



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **334126**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

C09D 183/04 (2006.01)

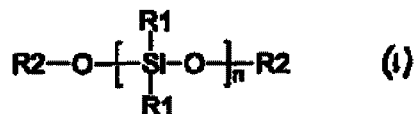
C09D 143/04 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20026169	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2001.06.14 PCT/EP2001/06754
(22)	Inng.dag	2002.12.20	(85)	Videreføringsdag	2002.12.20
(24)	Løpedag	2001.06.14	(30)	Prioritet	2000.06.23, EP, 00305345
(41)	Alm.tilgj	2002.12.20			
(45)	Meddelt	2013.12.16			
(73)	Innehaver	International Paint Ltd, 26th Floor, Portland House, Bressenden Place, GB-SW1E5GB LONDON, Storbritannia			
(72)	Oppfinner	Steve Alister Nixon, 50 Gainsborough Close, Beaumont Park, GB-NE259XB WHITLEY BAY, TYNE & WEAR, Storbritannia			
(74)	Fullmektig	Oslo Patentkontor AS, Postboks 7007 Majorstua, 0306 OSLO, Norge			

(54)	Benevnelse	Beleggblanding som herder ved omgivelsestemperatur, og anvendelse av denne			
(56)	Anførte publikasjoner	US 5663215 A JP 8060074 A			
(57)	Sammendrag				

Beleggblanding som er herdet ved omgivelsestemperatur omfattende et polysiloksan med formel (1), hvori hver R1 er valgt fra gruppen bestående av alkyl, aryl-, og alkoksy grupper med opp til seks karbonatomer, reaktive glysidoksygrupper, og Osi(OR₃)₃ grupper, hvori hver R₃ uavhengig har den samme betydning som R₁, hver R₂ er valgt fra gruppen bestående av hydrogen og alkyl- og arylgrupper med opp til seks karbonatomer, og hvori n er valgt slik at molekylvekten av polysiloksanene er i området fra 500 til omtrent 2.000, og alkoksysilyl-funksjonell akrylpolymer, og en herdekatalysator. Oppfinnelsen vedrører videre fremstilling av en alkoksysilyl-funksjonell akrylpolymer.



Den foreliggende oppfinnelse vedrører en beleggblanding som herder hurtig ved omgivelsestemperatur (berøringsstørr i løpet av mindre enn 2 timer ved 25°C) med et høyt faststoffinnhold (>70 vektprosent) og lavt VOC (innhold av flyktige organiske substanser <250 gram løsningsmiddel pr. liter av blandingen, g/l) som kan anvendes i bestandige beskyttende belegg.

Det har vært økende bekymring i de senere år om frigivelse av flyktige løsningsmidler til atmosfæren og det har vært et derav følgende behov for å redusere innholdet av det flyktige organiske løsningsmiddel i belegg-, forseglings- og klebblandinger. Dette har ikke vært lett for beleggblandinger som krever en forholdsvis lav viskositet på under 20 poise for påføring ved hjelp av de vanlige metoder ved hjelp av sprøyting, rull eller pensel, og spesielt ikke for beleggblandinger som må påføres og herde hurtig ved omgivelsestemperatur, for eksempel belegg for store strukturer som skip, broer, bygninger, industrianlegg og oljerigger.

Beleggblandinger trenger generelt å inneholde en polymer for å gi filmdannende egenskaper, men enhver polymer som anvendes må ha en tilstrekkelig molekylvekt til å gi den nødvendige lave viskositet, spesielt etter pigmenttilsetning som en maling. Slike lavviskositets polymerer krever ofte lange herdetider for å utvikle tilfredsstillende mekaniske egenskaper, særlig når de herdes ved lav temperatur.

WO 98/04594 omhandler en prosess for fremstilling av en herdbar polymerblanding ved polymerisasjon av en funksjonell olefin-umettet monomer i nærvær av et reaktivt fortynningsmiddel som er en flytende organisk forbindelse med viskositet mindre enn 2 Pa.s (20 poise) og som har minst en funksjonell gruppe som er hovedsakelig ikke-reaktiv med den funksjonelle olefin-umettede monomer og som er i stand til å reagere med et herdemiddel for å danne et polymernettverk. Den vesentlige mangel ved denne teknologi er at dette lav-viskøse beleggmaterialet resulterer i en lav hendelig film T_g og moderat bestandighet.

WO 96/16109 og WO 98/32792 omhandler en epoksy-polysiloksan beleggblanding som fremstilles ved å kombinere vann, et polysiloksan, et difunksjonelt aminosilan herdemiddel, eventuelt et organooksylan, og en ikke-aromatisk epoksy harpiks. Den maksimale mengde av løsningsmiddel som tilsettes til disse blandinger er omtrent 420 g/l. Blandingene er bestemt for anvendelse som beskyttende belegg for grunningsbehandlede eller galvaniserte substrater av stål, aluminium, betong og andre med en tørr filmtykkelse i området fra 25 μm til omtrent 2 mm. Mens disse behandlinger anvendes som bestandige toppstrøk er deres glans- og fargeretensjonsegenskaper når de eksponeres for naturlige eller akselererte testbe-

tingelser (UV-A, UV-B) ikke som forventet for polysiloksanbaserte blandinger. Dette påvirker sterkt utseendet av et belagt substrat.

