g/mol, en viskositet ved 23°C på 600 mPa.s og et OH-innhold på 11,7 % ("Desmophen 550 U" fra Bayer AG),
- 35 B) lineær, med propylenglykol startet polyeter på basis av propylenoksyd med et tallmiddel av molekylvekten på 218 g/mol, en viskositet ved 23°C på 55 mPa.s og et OH-innhold på 15,6 %,

- C) lineær polyeter på basis av propylenoksyd med et tallmiddel av molekylvekten på 416 g/mol, en viskositet ved 23°C på 70 mPa.s og et OH-innhold på 8,2 % ("Desmophen 4000 Z" fra Bayer AG),
- 5 D) lineær polyeter på basis av propylenoksyd med et tallmiddel av molekylvekten på 1002 g/mol, en viskositet ved 23°C på 140 mPa.s og et OH-innhold på 3,4 % ("Desmophen 1600 U" fra Bayer AG),
- E) blanding av en forgrenet polyeter på basis av propylenoksyd (starter: trimetylolpropan) med et tallmiddel av molekylvekten på 3000 g/mol, en viskositet ved 23°C på 500 mPa.s og et OH-innhold på 1,7 % med en forgrenet polyeter på basis av propylenoksyd (starter: etylendiamin) med tallmiddel av molekylvekten på 477 g/mol, en viskositet ved 23°C på 5400 mPa.s og et OH-innhold på 14,2 % i vektforhold på 36:64.

15

Eksempler 1 til 8

Generell arbeidsmåte for fremstilling av de nedenfor i tabell sammenstilte polyeter-polyakrylatene:

20

Komponentene fra del I oppvarmes i en reaksjonsbeholder under omrøring til polymerisasjonstemperatur. I løpet av 3 timer tildoseres kontinuerlig del II og parallelt med dette i løpet av 3,5 timer del III. Etter ytterligere 2 timer ved samme temperatur avkjøles produktet til romtemperatur og eventuelt tilblandes del IV.

25

Sammensetningen av delene I til IV og polymerisasjonstemperaturen samt OH-innholdet og viskositeten av de oppnådde produktene er angitt i tabell 1.

Tabell 1

Fremstilling av polyeterpolyakrylater

5

Eksempel		1	2	3	4	5	6	7	8	
Del I	polyeter A	[g]		25,0	30,0	60,0	40,0	50,0	49,9	
	polyeter B	[g]		20,0	25,0	15,0				
	polyeter C	[g]		30,0		15,0				
	polyeter D	[g]	60,0							
Del II	2-etylheksylakrylat	[g]		33,5	32,0	26,5	26,5	19,4	15,9	16,2
	butylakrylat	[g]	12,8							
	styren	[g]	9,6	9,0	10,0	7,5	7,5	7,4	6,1	6,2
	hydroksyetylmetakrylat	[g]	13,8	4,0	4,4	3,0	3,0	8,2	8,2	8,3
Del III	di-tert-butylperoksyd	[g]	3,8	3,5	3,6	3,0	3,0	2,4	2,4	2,5
Del IV	2,2,4-trimetylpentandiol	[g]					22,6			
	dipropylenglykol	[g]								16,9
	2-etylheksandiol	[g]						18,4		
Polymerisasjons-temperatur		[°C]	165	175	180	180	180	180	180	180
OH-innhold		[%]	3,9	6,0	7,2	7,3	7,5	10,5	11,1	11,1
Viskositet (23°C)		mPa.s	2900	440	1020	560	1260	1490	1110	1200

Eksempler 9 til 15

Generell arbeidsmåte for fremstilling av bindemiddelblandinger og deres anvendelse:

- 5 Lakk-polyisocyanatet og polyeterpolyakrylatet blandes med katalysator og additiver og blandes homogent. Bindemiddelblandingen appliseres så på prøvesubstratet. Sammensetningen, Shore-D-slutthårdheten samt undersøkelsesbetingelsene og resultatene av værpåvirkningstesten og vedhengstesten er angitt i tabellene 2 og 3.

