



(12) PATENTSKRIFT

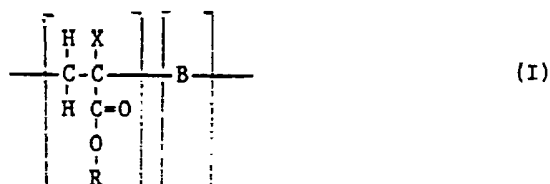
Patentdirektoratet
TAASTRUP

- (51) Int.Cl[®]: C 09 D 5/16
 (21) Patentansøgning nr: PA 1984 04406
 (22) Indleveringsdag: 1984-09-14
 (24) Løbedag: 1984-01-17
 (41) Alm. tilgængelig: 1984-09-14
 (45) Patentets meddelelse bkg. den: 1999-09-06
 (86) International ansøgning nr: PCT/US84/00068
 (85) Videreførelsesdag: 1984-01-17
 (30) Prioritet: 1983-01-17 US 458377
- (73) Patenthaver: Chugoku Marine Paints, Ltd., Kogin Bldg. 10F, 1-22 Kamiyacho 2-chome, Naka-Ku, Hiroshima, Japan
- (72) Opfinder: David B. Russell, , 10 Barnett Place, Piscataway, , New Jersey 08854, USA
 Melvin H. Gitlitz, 2 Vauxhall Court, Edison, New Jersey 08817, USA
 Howard H. Lelner, 315-C Jutland Drive, Cranbury, New Jersey 08512, USA
 Khuddus, Mo A., 2 Chestnut Court, Matawan, New Jersey 07747, USA
 Abe Berger, 11 Malvern Drive, Summit, New Jersey 07901, USA
- (74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Ostenfeld A/S, Vestergade 31, 1456 København K, Danmark

(54) Benævnelse: Antibegroningsmaling og fremgangsmåde til beskyttelse af en marin overflade

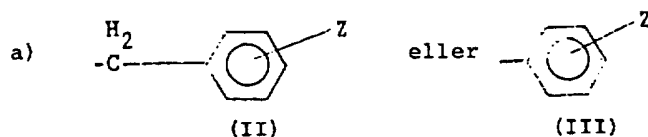
(56) Fremdragne publikationer:
 Chem. Abst., vol. 90, 1979, side 71, abstract nr. 139163
 Chem. Abs., vol. 90, 1979, side 71, abstract nr. 139163g

(57) Sammendrag:
 Ny polymerbinder til anvendelse af i en antibegroningsmaling, der indbefatter et giftstof. Den polymere binder er filmdannende, vanuopløselig, eroderbar i havvand og gengives ved formlen for gentagelsesstrukturenheden

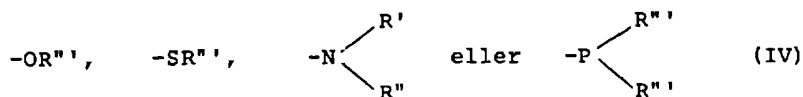


hvor i ifølge én udførelsesform X er H eller CH₃, R er en praktisk talt ikke-bioaktiv, alkyl-, aryl- eller arylalkyldel, og gentagelsesgrupperne B er resten af en ethylenisk umættet monomer. Polymeren har en hydrolysehastighed på mindst 5 x 10⁻⁴ milliækvivalenter pr. time. Den herved fremkomne malingsfilm har en erosionshastighed på mindst

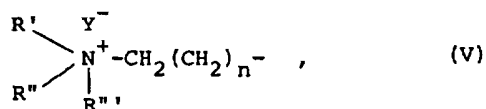
2 μ meter/måned. R kan vælges blandt grupper med følgende delstrukturer:



hvor Z er NO_2 , halogen eller CN, b) $\text{---(CH}_2)_n\text{Y}$, hvor n er et helt tal fra 1 til 4, og Y er valgt blandt grupper med delstrukturene