US 4,446,259 omhandler en beleggblanding med en flytende bærer og et bindemiddel som er en blanding av en olefin-umettet polymer inneholdende gly-
 5 sidyl-grupper og et tverrbindbart polysiloksan som til silisiumatomene i sin hoved-
 kjede er tilknyttet alkyl-, fenyl- og hydroksylgrupper. Disse blandinger anvendes
 som beskyttende belegg som herder ved omgivelsestemperatur. Den vesentlige
 mangel ved disse blandinger er nærværet av en forholdsvis stor mengde av orga-
 nisk løsningsmiddel i blandingen.

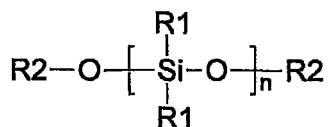
10 EP 0 822 240 omhandler en belegnings-harpiksblending omfattende en silika
 dispergert oligomeroppløsning av et organosilan, en akrylharpiks og en herde-
 katalysator. Beleggharpiksblendingene har gjennomsnittlig et faststoffinnhold i
 området 40-50 vektprosent. Følgelig har disse beleggblandinger en VOC godt over
 250 g/l.

15 Den foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en løsning på manglene assosiert
 med den ovennevnte tidligere kjente teknikk.

Den foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en beleggblanding som herder
 ved omgivelsestemperatur og som omfatter:

- et polysiloksan med formel

20



hvor

hver R1 er valgt fra gruppen bestående av alkyl-, aryl-, alkoksygrup-
 25 per med opp til seks karbonatomer, reaktive glysidoksygrupper, og OSi(OR₃)₃
 grupper, hvor hver R₃ uavhengig har den samme betydning som R₁, hver R₂ er
 valgt fra gruppen bestående av hydrogen og alkyl- og arylgrupper med opp til seks
 karbonatomer, og hvor n er valgt slik at den antallsmidlere molekylvekt av poly-
 siloksanene er i området fra 500 til 2.000, og

30 - en alkoksilyl-funksjonell akrylpolymer,
 - eventuelt vann som herdemiddel,

som er kjennetegnet ved at faststoffinnholdet i beleggblandingen er mer enn 70
 vekt%.

Den alkoksilyl-funksjonelle akrylpolymer kan oppnås ved polymerisasjon
 35 ved tilstedeværelse av polysiloksanet.

Oppfinnelsen vedrører også anvendelse av beleggblandingen ifølge oppfinnelsen som finishbelegg og/eller grunningsbelegg.

Det er foretrukket at R1 og R2 omfatter grupper med færre enn 6 karbonatomer for å lette hurtig hydrolyse av polysiloksanet, idet denne reaksjon drives av flyktigheten av alkoholanalog-produktet av hydrolysen. R1 og R2 grupper med mer enn seks karbonatomer vil ha tendens til å bremse eller forsinke tverrbindingen av polysiloksanet på grunn av den forholdsvis lave flyktighet av hver alkoholanalog. Preferanse er gitt til anvendelsen av alkoksysilylfunksjonelt polysiloksan. Metoksy-, etoksy- og silanol-funksjonelle polysiloksaner med antallsmidlere molekylvekter i området fra omtrent 500 til omtrent 2.000 er foretrukket for sammensetning av beleggblandinger ifølge den foreliggende oppfinnelse. Metoksy-, etoksy- og silanol-funksjonelle polysiloksaner med molekylvekter på mindre enn 400 ville frembringe en beleggblanding som ville være sprø og frembyr liten slagstyrke. Hvilket som helst flytende metoksy-, etoksy- og silanolfunksjonelt polysiloksan med en molekylvekt over 500 kan anvendes, selv om det anvendes polysiloksaner med en molekylvekt mindre enn 2.000, ettersom de muliggjør tilveiebringelse av blandinger som krever lite om overhodet noe ytterligere løsningsmidler for å oppnå påføringsviskositet, dvs. de kan anvendes uten å tilsette løsningsmiddel utover någjeldende krav til innhold av flyktig organisk substans (VOC). Små mengder med metoksy-, etoksy- og silanolfunksjonelle polysiloksaner med molekylvekter på under 400 (<10 masseprosent av belegget) kan tåles for å hjelpe til med å redusere viskositeten uten i skadelig grad å påvirke de fysiske egenskaper av de resulterende filmer. Generelt kan det anvendes et polysiloksan med høy molekylvekt uten å krenke VOC-kravene ved å blande det med et reaktivt eller ikke-reaktivt fortynningsmiddel. Normalt vil imidlertid dette påvirke filmegenskaper.

Egnede polysiloksaner som kan anvendes i blandingen ifølge den foreliggende oppfinnelse inkluderer: DC 3037 og DC 3075 (begge fra Dow Corning), eller SY 231 og SY 550 og MSE 100 (alle fra Wacker).

Den alkoksysilyl-funksjonelle akrylpolymer fremstilles ved kopolymerisering av minst tre forskjellige olefin-umettete monomerer hvorav minst en av monomere er en alkoksysilyl-funksjonell olefin-umettet monomer.

Eksempler på etylenumettete monomerer som kan kopolymeriseres med en slik alkoksysilyl-funksjonell olefin-umettet monomer er akrylestere som butyl(met)akrylat, metyl(met)akrylat, etyl(met)akrylat, propyl (met)akrylat, n-heksyl(met)akrylat, isopropyl(met)akrylat, butyl(met)akrylat, 2-etylheksyl metakrylat eller -akrylat, sykloheksyl(met)akrylat, 2,2,5-trimetylsykloheksyl (met)akrylat, isobornyl (met)akrylat, akrylnitril, metakrylnitril, trimetoksysilyl pro-

pyl(met)akrylat og vinylforbindelser som styren, vinylacetat eller vinylklorid, hvori betegnelsen (met)akrylat angir akrylat henholdsvis metakrylat.