10

Tabell 2

Fremstilling og anvendelse av bindemiddelblandinger innenfor byggeområdet for betongbesjiktning

15

Eksempel		9	10	11 (ikke iflg. oppfinnelsen)
Polyeterpolyakrylat fra eks. 7	[g]	100		
Polyeterpolyakrylat fra eks. 8	[g]		100	
Polyeterpolyol A	[g]			100
Tørkemiddel ^{a)}	[g]	10	10	10
Antiskummiddel ^{b)}	[g]	0,4	0,4	0,4
Dibutyltinndilaurat	[g]	0,1	0,1	0,2
Polyisocyanat A	[g]	122	122	122
NCO:OH-ekvivalentforhold		1:1	1:1	1:1
Bearbeidelsestid ^{c)}	[min.]	40	40	35
Shore D-hårdhet iflg. DIN 53505		73	74	75
Blæredannelse		0	0	0
Værpåvirkning		3	4	5

a): "Baylith L-Paste" fra Bayer AG

b): "Byk A 530" fra Byk Chemie GmbH

20 c): Tid inntil fordobling av viskositeten

Betingelser: Filmtykkelse 2 mm, filmegenskaper etter 3 d, 50°C, blæredannelse og værpåvirkning ble bedømt i henhold til en bedømmelsesskala fra 0 til 5 (0 = beste verdi; 5 = dårligste verdi).

5

Tabell 3

Fremstilling og anvendelse av bindemidler ved korrosjonsbeskyttelse ved besjiktning av stål

10

Eksempel		12	13	14	15 (ikke iflg. oppfinnelsen)
Polyeterpolyakrylat fra eks. 7	[g]	100			
Polyeterpolyakrylat fra eks. 5	[g]		100		
Polyeterpolyakrylat fra eks. 4	[g]			100	
Polyeterpolyol E	[g]				100
Butandiol-1,4	[g]	33	16	16	16
Tørkemiddel ^{a)}	[g]	20	24	24	24
Antiskummiddel ^{b)}	[g]	1,5	1,6	1,6	1,6
Diazabicyklo[2,2,2]-oktan 10 %	[g]	1,9	1,5	1,5	1,5
Polyisocyanat B	[g]	256	180	180	180
NCO:OH-ekvivalentforhold		1:1	1:1	1:1	1:1
Bearbeidelsestid ^{c)}	[min]	3	3	8	1
Shore D-hårdhet iflg. DIN 53505		70	74	66	74
Blæredannelse		1-2	1-2	1	2
Vedheng på stål		1	1	1	3
Våtvedheng (25°C)					
etter 1 d		0-1	0-1	1	3
etter 7 d		1	1-2	3	5
CD-test ^{d)} : vedheng	[mm]		0		5
Undervandring			0		17

Betingelser: Vårfilmtykkelse 400 μm ; filmegenskaper etter 1 d; filmlagring før vedhengsundersøkelse 7 d ved RT; blæredannelse og vedheng ble bedømt etter bedømmelsesskala fra 0 til 5 (0 = beste verdi; 5 = dårligste verdi).

- 5 a): "Baylith L-paste" fra Bayer AG
- b): "Byk 085" fra Byk Chemie GmbH
- c): Tid inntil fordobling av viskositeten
- d): Katodisk disbonding-test: Substratstål (Sa 2 1/2), sjikttykkelse 350 til 470 μm , lagring 7 d ved RT, belastning 20 d

P a t e n t k r a v

1.

