

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 164511 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0033/83

(51) Int.Cl.5

C 09 D 5/14

(22) Indleveringsdag: 06 jan 1983

(41) Alm. tilgængelig: 08 jul 1983

(44) Fremlagt: 06 jul 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 07 jan 1982 JP 1509/82

(71) Ansøger: *NIPPON PAINT CO. LTD.; 1-2, Oyodokita 2-chome; Oyodo-ku; Osaka, JP

(72) Opfinder: Junji *Yokoi; JP, Naoki *Yamamori; JP, Motoyoshi *Yoshikawa; JP

(74) Fuldmægtig: Dansk Patent Kontor A/S

(54) Acrylharpiksholdig antibegroningsmaling

(56) Fremdragne publikationer

GB ans.nr. 2018260, 2068975, 2003162
SE freml.skrift nr. 370082

(57) Sammendrag:

33-83

Harpiksmaterialer indeholdende acrylharpikser, der som polymerenheder indeholder 20-55 vægtprocent triorganotin- α , β -umættet carboxylat, 0,1-25 vægtprocent hydroxylgruppelholdig (meth)acrylat og andre polymeriserbare umættede monomere, anvendes som harpiksbærematerialer i antibegroningsmalinger, som gradvis hydrolyseres i havvand under dannelse af et glat overfladeovertræk og frigørelse af et antibegroningsmiddel.

Antibegroningsmalingerne har en god og langvarig antibegroningsvirkning.

DK 164511 B

Den foreliggende opfindelse angår en antibegroningsmaling indeholdende som bindemiddel en acrylharpiks, der som polymerdannende enheder indeholder

- A) triorganotin- α,β -umættet carboxylat,
- 5 B) hydroxylholdigt (meth)acrylat valgt blandt 2-hydroxyethylmethacrylat, 2-hydroxyethylacrylat, hydroxypropylacrylat og hydroxypropylmethacrylat, og
- C) andre polymeriserbare umættede monomerer

- 10 Marine antibegroningsmalinger indeholdende organiske eller uorganiske biocider blandet med harpiksholdige bindematerialer, såsom vinylchloridharpiks, alkydharpiks eller lignende, har været anvendt i vid udstrækning. Da antibegroningsvirkningen imidlertid i alle tilfælde er afhængig af, at en biocidmængde
- 15 opløses fra overtrækkets overflade, og da opløsningshastigheden for biocidet principielt er baseret på et diffusionsfænomen som følge af en koncentrationsgradient af biocidet i overtrækket, er det ikke muligt at opnå en stabil og langvarig antibegroningsvirkning. Når biocidet eller biociderne er opløst
- 20 fra overfladeovertrækket, sidder endvidere den vandopløselige harpikskomponents skeletstruktur tilbage, og dette fremkalder forskellige problemer, såsom friktionsmodstand mellem skibsbunden og vandet, nedsat hastighed, forøget brændstofforbrug og lignende. Der kendes endvidere antibegroningsmalinger, som
- 25 indeholder et antibegroningsmiddel og et hydrolyserbart harpiksbæremateriale, og ved påføring af disse antibegroningsmalinger opnås et relativt sejt overtræk, hvis harpikskomponent under sejlads gradvis hydrolyseres og opløses i havvand. En meget fordelagtig hydrolyserbar harpiks til dette formål ville
- 30 være en acrylharpiks, der som komponent indeholder et triorgano- α,β -umættet carboxylat. Årsagen hertil er, at den højmolekylære organiske tinpolymer kan hydrolyseres i det svagt basiske havvand under frigørelse af triorganotindelen derfra under dannelse af en harpiks med hydrofile carboxylgrupper.
- 35 For at tilvejebringe et stabilt og sejt overtræk skal harpiksen i overtrækket fortrinsvis være højmolekylær og indeholde fær-