Den alkoksysilyl-funksjonelle olefin-umettede monomer kan generelt være hvilken som helst av de ovennevnte olefin-umettede monomerer funksjonalisert med en eller flere alkoksysilylgrupper. Trimetoksysilylpropyl metakrylat er en av de foretrukne monomerer ved fremstillingen av den alkoksysilyl-funksjonelle akryl-polymeren.

For å fremstille en beleggblanding med en lav VOC kan den alkoksysilyl-funksjonelle akrylpolymer for eksempel fremstilles ved hjelp av fri radikal polymerisasjon eller ved hjelp av en hvilken som helst annen reaksjon i nærvær av et reaktivt fortynningsmiddel som er en organisk forbindelse med en viskositet mindre enn 2 Pa.s (20 poise) ved 25°C. Preferanse er gitt til anvendelsen av et reaktivt fortynningsmiddel med minst en funksjonell gruppe som er hovedsakelig ikke-reaktiv med de olefin-umettede monomerer og som er i stand til å reagere med et herdemiddel for å danne et polymernettverk. Det ble funnet at polysiloksaner med lav viskositet kan anvendes ved fremstillingen av den alkoksysilyl-funksjonelle akrylpolymer som er tilstede i beleggblandingen ifølge den foreliggende oppfinnelse.

I en høyt foretrukket utførelsesform er det reaktive fortynningsmiddel et polysiloksan og dette polysiloksan er det samme som det polysiloksan som er tilstede i beleggblandingen ifølge den foreliggende oppfinnelse.

Reaktive fortynningsmidler som kan anvendes ved fremstillingen av den alkoksysilyl-funksjonelle akrylpolymer inkluderer alkoksysilyl-funksjonelle polysiloksaner, som for eksempel DC 3037 og DC 3074 (begge fra Dow Corning), eller SY 231, SY 550 og MSE 100 (alle fra Wacker), monomere alkoksysilaner, som tetraetylortosilikat, tetrametoksypropyl silan og dimetoksydifenyilsilan, og organofunksjonelle monomerer alkoksysilaner, som for eksempel glysidoksy-propyl trimetoksysilan, glysidoksypropyl trietoksysilan, acetoacetoksypropyl trimetoksysilan og acetoacetoksypropyl trietoksysilan.

Alkoksygrupper knyttet til silisium kan herdes ved hjelp av fuktighet, slik at foretrukket bør fuktighet omhyggelig utelukkes under polymerisasjonen og etterfølgende lagring av polymeren.

Meget gode resultater oppnås når den alkoksysilyl-funksjonelle akrylpolymer oppnås ved polymerisering av en blanding omfattende trimetoksy-silylpropyl metakrylat, metylmetakrylat og butylakrylat i det polysiloksan som også er tilstede i beleggblandingen. Eventuelt omfatter blandingen ytterligere andre akrylmonomerer, for eksempel butyl metakrylat. Generelt kan det sies at gode resultater oppnås når blandingen omfatter 30 – 80 vektprosent polysiloksan, 2 – 25 vektprosent tri-

metoksysilylpropyl metakrylat, 1 – 40 vektprosent metyl metakrylat og 1 – 40 vektprosent butylakrylat. Bedre resultater oppnås når blandingen omfatter 40 – 70 vektprosent polysiloksan, 4 – 15 vektprosent trimetoksysilylpropyl metakrylat, 10 – 30 vektprosent metyl metakrylat, og 10 – 30 vektprosent butylakrylat, hvori anført
 5 vektprosent er beregnet basert på den totale mengde av alle komponenter til stede i blandingen før polymerisasjons-reaksjonen igangsettes.

Som angitt ovenfor er preferanse gitt til en fremgangsmåte for fremstillingen av den alkoksysilyl-funksjonelle akrylpolymer fra etylenumettet monomer ved addisjonspolymerisasjon i oppløsning. Polymerisasjonen gjennomføres foretrukket i
 10 vesentlig fravær av ikke-funksjonelle flyktige løsningsmidler, dvs. et løsningsmiddel som ikke vil reagere med herdemidlet for polymeren. Alternativt kan en mindre mengde, for eksempel opp til 10 til 20 vektprosent av polymerisasjons-reaksjonsblanding, av et ikke-funksjonelt flyktig løsningsmiddel som er blandbart med det reaktive fortynningsmiddel være tilstede. Noen eller alle monomerene kan for-
 15 håndsoppløses i det reaktive fortynningsmiddel, men foretrukket tilsettes monomeren, sammen med (a) en eller flere fri radikale initiatorer og et eventuelt anvendt kjedeoverføringsmiddel gradvis til fortynningsmidlet. For eksempel kan det reaktive fortynningsmiddel oppvarmes til en temperatur i området 50 – 200°C og monomeren, initiatoren og kjede-overføringsmiddel tilsettes i løpet av en periode
 20 på opp til 12 timer, foretrukket i løpet av 4 timer, mens temperaturen av oppløsningen opprettholdes under tilsetningen og i en ytterligere periode på 0,5 – 4 timer etter tilsetningen. En ytterligere porsjon av initiatoren kan tilsettes under denne ytterligere periode for å redusere innholdet av ureagert monomer. Det er imidlertid også mulig å redusere denne mengde ved å avdestillere den ikke-reagerte mono-
 25 mer fra reaksjonsblanding.