hvor R' er en primær, sekundær eller tertiær $\text{C}_1\text{---C}_4$ alkylgruppe, R'' er H eller R' , R''' alkyl eller aryl, c) R kan være $\text{---SiR}''$ eller $\text{---Si(OR}'')_3$, d) R kan være en halogenalkylgruppe med mindst én trihalogenmethylgruppe, hvor halogenet er Br, F, Cl, og alkylet indeholder mindst to carbonatomer, f.eks. trifluorethylacrylat, e) en kvaterniseret aminoalkylgruppe med formlen



hvor Y er Br, Cl eller I, R' , R'' og R''' er ens eller forskellige $\text{C}_1\text{---C}_{18}$ alkylgrupper, og f) R' kan have en struktur med formlen



hvor n er 1 eller 2, og R''' er en phenylgruppe eller en primær, sekundær eller tertiær $\text{C}_1\text{---C}_4$ alkylgruppe. Ifølge en anden udførelsesform er X halogen, CN eller NO_2 , og R er en primær, sekundær eller tertiær $\text{C}_1\text{---C}_8$ alkylgruppe.

Opfindelsen angår marine antibegroningsmalinger, som eroderer med forudbestemt hastighed, og hvori et polymert bindemiddel indbefatter molekyldele, der hydrolyseres med forudbestemt hastighed i nærværelse af havvand.

- 5 Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til beskyttelse af en marin overflade.

Overlegenheden hos antibegroningsmalinger på grundlag af organotin-acrylatpolymere i forhold til de gammeldags, konventionelle systemer af udvaskningstypen er allerede konstateret og anerkendt af de fleste større redere og fabrikanter af marinemaling. Sådanne malingssystemer frembyder overlegen antibegroningsbekæmpelse over langvarige tidsrum på grund af en konstant frigivelse af giftstof fra malingsfilmens overflade i kraft af hydrolyse af organotin-acrylatcopolymeren i havvand, der normalt er

10 svagt alkalisk.

15

I malingssystemer af denne art tjener organotin-acrylatcopolymeren som den filmdannende komponent (bindemidlet).

- 20 Copolymerens organotinandel tilvejebringer et angrebssted for hydrolyse af polymeren med havvand (der har et omtrentligt pH fra 8,0 til 8,3), ved hvilken fremgangsmåde polymeroverfladen langsomt omdannes til en vandopløselig eller vandkvældbar form, der kan eroderes bort ved
- 25 hjælp af havvand i bevægelse og blotlægger en frisk malingsoverflade.

Hertil kommer, at hydrolysen af organotinpolymeren frigør bis-tributyltinoxid, som er et effektivt giftstof over for marine begroningsorganismer.

- 30 I praksis inkorporeres dog sædvanligvis yderligere giftstoffer i antibegroningsmalingen. Disse hjælpegiftstoffer frigives under den gradvise hydrolyse og erosion af organotin-copolymerbæremidlet og tjener til at tilvejebringe yderligere beskyttelse mod begroning. En ekstra
- 35 fordel, som påberåbes for sådanne systemer, er de brændstofbesparelser, der hidrører fra en nedbringelse af over-

fladens ruhed som konsekvens af malingsfilmens udjævning med vand eller erosion. Sådanne systemer kan indrettes således, at de hydrolyserer og eroderer med enten høj eller lav hastighed, ved at man inkorporerer en hæmstof, 5 der karakteriseres ved at have lav opløselighed i havvand, nemlig således som nærmere beskrevet af Milne og Hails i US patentskrift nr. 4.021.392. Milne og Hails hævder også, at en kommerciel maling ikke kan sammensættes udelukkende ved at justere indholdet af organotinmonomer i organotin- 10 -copolymeren.

Den mekanisme, ved hjælp af hvilken organotincopolymerholdige antibegroningsmalinger fungerer, er beskrevet i Journal of Coating Technology, bind 53 nr. 678, side 46-52. Sådanne malinger er dog forholdsvis kostbare og be- 15 sidder uønskelige irriterende egenskaber på grund af den nødvendige tilstedeværelse af den hydrolyserbare tributyltinmolekyldel.