rest mulige hydrofile grupper, hvorimod indholdet af hydrofile grupper skal ligge over en defineret størrelse for at opnå en tilstrækkelig opløsning af harpiksen i vand. For at afstemme disse to modstridende krav er der blevet fremstillet polymere af triorganotin- α,β -umættet carboxylat og acrylvinylmonomer under anvendelse af en relativt høj koncentration af førstnævnte og under anvendelse af en acrylvinylmonomer indeholdende færrest mulige hydrofile grupper. Der kendes således forskellige polymere af acrylestere, styren og lignende indeholdende 55-65 vægt-% triorganotin- α,β -umættet monocarboxylat. De acrylvinylmonomere, som faktisk er polymeriseret med de organiske tinmonomere, omfatter ikke acrylvinylmonomere med hydrofile grupper som acrylsyre. Der er imidlertid kun anvendt en mindre mængde polymeriserbare monomere ud fra den betragtning, at tilstedeværelsen af sådanne polymeriserbare monomere var uønsket, og selv i sådanne tilfælde har man ment, at mængden af triorganotin- α,β -umættet carboxylat skal være så stor som mulig, dvs. i tilfælde af monocarboxylat mindst 55 vægt-%, for at opnå en passende vandopløselighed for den hydrolyserede harpiks. Denne type acrylharpiks indeholdende triorganotin- α,β -umættet carboxylat i høj koncentration er faktisk ret anvendelig til det tilsigtede formål, da den gradvis hydrolyseres og opløses i havvand under frigørelse af et antibegroningsmiddel i form af en tinforbindelse. Af sundhedsmæssige årsager er det imidlertid naturligvis ønskeligt at formindske mængderne af de frigjorte tinforbindelser fra hydrolysen i så stor udstrækning som muligt. Triorganotinforbindelser er kostbare, og en nedsættelse af indholdet af denne bestanddel er derfor velkommen også fra et økonomisk synspunkt. I tilfælde af antibegroningsmalinger indeholdende et hydrolyserbart harpiksbæremateriale vil overtrukket gradvis nedbrydes og opløses i havvand, og den ønskede antibegroningsvirkning vil derfor kunne opnås, uden at man anvender det frigjorte stof alene, ved inkludering eller tilblanding af andre kendte biocider.

35

Fra GB offentliggørelsesskrift nr. 2.018.260 kendes antibegro-

ningsmalinger baseret på en organotinholdig polymer, som er et reaktionsprodukt af en alkydharpiks med et højt syretal og en organotinforbindelse, såsom et trialkyl- eller triphenyltinhalogenid, -hydroxid eller -oxid. Sådanne organotinholdige polymerer har imidlertid de ovenfor omfattede ulemper.

På denne baggrund er der ved den foreliggende opfindelse blevet forsøgt at tilvejebringe antibegroningsmalinger indeholdende som bindemiddel en filmdannende acrylharpiks, der som en væsentlig bestanddel indeholder et triorganotin- α,β -umættet carboxylat, hvor indholdet af tincarboxylatet er så lavt som muligt og i hvert fald mindre end 55 vægt-%, og som har fremragende filmdannende egenskaber og samme "polerende" eller "glattende" virkning, som det er tilfældet med de kendte antibegroningsmalinger af denne type.

Det er formålet med opfindelsen at tilvejebringe en antibegroningsmaling indeholdende en acrylharpiks, som indeholder en mindre mængde tincarboxylatforbindelse, og som gradvis kan hydrolyseres under svagt basiske betingelser som i havvand. Det er tillige formålet med opfindelsen at tilvejebringe en antibegroningsmaling indeholdende en acrylharpiks, hvormed der opnås et sejt overtræk, som gradvis hydrolyseres og opløses i havvand, hvilket i takt med hydrolysen fremkalder et glat overfladeovertræk og resulterer i en udmærket antibegroningsvirkning.

Dette opnås med antibegroningsmalingen ifølge opfindelsen, som er ejendommelig ved, at polymeren indeholder 35-50 vægt-% enheder A) og 0,5-20 vægt-% enheder B).

Fra SE fremlæggeskrift nr. 370.082 kendes endvidere en maling til skibsbunde baseret på en vandopløselig, hydrofil acrylharpiks, som kvælder i vand med mindst 20%. I modsætning hertil sker der en hydrolyse og nedbrydning af acrylharpiksen, der anvendes som bindemiddel i antibegroningsmalingen ifølge

opfindelsen.

Fra GB offentliggørelsesskrift nr. 2.068.975 kendes desuden antibegroningsmalinger indeholdende organotinpolymerer med grupper med formlen $-O-CO-R^1CO-OSnR_3$. I modsætning hertil indeholder acrylharpiksen anvendt i antibegroningsmalingen ifølge opfindelsen grupper med formlen $-CO-O-SnR_3$ på det tilsvarende sted i molekylet. Denne væsentlige strukturforskel bevirker, at antibegroningsmalingen ifølge opfindelsen har optimale nedbrydningsforhold i havvand under betingelser for sejlads, hvilket forklares nærmere i det følgende.

Acrylharpiksen kan fremstilles ved direkte eller indirekte polymerisationsteknik.

15

Ved førstnævnte fremgangsmåde polymeriseres de anførte mængder af monomerbestanddelene direkte på sædvanlig måde i et indifferent organisk opløsningsmiddel ved forhøjet temperatur i nærværelse af en initiator, såsom peroxid, azobisisobutyronitril eller lignende. Som triorganotin- α,β -umættet monocarboxylat kan eksempelvis anvendes trialkyltin- eller triphenyltin-acrylat, -methacrylat, -crotonat og lignende, og som det hydroxylgruppelholdige (meth)acrylat kan anvendes 2-hydroxyethylacrylat, 2-hydroxyethylmethacrylat, hydroxypropylmethacrylat og hydroxypropylacrylat. Den tredje monomerkomponent kan være en vilkårlig polymeriserbar umættet forbindelse, f.eks. methylacrylat, ethylacrylat, isopropylacrylat, n-butylacrylat, 2-ethylhexylacrylat, methylmethacrylat, ethylmethacrylat, isopropylmethacrylat, n-butylmethacrylat, isobutylmethacrylat, n-hexylmethacrylat, acrylamid, styren, vinyltoluen, acrylonitril og lignende. Polymeren kan også fremstilles ved den indirekte tottrinsfremgangsmåde. Dvs. at de givne mængder α,β -umættet monocarboxylsyre, f.eks. acrylsyre, methacrylsyre, crotonsyre og lignende, først omsættes med de givne mængder hydroxylgruppelholdigt (meth)acrylat, f.eks. et af de ovenfor anførte, til dannelse af en polymer med fri carboxylgrupper