Fri radikal initiatoren kan for eksempel være et peroksid eller en peroksy-ester som for eksempel benzoyl peroksid, di-tert-butyl peroksid, tert-butyl peroksy-3,5,5-trimetylheksanoat, 2,5-bis(2-etylheksanoyl-peroksy)-2,5-dimetylheksan eller tert-butyl peroktoat eller en azoforbindelse som for eksempel azobisisobutyronitril
 30 eller azo-bis(2-metylbutyronitril).

Et kjedeoverføringsmiddel, for eksempel dodekantiol, butantiol, pentaerytritol tetra (merkaptopropionat), merkaptopropyl trimetoksysilan eller dibutyl fosfitt kan være tilstede under polymerisasjonen. Mengden av initiator og kjedeoverføringsmiddel hvis dette anvendes, styres foretrukket slik at den antallsmidlere mole-
 35 kylvekt M_n av den fremstilte polymer ikke er mer enn 20.000 og er foretrukket i området fra 600 til 5.000, mest foretrukket fra 1.000 til 3.000, for å opprettholde en brukbar viskositet. Det er imidlertid mulig å oppnå en brukbar blanding ved

bruk av en polymer med en molekylvekt over 20.000 selv om relativt store mengder monomere forbindelser og/eller løsningsmidler da må tilsettes for å oppnå påføringsviskositet. For eksempel er mengden av anvendt fri radikal initiator (regnet på vekten av monomerer) generelt minst 0,5% foretrukket 1 til 10%, når ikke noe kjedeoverføringsmiddel anvendes, eller en mengde på 0,5 til 5% initiator kan anvendes i forbindelse med 1 til 10% kjedeoverføringsmiddel.

I en foretrukket utførelsesform omfatter 100 vektdeler av beleggblendingen 50 til 70 vektdeler av en polymerblanding omfattende fra 45 til 75 vektprosent av polysiloksanet og fra 20 til 45 vektprosent av den alkoksysilyl-funksjonelle akryl-
 10 polymer. Optimale resultater finnes for en polymerblanding omfattende fra 50 til 70 vektprosent polysiloksan og fra 20 til 40 vektprosent av den alkoksysilyl-funksjonelle akrylpolymer. Anførte vektprosent er beregnet på basis av vekten av polymerblanding.

Beleggblendingen ifølge den foreliggende oppfinnelse inneholder eventuelt
 15 også en herdekatalysator. Herdekatalysatoren kan generelt være en hvilken som helst herdekatalysator som er aktiv ved tverrbinding av de alkoksysilyl-funksjonelle grupper som er tilstede i akrylpolymeren og/eller i det reaktive fortynningsmiddel under de tilsktede herdebetingelser. Eksempler på generelle klasser av katalysatorer som kan anvendes inkluderer basiske katalysatorer (aminer eller uorganiske
 20 baser), sure katalysatorer (organiske og uorganiske syrer, både Lewis-syrer og Brønsted-syrer), og blandinger derav.

Herdekatalysatoren kan for eksempel være aminofunksjonell. Foretrukket er herdemidlet et amin valgt fra de generelle klasser av alifatiske aminer, alifatiske aminaddukter, polyamidoaminer, sykloalifatiske aminer og sykloalifatiske aminad-
 25 dukter, aromatiske aminer, Mannich-baser og ketiminer, som hver fullstendig eller delvis kan være substituert med et aminosilan med den generelle formel $Y-Si(O-X)_3$, hvori Y er $H(HNR)_a$ og a er et helt tall fra en til seks, hver R er et difunksjonelt organisk radikal uavhengig valgt fra gruppen bestående av aryl-, alkyl-, dialkylaryl-, alkoksyalkyl- og sykloalkylradikaler, og R kan variere innenfor hvert Y-molekyl.
 30 Hver R kan være lik eller forskjellig og er begrenset til alkyl-, hydroksoalkyl- og alkoksoalkyl- og hydroksoalkoksoalkylgrupper inneholdende færre enn omtrent seks karbonatomer.

Foretrukne aminosilaner er for eksempel 3-aminoetyl trietoksysilan, 3-aminopropyl trietoksysilan, n-fenylaminopropyl trimetoksysilan, trimetoksysilyl-
 35 propyl dietylen triamin, 3-(3-aminofenoksy)propyl trimetoksysilan, aminoetyl aminometylphenyl trimetoksysilan, 2-aminoetyl 3-aminopropyl, tris 2-etylheksoksysilan, n-aminoheksyl aminopropyl trimetoksysilan, og trisamino-propyl trimetoksy etoksy-

silan eller blandinger derav. Herdemidlet kan imidlertid også inneholde et polyamin.

Det ble funnet at tilsetning av opp til 20 vektprosent aminosilaner til beleggblandingen ifølge den foreliggende oppfinnelse ikke bare forbedrer de fysiske egenskaper av det herdede belegg, som hardhet og glansretensjon, men forbedrer også adhesjonen av belegget til substratet.

Beleggblandingen ifølge den foreliggende oppfinnelse kan inneholde ytterligere forbindelser som virker som en katalysator for Si-O-Si-kondensasjonen. Generelt er beleggene i stand til å herde under omgivelsestemperatur- og fuktighetsbetingelser til et klebefritt belegg i løpet av 2 til 20 timer selv uten en slik katalysator, men en katalysator kan foretrekkes for å gi en hurtigere herding.