Disse malinger repræsenterer dog en afgørende forbedring i forhold til den konventionelle udvaskningstype af malinger, hvori giftstoffet cuprooxid er dispergeret 20 i et bindemiddel bestående af en blanding af en filmdannende uopløselig harpiks og en vandfølsom eller en i vand kun langsomt opløselig komponent såsom en gummi-naturharpiks. Et eksempel på et sådant malingspræparat med "oplø- 25 selig matrix" er anført nedenfor i tabel A.

30

35

Tabel A
Kobberoxid-antibegroningsmaling med opløselig matrix
 U.S. Navy recept 121/63

	<u>Ingrediens</u>	<u>Kg</u>	<u>Liter</u>
5	Cuprooxid	653	189
	Naturharpiks	97,5	91
	Vinylharpiks (VYHH) (a)	25	17,8
	Tricresylphosphat	23	44
	Xylen	52	61
10	MIBK	75	93,5
	Antibundfældningsmiddel	3	3,8

forhold 1:4 for harpiks/naturharpiks

(a) Union Carbide

15 Sådanne malingsystemer er dog ude af stand til at
 tilvejebringe en konstant frigivelse af giftstoffer, og i
 øvrigt eroderes de ikke under brugen, dvs. efter påførelse
 som film. Dette skyldes den selektive ekstraktion af den
 vandopløselige komponent og herfra hidrørende udvaskning
 20 af giftstof (cuprooxid) fra malingsfilmens indre. En matrix
 af den uopløselige vinylharpikskomponent bliver således til-
 bage, efter at den vandopløselige komponent er vasket bort
 fra filmen (gummi-naturharpiks). I øvrigt vil malingsfilmen
 efter sådan opbrugelse ikke længere tjene til at bekæmpe be-
 25 groning, selv om den endog måtte vise sig at indeholde op
 til 30-40% af sit oprindelige niveau af cuprooxid, hvilket
 skyldes, at der kræves gennemtrængning af vand for at kunne
 udvaske kobberet og føre det til overfladen, men dette fæ-
 nomen afskæres eller begrænses kraftigt gennem tilstedeværel-
 30 sen af matrixen af tilbageværende vinylharpiks. Opbrugte an-
 tibegroningssystemer af denne type tilvejebringer heller ik-
 ke noget velegnet grundlag til at foretage ny bemaling, ef-
 tersom de er i besiddelse af dårlige mekaniske egenskaber på
 grund af hulrummene i filmen, hvorfra udvaskningen er sket,
 35 og som fører til, at den ny malingsfilm vil hænge dårligt
 ved den gamle.

Forsøg inden for den kendte teknik på at inkorpore-
re giftstoffer i vandopløselige polymere og at anvende disse som antibegroningsmalinger er også slået fejl, da de ikke giver de ønskede resultater. Sådanne malinger kvælder i
5 havvand og kan ikke forventes at tilvejebringe gode mekaniske egenskaber og ensartet bekæmpelse af begroning, eftersom hele malingsfilmen svækkes ved langvarig nedsænkning i vand. Selv sådanne malingssammensætninger som beskrevet i GB patentskrift nr. 1.584.943 tilvejebringer ikke optimal bekæmpelse af begroning, fordi malingsbinderen består af en fysisk
10 blanding af vandopløselige og syntetiske vandopløselige, polymere bindemidler, hvori det syntetiske vandopløselige polymere bindemiddel anvendes i stedet for naturgummi-harpiksen i det allerede ovenfor beskrevne malingssystem. I malingssystemerne ifølge GB patentskrift nr. 1.584.943 kan den vandopløselige polymere komponent ekstraheres selektivt fra bindersystemet ved hjælp af havvand, hvilket fører til de samme problemer, som man støder på med de traditionelle vinyl/naturharpikssystemer. I øvrigt kan en vis andel af den
15 vandopløselige harpikskomponent ved malingsfilmens forlængede nedsænkning i vand bevirke, at filmen absorberer vand og kvælder gennem hele sin godstykkelse, hvilket giver en film med dårlige mekaniske egenskaber.