Bindemiddelblanding for fremstilling av oppløsningsmiddelfrie belegningsmidler som
5 gir hårde besjiktninger, bestående i det vesentlige av:

A) en polyisocyanatkomponent bestående av minst ett organisk polyisocyanat

og

10 B) en oppløsningsmiddelfri polyhydroksykomponent, bestående av

B₁) en hydroksyfunksjonell polyakrylatkomponent

og

15 B₂) en etergruppeholdig forbindelse som bærer en eller flere
hydroksygrupper eller en blanding av flere slike forbindelser,
samt eventuelt

B₃) ytterligere hydroksyfunksjonelle forbindelser

20 i mengder tilsvarende et NCO:OH-ekvivalentforhold på 0,5:1 til 2,0:1, k a r -
a k t e r i s e r t v e d at polyakrylatkomponenten B₁) er fremstilt fra
en blanding av olefinisk umettede monomerer, hvori minst en må være hydroksyfunk-
sjonell, i nærvær av komponent B₂) og eventuelt komponent B₃), og at polyhydroksy-
komponenten B) oppviser et hydroksylgruppeinnhold på 3,0 til 18 vekt-% og en
25 viskositet ved 23°C på 200 til 10.000 mPa.s.

2.

Bindemiddelblanding ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d
at den oppløsningsmiddelfrie polyhydroksykomponenten B) har et hydroksylgruppe-
30 innhold på 5,0 til 15,0 vekt-% og en viskositet ved 23°C på 300 til 5000 mPa.s.

3.

Bindemiddelblanding ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d
at polyhydroksykomponenten B) er fremstilt ved radikalisk polymerisasjon av

- B₁) 20 til 80 vektdeler av en blanding av olefinisk umettede monomerer, som i et omfang på 5 til 50 vekt-% består av monomerer som oppviser alkoholiske hydroksylgrupper, i nærvær av
- 5 B₂) 20 til 80 vektdeler av en polyeter som oppviser en eller flere hydroksylgrupper, som oppviser en midlere molekylvekt på 106 til 4000 g/mol og et hydroksylgruppe-innhold på 1,0 til 30,0 vekt-%, eller en blanding av flere slike polyetere, eventuelt under tilsats av
- 10 B₃) 0 til 25 vektdeler ytterligere hydroksyfunksjonelle forbindelser, som har en molekylvekt på ikke mer enn 1000 g/mol, ved hjelp av

C) radikaldannere som polymerisasjonsinitiatorer.

15 4.

Bindemiddelblanding ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at komponenten B₁) i forhold til summen av komponentene B₂) og eventuelt B₃) foreligger i vektforhold 35:65 til 65:35.

20 5.

Bindemiddelblanding ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at komponent B₂) utgjør en polyeter som bærer en eller flere hydroksygrupper som har en midlere molekylvekt på 200 til 1100 g/mol, et hydroksylgruppe-innhold på 3,0 til 16,0 vekt-% og en viskositet ved 23°C på 30 til 1000 mPa.s, eller en blanding av flere
25 slike polyetere, og at den eventuelt inneholdte ytterligere hydroksyfunksjonelle forbindelsen B₃) har en molekylvekt på høyst 350 g/mol og et hydroksylgruppe-innhold på minst 6 %.

6.

30 Bindemiddelblanding ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at komponent B₂) inneholder en polyeter som bærer to eller flere hydroksygrupper, som oppviser en midlere molekylvekt på 200 til 500 g/mol, et hydroksylgruppe-innhold på 8,0 til 16,0 % og en viskositet ved 23°C på 50 til 700 mPa.s og som i et omfang på minst 90 %, på basis av den samlede mengden av gjentakende enheter, er bygget opp av gjentagelsesenheter av formelen (-CH(CH₃)CH₂O-) eller en blanding av slike polyetere,
35 hvorved polyhydroksykomponenten B) er fri for laveremolekylære hydroksyfunksjonelle forbindelser B₃).

7.

Anvendelse av bindemiddelblandinger ifølge kravene 1 til 6 i oppløsningsmiddelfrie
tokomponent-polyuretan-systemer for besjiktning av metalliske substrater eller
5 mineralske underlag.