Et eksempel på en katalysator for Si-O-Si-kondensasjonen er en alkoksytitanforbindelse, for eksempel en titanchelatforbindelse som for eksempel et titan bis(acetylacetonat)diisopropoksid, et titan bis(acetonacetat)dialkoksidi, for eksempel titan bis(etylacetoacetat) diisopropoksid, eller et alkanolamin titanat, for eksempel titan bis(trietanolamin)diisopropoksid, eller en alkoksytitan-forbindelse som ikke er et chelat som for eksempel tetra(isopropyl)titanat eller tetrabutyl titanat. Slike titanforbindelser inneholdende alkosygrupper bundet til titan behøver ikke å virke som katalysatorer alene etter som titan alkoksidi-gruppen er hydrolyserbar og katalysatoren kan bli bundet til det herdede silan eller siloksan ved hjelp av Si-O-Ti-bindinger. Nærværet av slike titanenheter i det herdede produkt kan være fordelaktig ved at de gir enda høyere varmestabilitet. Titanforbindelsen kan for eksempel anvendes i en mengde av 0,1 til 5 vektprosent av bindemidlet. Tilsvarende alkoksidi-forbindelser av zirkonium eller aluminium er også nyttig som katalysatorer.

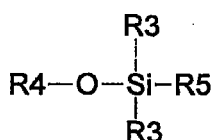
En alternativ katalysator er et nitrat av et polyvalent metallion som for eksempel kalsiumnitrat, magnesiumnitrat, aluminiumnitrat, sinknitrat, eller strontiumnitrat. Kalsiumnitrat er blitt foreslått som en katalysator for aminherdingen av epoksyharpikser, men det har aldri blitt foreslått for herding av silan- eller siloksanmaterialer. Overraskende er det funnet at kalsiumnitrat er en effektiv katalysator for herdingen ved Si-O-Si-kondensasjon av et silan eller siloksan inneholdende minst to alkosygrupper bundet til silisium med Si-O-C-bindinger, når blandingen også inkluderer et organisk amin. Kalsiumnitratet anvendes foretrukket i dets tetrahydratform, men andre hydratiserte former kan anvendes. Innholdet av kalsiumnitratkatalysatorer som trenges er generelt ikke mer enn 3 vektprosent av bindemidlet, for eksempel 0,05 til 3 vektprosent. Belegg herdet ved bruk av kalsiumnitrat katalysatorer er særlig resistente til gulning ved eksponering for sollys.

Et ytterligere eksempel på en egnet katalysator er en organo tinnforbindelse, for eksempel et dialkyltinn dikarboksyilat som for eksempel dibutyl tinn dilaurat eller dibutyltinn diacetat. En slik organotin katalysator kan for eksempel anvendes i mengde 0,05 til 3 vektprosent av bindemidlet i beleggblandingen.

5 Andre forbindelser effektive som katalysatorer i beleggblandingen ifølge oppfinnelsen er organiske salter, som karboksylater av vismut, for eksempel vismut tris(neodekanoat). Organiske salter og/eller chelater av andre metaller som for eksempel sink, aluminium, zirkonium, tinn, kalsium, kobolt eller strontium, for eksempel zirkoniumacetylacetonat, sinkacetat, sinkacetylacetonat, sinkoktoat, 10 stannooktoat, stannooksalat, kalsiumacetylacetonat, kalsiumacetat, kalsium 2-etylheksanoat, koboltnaftenat, kalsiumdodesylbenzensulfonat, eller aluminiumacetat kan også være effektive som katalysatorer.

Det ble funnet at i beleggblandingene som omfatter et glysidyl-funksjonelt monomert alkoksysilan som et reaktivt fortynningsmiddel, i tillegg til en eller flere 15 av de katalysatorer som er nevnt ovenfor, kan det også anvendes merkaptofunksjonelle katalysatorer. Videre kan det i beleggblandinger omfattende et acetafunksjonelt monomert alkoksysilan som et reaktivt fortynningsmiddel, i tillegg til en eller flere av de katalysatorer som er nevnt ovenfor, også anvendes (met)akrylat-funksjonelle katalysatorer.

20 Eventuelt omfatter beleggblandingen ifølge den foreliggende oppfinnelse et alkoksysilan med den generelle formel



25

hvor

R3 er valgt fra gruppen bestående av alkoksy-, alkyl- og sykloalkyl-grupper inneholdende opp til seks karbonatomer og arylgrupper inneholdende opp til 10 karbonatomer. R4 er uavhengig valgt fra gruppen bestående av alkyl-, hydroksyalkyl-, alkoksyalkyl- og hydroksyalkoksyalkylgrupper inneholdende opp til seks karbonatomer. R5 er uavhengig valgt fra gruppen bestående av alkyl-, alkoksy-, hydroksyalkyl-, alksoksyalkyl- og hydroksyalkosyalkylgrupper inneholdende opp til seks karbonatomer. Et eksempel på et alkoksysilan med lav molekylvekt ifølge den ovenstående formel og som kan anvendes i beleggblandingen er dimetoksydifenylsilan. 35

Beleggblandingene ifølge oppfinnelsen kan ytterligere omfatte en eller flere ytterligere bestanddeler. De kan for eksempel omfatte et eller flere pigmenter, for eksempel titan dioksid (hvitt pigment), fargede pigmenter som for eksempel gult eller rødt jernoksid eller et ftalocyanin pigment og/eller et eller flere forsterkende pigmenter som for eksempel jernoksid eller krystallinsk silika og/eller et eller flere antikorroderende pigmenter som metallisk sink, sink fosfat, wollastonitt eller et kromat, molybdat eller fosfonat og/eller et fyllstoffpigment som for eksempel barytter, talkum eller kalsiumkarbonat. Blandingen kan omfatte et fortykningsmiddel som for eksempel finpartiklet silika, bentonittleire, hydrogenert kastorolje, eller en polyamidvoks. Blandingen kan også omfatte et plastiseringsmiddel, pigmentdispergerende middel, stabiliseringsmiddel, flytforbedrende hjelpestoff og fortynningsløsningsmiddel.