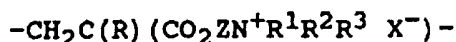
Simple acrylatestercopolymere foreslås som bæremidler for malinger, der gradvis udjævnes og fjernes med bevæget havvand, jfr. således US patentskrift nr. 4.407.997. Men for at sådanne malinger skal erodere på overfladen, må en overvejende andel af det anvendte pigment være et vandfølsomt metalholdigt pigment. Hertil kommer, at så-
25 danne overtræk skal indeholde fra 30 til 50 rumfangsprocent pigment, idet de højere niveauer endda foretrakkes. Stærkt uopløselige pigmenter forsinker dog malingsfilmens opløseliggørelse og skal holdes under visse specificerede niveauer. Det er således tydeligt, at pigmentindholdet dikteres af den forlangte opløseliggørelseshastighed.
35

Pigmentindholdets evne til at styre opløseliggørelsen hævdes at være forbedret ved brugen af en lavmolekylær polymer som malingsbindemiddel samt ved inkorporering af hydrolyserbare tributyltinacrylatgrupper i polymerkæden. Disse forhold stemmer overens med poly(methylacrylat)films vandfasthed, der således som beskrevet i Kirk-Othmer Encyclopedia of Polymer Science and Technology bind 1, side 246-328 (1964), idet sådanne film kun angribes ganske svagt af selv stærke vandige opløsninger af natriumhydroxid eller svovlsyre ved stuetemperatur. De i GB patentansøgning nr. 2.087.415A beskrevne malinger er således langt mindre afhængig af det polymere bindemiddels art end af de tilstedeværende høje niveauer af vandfølsomme pigmenter. Disse pigmenter kan udvaskes ved hjælp af havvand, og den herved fremkomne tomme matrixfilm, som nu er berøvet sit indhold af forstærkende pigmentpartikler, kan svækkes tilstrækkeligt til at vaskes plan og efterhånden fjernes ved hjælp af bevæget havvand. Denne metode til beskyttelse mod overfladebegroning ligner den metode, ved hjælp af hvilken man når frem til hvidtende eller selvrensende, meldugsbestandige udendørs husmalinger ved at inkorporere zinkoxid og hydrofilt anatase-titaniumdioxid i malinger på grundlag af acryliske eller polyvinylacetatharpikspolymere således som beskrevet i J. Paint Technology, bind 46, nr. 594 (juli 1974) side 33. Sådanne malinger må dog forventes at udvise dårlige mekaniske egenskaber i et sådant omfang, at de vil blive helt uegnede til undervandsformål i langvarige tidsrum.

Yderligere baggrund for den foreliggende opfindelse findes i EP A 069559, som beskriver, at selv om triorganotinforbindelser er effektive antibegroningsmidler, er de dog kostbare at anvende, og der forekommer visse omstændigheder, hvor frigivelsen af triorganotinioner fortrinsvis undgås eller nedbringes, medens man stadig opnår fordelene ved

udjævning af malingen efter påførelse som film, når denne ved brugen udsættes for en erosionsmekanisme. Denne europapatentansøgning beskriver anvendelsen af quinolyl-(eller substitueret quinolyl)-grupper i stedet for organotingrupper i acrylatcopolymere. Den således beskrevne idé repræsenterer dog kun udskiftningen af et kostbart giftstof med et andet, uden at der herved tilvejebringes foranstaltninger til at styre erosionshastigheden, som er uafhængig af giftstofkoncentrationen.

- 10 Fra Chemical Abstracts, Vol. 90, 1979, side 71, abstract 139163g, JP Kokai nr. 78.124.538 kendes antibegroningsmalinger indeholdende polymere med gentagelsesenheden



15

hvor $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{C}_{1-4}$ -alkyl; $\text{R}^3 = \text{C}_{1-18}$ -alkyl, alkenyl, aralkyl, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}^4$ ($\text{R}^4 = \text{C}_{1-18}$ -alkyl, alkalimetall); $\text{X}^- =$ anion; $\text{Z} = \text{C}_{2-4}$ -alkylen.

- 20 Som eksempel herpå nævnes enheder afledt af $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, dvs. dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA).

Sådanne antibegroningsmalinger har dog en relativt ringe erosionshastighed (hydrolysehastighed).