Beleggblandingene ifølge oppfinnelsen herder generelt ved omgivelses-temperatur, for eksempel ved 5 til 30°C og er således egnet for påføring på store strukturer hvor varmeherding er vanskelig å gjennomføre. Beleggblandingene ifølge oppfinnelsen kan alternativt herdes ved forhøyede temperaturer, for eksempel ved fra 30 til 50°C og opp til 100 eller 130°C, for å påskynde herdingen. Hydrolysen av silisiumbundne alkoksygrupper avhenger av nærværet av fuktighet; i nesten alle klimater er atmosfærisk fuktighet tilstrekkelig men en kontrollert mengde fuktighet kan trenges tilsatt til beleggblandingen ved herding ved forhøyet temperatur eller ved herding i lokaliteter med meget lav fuktighet (ørken). Vannet er foretrukket emballert separat fra enhver forbindelse eller polymer inneholdende silisiumbundne alkoksygrupper.

Beleggblandingene ifølge oppfinnelsen kan generelt anvendes som finishbelegg og/eller grunningsbelegg. Beleggblandingen inneholdende en forholdsvis høy mengdeandel av polysiloksan har en høy glans som bibeholdes bemerkelsesverdige godt ved eksponering for forvittrings- og UV-eksponering. De er særlig egnet for belegging av substrater som er eksponert til været, for eksempel sollys, i lange perioder før fornyet belegging. De høyeste glansnivåer kan oppnås hvis beleggblandingen inkluderer et organisk løsningsmiddel (tynner) som xylen, selv om bruk av et løsningsmiddel ikke er generelt nødvendig i beleggblandingen ifølge oppfinnelsen, som kan være 100% faststoffbelegg med et meget lavt målt innhold av flyktige organisk substans (VOC). Beleggblandingen kan inneholde en alkohol, for eksempel etan eller butanol, foretrukket emballert sammen med den alkoksilylfunksjonelle komponent. Et finishbelegg ifølge oppfinnelsen kan påføres over forskjellige grunningsbelegg, for eksempel uorganiske sinksilikat- eller organisk sinkanriket silikatgrunninger og organiske, for eksempel epoksy harpiks, grunninger

inneholdende sinkmetall, korrosjonsinhiberende, metallflak- eller barrierepigmenter. Beleggblandingen ifølge oppfinnelsen har særlig god adhesjon til uorganiske sinksilikatbelegg uten behov for et mellomliggende heftbelegg eller skjermbelegg. En finish beleggblanding ifølge oppfinnelsen kan også påføres direkte over aluminium eller sink "metallsprøyte" belegg idet den i dette tilfellet virker som et forseglende såvel som et toppstrøk, eller over galvanisert stål, rustfritt stål, aluminium eller plastoverflater som for eksempel glassfiberforsterket polyester "gelcoat". Beleggblandingen kan for eksempel anvendes som et finishbelegg på bygninger, stålkonstruksjoner, automobiler, eller fly og andre kjøretøy og alminnelig industri-

maskineri og utstyr. Finishbelegget kan pigmenteres eller det kan være et klart (ikke-pigmentert) belegg, særlig på biler eller lystbåter. For slike anvendelser er bruk av UV-absorberende midler som for eksempel "Cytec" 1164 (fra Cytec) og hindrede amin lysstabilisatorer som for eksempel "Tinuvin" 292 (fra Ciba) ønskelig. Beleggblandingen kan påføres direkte på preparert karbonstål som en grun-

ning/finish.

Etter som blandingen av polysiloksan og den alkoksysilyl-funksjonelle akryl-polymer kan herdes ved fuktighet er det mulig at disse komponenter, i fravær av et eventuelt ytterligere middel som kunne initiere herdingsreaksjonen, emballes sammen som en såkalt enkomponentblanding. Spesiell oppmerksomhet bør utvises for at blandingen ikke kommer i kontakt med noen fuktighet før belegget påføres. Hvis imidlertid en herdekatalysator er til stede i beleggblandingen blir katalysatoren vanlig emballert separat fra den (pigmenterte) polymer. Komponentene blandes sammen kort tid før påføringen av belegget. Hurtigherdende lagringsstabile enkomponent systemer er mulig ved bruk av "dupleks" bokser hvor katalysatoren lagres separat fra malingen i en boks.

Beleggblandingen ifølge oppfinnelsen kan alternativt anvendes som et beskyttende grunningsbelegg, spesielt på ståloverflater, for eksempel broer, rørledninger, industrianlegg eller bygninger, olje- og gassinstallasjoner, eller fartøyer. For denne anvendelse blir den vanlig pigmentert med anti-korroderende pigmenter. Den kan for eksempel pigmenteres med sinkstøv; belegg ifølge oppfinnelsen har en lignende anti-korroderende evne som kjente sink silikat-belegg men er mindre utsatt for slamsprekking og kan lett overstrykes, særlig med en polysiloksan finish, for eksempel et finishbelegg ifølge den foreliggende oppfinnelse. Grunningsbeleggblandinger ifølge oppfinnelsen kan anvendes som vedlikeholds- og reparasjonsbelegg på mindre enn perfekte overflater som for eksempel aldret sandblåst stål eller brunflekkt stål (stål som er blitt sandblåst og har begynt å ruste i små flekker), håndpreparert forvitret stål og aldrede belegg.