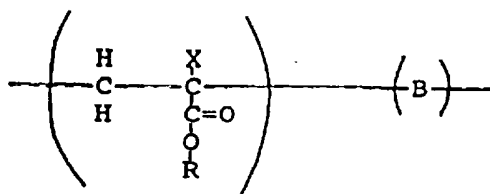
- 25 Med den foreliggende opfindelse overvindes problemerne ved den kendte teknik, nemlig ved hjælp af reguleret tilpasning af et optimalt malingsbindersystem og samtidig opnåelse af optimal erosionshastighed og optimal malings-sammensætning. Ifølge den foreliggende opfindelse tilvejebringes en maling, som fremstilles ud fra en binderpolymer
- 30 hidrørende fra copolymerisation af en eller flere copolymeriserbare, ethylenisk umættede monomere og en monomer med en funktionel gruppe, der frembringer en polymer, som er hydrolyserbar i havvand.

35

Opfindelsen angår således en antibegroningsmaling til beskyttelse af marine overflader, omfattende følgende kombination:

- a) et giftstof og
- 5 b) en filmdannende vanduopløselig, i havvand eroderbar, organotinfri polymer binder med gentagelsesenheder med formelen

10



- 15 hvori X betyder H eller CH₃, og B betyder en rest af en ethylenisk umættet monomer, hvilken antibegroningsmaling er ejendommelig ved, at R betyder en gruppe med formelen SiR'₃ eller Si(OR')₃, hvor R' betyder en alkyl- eller arylgruppe, hvorhos polymeren har
- 20 en hydrolysehastighed på mindst 5×10^{-4} milliækvivalenter pr. time, hvorved malingen har en erosionshastighed på mindst 2 µm pr. måned i havvand.

Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til beskyttelse af en marin overflade, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at den marine overflade overtrækkes med en

- 25 antibegroningsmaling ifølge opfindelsen.

I den ovenfor anførte formel betyder R' fortrinsvis en primær, sekundær eller tertiær C₁₋₆-alkylgruppe eller en phenylgruppe.

30

35

Polymeren ifølge den foreliggende opfindelse kan tjene fuldstændig som giftstofafgivelsessystem og er ikke afhængig af hydrolysen af en polymer indeholdende en organotinkomponent eller bioaktiv komponent. Et hvilket som helst effektivt antibegroningsmiddel kan således inkorporeres i malingen.

Der opnås overlegen bekæmpelse af begroning på skibsbunde ved anvendelsen af overtræk baseret på polymere, der hydrolyseres langsomt i havvand, og et uorganisk eller organisk giftstof, som frigøres langsomt, efterhånden som den organiske polymere binder hydrolyseres. Malingen fremstilles ud fra en bindemiddelpolymer, der fås ved copolymerisation af 1) mindst én acryl- eller methacrylester, som har en funktionel gruppe, som frembringer en polymer, der kan hydrolyseret i havvand, og 2) en eller flere copolymeriserbare, ethylenisk umættede monomer(e).

Det kan påvises, at konventionelle acrylatestere, f.eks. ethylacrylat, methylmethacrylat og butylacrylat ikke hydrolyseres med tilstrækkelig hastighed til at anvendes ved opnåelsen af en carboxylatholdig polymer, som er tilstrækkelig følsom over for erosion ved indvirkning fra havvand, til at frembringe en antibegroningsmaling.

Det er imidlertid muligt at modificere esteren således, at der frembringes en polymer med forøget hydrolytisk følsomhed. Dette kan gennemføres ved at tilvejebringe en funktionel gruppe, som hjælper til ved eller forøger angrebet fra hydroxylioner eller ved svækkelse af esterbindingen.

30

35

Den hydrolytisk aktive monomer har formen



hvor X og R har de ovenfor angivne betydninger.

Det bør bemærkes, at omtalen af monomeren ikke er be-
 10 regnet på at antyde, at polymeren skal syntetiseres ved co-
 polymerisation af en særskilt monomer med en comonomer.
 F.eks. kan polymeren fremstilles ved adduktion til en præ-
 formet acryl- eller methacrylsyrepolymer. Den herved frem-
 komne polymer vil indbefatte en gentagelsesgruppe gengivet
 15 ved strukturen



og gentagelsesgruppen vil svare til en monomer med formen



Malingspræparatet indbefatter det polymere bindemid-
 30 del, et opløsningsmiddel, et giftstof og kan indbefatte en
 vandfølsom pigmentkomponent, som kan være et giftstof, indif-

ferente pigmenter og fyldstoffer sammen med et hæmningsmiddel eller forsinkelsesmiddel. F.eks. indeholder beskrivelserne til US patent nr. 4.260.535, GB patent nr.

2.087.415A og US patent nr. 4.191.579 beskrivelser af sådanne typiske malingskomponenter, hvorom yderligere detaljer kan hentes i disse beskrivelser.

Antibegroningsstoffer indbefatter tributyltinfluorid, triphenyltinhydroxid, triphenyltinfluorid, tributyltinoxid, triphenyltinchlorid, Cu_2O , ZnO , dithiocarbamatderivater og cuprothiocyanat.

I malingspræparatet anvendes tilstrækkeligt opløsningsmiddel til at sætte systemet i stand til at påføres på den overflade, som skal beskyttes. Pigmentets volumenkoncentration (PVC) bør ligge i intervallet fra 10 til 50, men er fortrinsvis fra ca. 30 til 45.

Den øvre grænse for hydrolysen af den i malingen anvendte polymere har ingen kritisk betydning, fordi man selv med en overdrevent hurtig hydrolyserende polymer kan opnå ønsket erosionshastighed ved passende valg af forholdet mellem funktionel gruppe og polymer eller copolymer eller ved anvendelsen af et forsinkelsesmiddel eller hæmstof således som beskrevet i beskrivelserne til US patent nr. 4.021.392, 4.260.535 og GB patent nr. 1.589.246, hvori yderligere detaljer kan findes.

Malingens erosionshastighed afhænger af det totale bidrag fra den funktionelle gruppe, comonomeren og de øvrige komponenter såsom giftstof(fer), pigment(er), hæmstof(fer), fyldstoffer, indifferente stoffer eller andre ikke-flygtige komponenter i malingen.

Den funktionelle gruppe kan arbejde sammen med kendte stoffer eller midler til regulering af erosionshastighed eller anvendes i stedet for kendte midler til at regulere erosionshastigheden.

Mængden af det hydrolyserbare acrylat eller methacrylat i forhold til ikke-hydrolyserende, ethylenisk umættet comonomer udgør på molbasis beregnet på 100 dele af copolymeren fra 10 til 80 dele.

De ethylenisk umættede comonomere er velkendte inden for filmdannelsesteknikken og er f.eks. identificeret i beskrivelserne til GB patent nr. 2.087.415A på side 1, linie 56-59 og US patent nr. 4.021.392, spalte 4, linie 5 33-41, hvor yderligere detaljer kan ses.

Den overlegne regulering af erosionshastigheden bygges på kemisk tilpasning af polymeren, således at den svækkes selektivt på visse punkter hen langs polymerkæden, som bliver særlig udsat på maling/vand-grænsefladen. Disse svage led angribes langsomt med havvand, hvilket tillader 10 polymeren gradvis at blive opløselig i havvand eller kvældbar med havvand. Dette svækker den hydrolyserede polymerfilm på overfladen i et sådant omfang, at bevæget havvand er i stand til at bortvaske dette lag og således blotlægge en frisk overflade. I modsætning til systemerne ifølge 15 den kendte teknik er antibegroningsmalingen ifølge den foreliggende opfindelse forholdsvis uigennemtrængelig for havvand, indtil der har fundet hydrolyse af de udvendige mikrolag sted. Det hydrolyserede mikrolag fjernes dernæst sekvensvis i kraft af vandets "friktion", dvs. når det hermed malede skib bevæger sig gennem vandet. 20