Såvel som utmerket resistens til UV-forvitring har belegg produsert fra blandingene ifølge oppfinnelsen god fleksibilitet og adhesjon til de fleste overflater og har høyere varmemotstandsevne (opp til 150°C og vanlig opp til 200°C) enn de fleste organiske belegg.

- 5 Oppfinnelsen skal belyses med henvisning til de følgende eksempler. Disse skal illustrere oppfinnelsen og skal ikke oppfattes på noen måte som begrensende for oppfinnelsens ramme.

I eksemplene er mengdeangivelser anført som vektdeler.

10 Eksempler

Eksempel 1

	<u>Sammensetning</u>	<u>Vektdeler</u>
15	Butylacetat	40,0
	"Silres" SY231	100,0
	Trimetoksysilyl propylmetakrylat	36,7
	Butylakrylat	94,6
	Metyl metakrylat	59,1
20	t.butyl peretylheksanoat	9,6
	"Silres" SY231	60,0

- "Silres" SY231 (100,0 g) og butyl acetat (40,0 g) innføres i en beholder utstyrt med en kondensator, en N₂-spyler, et røreverk, et termometer og en tilførselsåpning. Reagensene oppvarmes til 150°C under en N₂-atmosfære. Monomere-
 25 rene og initiator (oppløst i "Silres" SY231) innføres separat til den oppvarmede reaktor i løpet av 2 timer og holdes ved 150°C i en ytterligere time. En initiator støtdose på 1 g tilsettes og blandingen holdes ved 150°C i ytterligere en time. Den resulterende polymer har en viskositet på 11,1 poise (konus og plateviskositeter
 30 ved 25°C) med et ikke-flyktig innhold på 86,1%.

Eksempel 2

- Polymeren beskrevet i eksempel 1 ble anvendt for å fremstille den følgende
 35 beleggblending:

	<u>Sammensetning</u>	<u>Vektdeler</u>
	Polymer (eksempel 1)	165,0
	Titan dioksid	75,0

	Trietylortoformiat	0,8
	"Benton" SD3	1,2
	Dibutyltin dilaurat	3,0
	"Solsperse" 24000	1,5
5	"Tinuvin" 292	0,8

Polymeren, "Solsperse" 24000, "Bentone" og "Tinuvin" 292 ble blandet sammen under høy skjærkraftutøvelse. Titan dioksid ble tilsatt sakte under omrøring og dispergert under høy skjærkraftutøvelse inntil pigmentet hadde en partikkelstørrelse på mindre enn 10 μ (som målt ved hjelp av en Hegman måler). Malingen fikk avkjøle seg og trietyl ortoformiatet og dibutyl tinn dilaurat ble tilsatt under omrøring. Den resulterende blanding tørket i løpet av mindre enn 6 timer ved omgivelsestemperatur.

Denne maling hadde utmerket bestandighet med en glansretensjon på omtrent 90% etter 1500 MJ "EMMAQUA" eksponering, som er ekvivalent til 5 års eksponering for Florida værforhold.

Eksemplene 3-11

Eksempel nummer	Metyl metakrylat	Butyl akrylat	Trimetoksy-silyl metakrylat	"Silres" SY 231	"Triganox" 21S
3	17,2	27,2	15	39,6	1
4	10	40	5	43	2
5	10	24	15	50	1
6	25	39	5	30	1
7	22	40	15	30	3
8	11	40	15	31	3
9	25	27	15	30	3
10	25	27	5	40	3
11	17	15	15	50	3

20

Polymerene med sammensetninger som beskrevet i det foregående, ble fremstilt som beskrevet i eksempel 1. Viskositetene og innhold av ikke-flyktige bestanddeler i polymerene er oppført i tabellen herunder.

25

Eksempel nummer	Viskositet (poise)	Ikke-flyktig innhold (g/l)
3	11,5	88,58
4	15,0	88,98
5	12,7	88,62
6	65,5	89,20
7	42,5	88,93
8	15,9	89,02
9	57,0	87,87
10	34,4	88,40
11	5,7	86,86

Eksemplene 12-20

5 Polymerene fremstilt i eksemplene 3-11 ble anvendt for å fremstille en serie av beleggblandinger under utnyttelse av sammensetningen beskrevet herunder.

Sammensetning	Vektdeler
Polymer (eksempel 3-11)	220,0
Titan dioksid	100,0
Trietylortoformiat	1,0
Aminopropyltrietoksysilan	16,0
Xylen	32,0

10 Tørkehastigheten (som bestemt ved hjelp av BK "Track Recorder" ved laboratorie-omgivelsestemperatur og relativ fuktighet) og malingviskositet (konus og plateviskosimeter ved 250°C) er oppført i tabellen herunder.

Eksempel nummer	Viskositet (poise)	Tørketid (timer)
12	0,7	4:45
13	1,0	4:45
14	1,0	1:45
15	2,1	13:00
16	1,5	7:00
17	0,9	2:00
18	1,9	1:45
19	1,1	5:00
20	0,5	2:45

Eksemplene 21-31

Eks.nr.	Metyl metakrylat	Butyl akrylat	Trimetoksy- silyl meta- krylat	"Silres" SY231	Di-t-butyl peroksid
21	272,5	30,0	117,5	80,0	11,4
22	300,0	37,5	50,0	112,5	10,0
23	250,0	50,0	100,0	100,0	12,5
24	222,5	30,0	155,0	92,5	13,9
25	300,0	37,5	50,0	112,5	10,0
26	300,0	25,0	125,0	50,0	10,0
27	300,0	50,0	100,0	50,0	10,0
28	300,0	25,0	87,5	87,5	10,0
29	222,5	30,0	92,5	155,0	13,9
30	300,0	50,0	100,0	50,0	10,0
31	200,00	25,00	200,0	75,0	15,0

- Et xylen DC3074 (100 g) ble innført i en beholder utstyrt med kondensator,
 5 N₂ spyling, røreverk, termometer og tilsetningsåpning. DC3074 xylenet ble opp-
 varmet til 140°C under en N₂ atmosfære. Monomerene og initiatoren ble tilført
 som en enkelt tilførsel til den oppvarmede reaktoren i løpet av to timer og holdt
 ved 140°C i ytterligere en time. En initiator støtdose på 0,3 g ble tilsatt og behol-
 deren ble holdt ved 140°C i en ytterligere time. De fysiske egenskaper av polymer-
 10 ene er oppført i tabellen herunder.