En andel af monomerenhederne tilvejebringes med funktionelle grupper, der meddeler polymerkæden respektive 25 svækkelsessteder, dvs. angrebepunkter, som har tendens til hydrolyse i nærværelse af havvand. Forholdet mellem funktionaliserede monomere og ikke-funktionaliserede monomere reguleres således, at der tilvejebringes styring af erosionshastigheden. Til forskel fra systemet ifølge GB patentansøgning nr. 2.087.415A, der bygger på tilstedeværelsen af høje niveauer af vandfølsomme pigmenter for 30 at tilvejebringe erosion, reguleres systemet ifølge den foreliggende opfindelse ved hjælp af niveauerne og forholdet af funktionelle og indifferente monomere, som er anvendt til at fremstille polymeren.

35 Fremstillingen af den hydrolytisk aktive monomer illustreres i det følgende eksempel.

Fremstilling af tris(4-methyl-2-pentoxysilylacrylat

0,23 mol tris(4-methyl-2-pentoxysilanol, 0,23 mol triethylamin, 0,02 g methylhydroquinon som polymerisationsinhibitor og 82 cm³ toluen anbringes i en trehalset kolbe udstyret med omrører, tilsætningstragt, termometer og kondensator. En opløsning af 0,23 mol acryloylchlorid i 23 cm³ toluen tilsættes langsomt til reaktionsblandingen ved 3-5°C. Ved slutningen af tilsætningen tillades massen at omrøre i 1/2 time ved 5°C. Det faste triethylamin-hydrochlorid filtreres fra, og opløsningsmidlet destilleres under vakuum. Det tilbageværende rå produkt destillerer (kgp. 148-162°C/-3 mm Hg) hvilket giver 41 g produkt (renhed 80% bestemt ved GC).

Opløsningscopolymerisationen af den hydrolytisk aktive monomer anvendt ved den foreliggende opfindelse med en ethylenisk umættet monomer kan gennemføres på tilsvarende måde som den nedenfor beskrevne opløsningspolymerisation af dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) med en blanding af butyl- og methylmethacrylat til dannelselse af en 70 mol% dimethylaminoethylmethacrylatpolymer.

	<u>Ingrediens</u>	<u>Påfyldt (vægtdele)</u>
	DMAEMA	36,9
	Butylmethacrylat (BMA)	9,5
25	Methylmethacrylat (MMA)	3,35
	"Vazo" 64 ¹	0,25
	Naphtha ² med højt flammepunkt	50,0
		<u>100,00</u>

¹du Pont's azo-bis-isobutyronitril-polymerisationsinitiator

²Amsco Solvents - xylen kan anvendes i stedet.

Først fyldes alle ingredienserne på en firehalset glasreaktor indeholdende en omrører af rustfri stål, en kondensator, en nitrogentilførsel, et termometer med påspændt føle-styreorgan og en varmespiral af glas.

Under nitrogenatmosfære opvarmes i løbet af 1 time til 80°C, og temperaturen holdes herved i yderligere 6 timer, hvorefter der afkøles til under 30°C, og den fremkomne polymer udtages og pakkes.

- 5 Malingssammensætninger og deres fremstilling illustreres nedenfor.

Maling A sammensætning

	<u>Ingrediens</u>	<u>g/1500 ml maling</u>
10	xylén	322,4
	fumed silica	32,0
	methanol	5,8
	polymer ifølge opfindelsen (50% opløsning i xylén)	409,6
15	zinkoxid	679,2
	organisk pigment ¹	32,3
	methylisobutylketon	118,1

Maling B sammensætning

	<u>Ingrediens</u>	<u>g/1500 ml maling</u>
20	xylén	260,7
	fumed silica	29,7
	polymer ifølge opfindelsen (50% opløsning i xylén)	724,2
25	malingsstabilisator ²	30,0
	cuprooxid	1173,9
	dispergeringshjælpemiddel ³	3,0
	methylisobutylketon	31,5

30

- 1 A-2989 toluidintoner fra Ciba-Geigy, Ardsley, N.Y.
 2 Viscostab fra M&T Chemicals Inc., Rahway, N.J.
 3 "Zonyl" FSP fra du Pont Co., Wilmington, Delaware.

35

Fremstilling af maling A

- Fumed silica (siliciumoxid fældet i gasfase) dispergeres i xylen på et dispergeringsapparat med moderat hastighed (Cowles-type). Methanolet tilsættes under omrøring efterfulgt langsomt af halvdelen af polymeropløsningen. Derpå tilsættes alle pigmenterne med moderat omrøring, og den herved fremkomne pasta formales i en vandkølet mølle fyldt med stålhagl. Møllen vaskes med en blanding af ketonen og resten af polymeropløsningen, og vaskningerne tilsættes pastaen.
- 10 Hele malingen blandes og sendes gennem møllen én gang til. Malingen bør have en finhed efter formaling på 4-6 (ifølge Hegman's skala). Malingen kan indstilles til en slutviskositet på 1-1,5 PaS ved hjælp af opløsningsmidlet.

15 Fremstilling af maling B

- Fumed silica dispergeres i xylen på et dispergeringsapparat med moderat hastighed (Cowles-type). Halvdelen af polymeropløsningen og halvdelen af malingsstabilisatoren tilsættes langsomt efterfulgt af dispergeringshjælpemidlet og cuprooxidet. Den herved fremkomne pasta formales i en vandkølet haglmølle. Møllen vaskes med en blanding af ketonen og resten af polymeropløsningen og stabilisatoren, som herved kommer til at indgå i pastaen. Den grundigt gennemblandede maling sendes gennem haglmøllen endnu en gang, og dens
- 25 ønskede finhed kontrolleres og indstilles eventuelt til en formalingsgrad på 4-6 (ifølge Hegman's skala). Malingen indstilles til en slutviskositet på 1-1,5 PaS (Brookfield) ved hjælp af opløsningsmidlet.

- Giftstofafgivelsessystemet er i stand til at afgive eller levere giftstof med praktisk talt konstant hastighed over hele det ønskede tidsrum. I øvrigt er afgivelseshastigheden uafhængig af giftstoffets opløselighedsegenskaber, og som følge heraf kan man i dette system anvende en minimal mængde giftstof for derved at forhindre
- 35 forurening af det marine miljø som helhed. Det, at man undgår behovet for at skulle benytte en overdreven mængde giftstof, kan tilvejebringe væsentlige omkostningsbe-

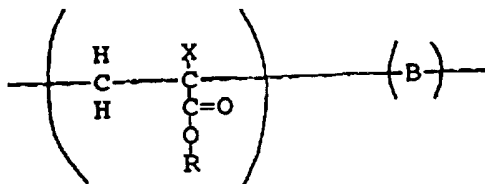
sparelser sammenlignet med et system, hvori der netop benyttes overskud af giftstof, fordi sidstnævnte udviser en uensartet afgivelseshastighed for giftstoffet og/eller udviser behov for at optimere systemets hydrolysegrad.

P A T E N T K R A V

1. Antibegroningsmaling til beskyttelse af marine overflader, omfattende følgende kombination:

- a) et giftstof og
 5 b) en filmdannende vandopløselig, i havvand eroderbar, organotinfri polymer binder med gentagelsesenheder med formelen

10



- 15 hvori X betyder H eller CH₃, og B betyder en rest af en ethylenisk umættet monomer, k e n d e t e g n e t ved, at R betyder en gruppe med formelen SiR'₃ eller Si(OR')₃, hvor R' betyder en alkyl- eller arylgruppe, hvorhos polymeren har en hydrolysehastighed på
 20 mindst 5 x 10⁻⁴ milliækvivalenter pr. time, hvorved malingen har en erosionshastighed på mindst 2 µm pr. måned i havvand.

2. Antibegroningsmaling ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at R' betyder en primær, sekundær eller tertiær C₁₋₆-alkylgruppe.

- 25 3. Antibegroningsmaling ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at R' betyder phenyl.

4. Fremgangsmåde til beskyttelse af en marin overflade, k e n d e t e g n e t ved, at den marine overflade overtrækkes med en antibegroningsmaling ifølge et af kravene

30 1-3.