Eksempel nummer	Viskositet (poise)	Ikke-flyktig innhold (g/l)
21	5,2	81,88
22	8,4	82,17
23	10,4	82,34
24	12,2	82,61
25	8,0	81,93
26	2,3	82,08
27	2,4	81,51
28	4,2	81,90
29	47,8	81,84
30	2,3	82,07
31	9,5	82,24

Eksemplene 32-42

- 5 Polymerene beskrevet i eksemplene 21-31 ble anvendt for å fremstille en serie av beleggblandinger ved anvendelse av sammensetningen beskrevet i det følgende.

Sammensetning	Vektdeler
Polymer (eksempel 21-31)	180,0
Titan dioksid	80,0
Aminopropyltrietoksysilan	10,0
Xylen	10,0

- 10 Tørketiden (som bestemt ved hjelp av en BK "Track Recorder" ved laboratorie-omgivelsestemperatur og relativ fuktighet), viskositeter av malingen (konus og plateviskosimeter ved 25°C) og innhold av ikke-flyktig substans (massetap etter 7 dagers herding ved laboratorie-omgivelsestemperatur) er oppført i tabellen herunder.

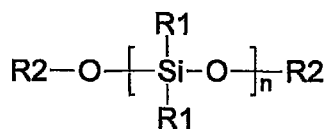
15

Eksempel nummer	Tørketid (timer)	Viskositet (poise)	Ikke-flyktig substansinnhold (g/l)
32	3:00	4,79	219,6
33	1:50	8,15	203,5
34	1:15	11,12	203,1
35	3:00	8,75	201,3
36	2:00	3,68	213,9
37	6:00	1,43	232,9
38	2:15	1,47	241,2
39	4:30	1,97	171,9
40	2:15	16,9	216,5
41	2:15	2,48	231,5
42	1:15	27,98	220,5

P A T E N T K R A V

1. Beleggblanding som herder ved omgivelsestemperatur og som omfatter
- et polysiloksan med formel

5



hvor

- hvor R1 er valgt fra gruppen bestående av alkyl-, aryl-, og alkoksygrupper med opp til seks karbonatomer, reaktive glysidoksygrupper, og OSi(OR₃)₃ grupper, hvor R3 uavhengig har den samme betydning som R1, hvor R2 er valgt fra gruppen bestående av hydrogen og alkyl- og arylgrupper med opp til seks karbonatomer, og hvor n er valgt slik at den antallsmidlere molekylvekten av polysiloksane er i området fra 500 til 2.000, og

- 15
- en alkoksilyl-funksjonell akrylpolymer,
 - eventuelt vann som herdemiddel,

karakterisert ved at faststoffinnholdet i beleggblandingen er mer enn 70 vekt%.

- 20 2. Beleggblanding som herder ved omgivelsestemperatur ifølge krav 1, hvor den alkoksilyl-funksjonelle akrylpolymer oppnås ved polymerisasjon ved tilstedeværelse av polysiloksanet.

3. Beleggblanding som herder ved omgivelsestemperatur ifølge krav 1 eller
- 25 krav 2, videre omfattende en aminofunksjonell forbindelse, karakterisert ved at den aminofunksjonelle forbindelse er et aminosilan med generell formel Y-Si-(O-X)₃, hvor Y er H(HNR)_a og a er et helt tall fra en til seks, hvor R er et difunksjonelt organisk radikal uavhengig valgt fra gruppen bestående av aryl-, alkyl-, dialkylaryl-, alkoksialkyl- og sykloalkylradikaler, og R kan
- 30 variere innenfor hvert Y-molekyl, hvor X kan være lik eller forskjellig og er begrenset til alkyl-, hydroksialkyl- og alkoksialkyl- og hydroksialkoksialkylgrupper inneholdende færre enn seks karbonatomer.

4. Beleggblanding som herder ved omgivelsestemperatur ifølge krav 1 til 3,
- 35 karakterisert ved at den alkoksilyl-funksjonelle akrylpolymer er fremstilt fra en blanding av minst tre forskjellige olefin-umettede monomerer og at

blandingen er omsatt i nærvær av et polysiloksan, hvorved i det minste én av monomerene er en alkoksysilyl-funksjonell olefin-umettet monomer.

5. Beleggblanding som herder ved omgivelsestemperatur ifølge krav 4,
5 k a r a k t e r i s e r t v e d at blandingen av olefin-umettede monomerer omfatter trimetoksysilylpropyl metakrylat, metylmetakrylat og butylakrylat.

6. Anvendelse av beleggblandingen ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 5
10 som finishbelegg og/eller grunningsbelegg.

7. Anvendelse ifølge krav 6, for finishbelegging av bygninger, stålkonstruksjoner, biler, fly eller andre kjøretøy eller alminnelig industrimaskiner eller utstyr.