og fri hydroxylgrupper. Denne polymer copolymeriseres med en reaktiv triorganotinforbindelse, f.eks. triphenyltinhydroxid, -halogenid eller -oxid eller de tilsvarende trialkyltinforbindelser. De nærmere enkeltheder ved disse omsætninger er vel-
5 kendte, hvorfor yderligere omtale ikke er nødvendig.

Ved fremstillingen af acrylharpiksen, som indeholder triorganotin- α,β -umættet dicarboxylat, hydroxylgruppeholdigt (meth)acrylat og anden polymeriserbar umættet monomer, kan den så-
10 kaldte direkte, ettrinsfremgangsmåde være temmelig uanvendelig, da det ved denne er vanskeligt effektivt at inkorporere organotincarboxylatkomponenten i polymerkæden, og den anden indirekte fremgangsmåde foretrækkes derfor. Det betyder, at der i et første trin fremstilles en polymer indeholdende såvel
15 carboxylgrupper som hydroxylgrupper ved anvendelse af en α,β -umættet dicarboxylsyre, såsom itaconsyre, maleinsyre, fumarsyre og lignende, og et hydroxylgruppeholdigt (meth)acrylat, hvorpå dette omsættes med en reaktiv triorganotinforbindelse til dannelse af den ønskede polymer. I begge tilfælde kan der
20 anvendes et eller flere end to af de anførte eksempler på den pågældende monomer, og den tredje komponent bestående af polymeriserbar umættet monomer kan vælges hensigtsmæssigt under passende hensyntagen til filmegenskaberne, f.eks. sejhed og lignende.

25

Som tidligere nævnt antog man ved de kendte acrylharpiksbindemidler, der som en væsentlig bestanddel indeholder et triorganotin- α,β -umættet monocarboxylat, at det af hensyn til effektiv hydrolyse og opløsning af det dannede overtræk var
30 essentielt, at indholdet af tincarboxylat i harpiksen skulle udgøre mere end 55 vægt-%.

Det har imidlertid nu vist sig, at ved anvendelse af en særlig bestanddel, dvs. et hydroxylgruppeholdigt (meth)acrylat, som
35 en væsentlig bestanddel i acrylpolymeren, kan der, selv om vægtmængden af organotinforbindelsen formindskes væsentligt,

- opnås harpikser med egenskaber, som i høj grad svarer til egenskaberne af de kendte organotinholdige acrylharpikser. I de mest almindeligt anvendte organotinholdige acrylharpikser til antibegroningsmalinger ligger gennemsnitsmolekylvægten for harpiksen sædvanligvis i området fra ca. 3000 til ca. 50000, fortrinsvis fra 6000 til 20000, og efter påføring og tørring vil det dannede overtræk formindskes med ca. 20-80 μ pr. år.
- 10 Ved indførelse af hydroxylgrupper i acrylharpiksen bliver harpikserne vandopløselige ved reaktion mellem hydroxylgrupperne og carboxylgrupperne, som dannes ved hydrolyse af organotinesterdelen af harpiksen. Imidlertid må mængden af hydroxylgrupper ikke blive for stor, da dette kan bevirke uønsket kvældning, nedsættelse af overtrækkets sejhed, og i ekstreme tilfælde kan det gøre harpiksen helt opløselig. På den anden side er det naturligvis ønsket at formindske mængden af organotinesterbestanddele i harpiksen så meget som muligt.
- 15 Der er imidlertid naturligvis en grænse, da der ønskes maksimal sejhed og maksimale filmdannende egenskaber ved harpiksen inden hydrolysen og passende vandopløselighed efter hydrolysen ved anvendelse af de derved dannede carboxylgrupper. Ved omfattende undersøgelser vedrørende forholdet mellem mængderne af organotin- α,β -umættet carboxylat og/eller hydroxylgruppeholdigt (meth)acrylat til inkorporering i acrylpolymeren som væsentlige bestanddele, hydrolysehastighed, nedbrydningshastighed og stabilitet for filmen har det vist sig, at der kan opnås udmærkede hydrolyserbare harpiksmaterialer til antibegroningsmalinger, der kan tåle sammenligning med kendte organotinholdige acrylharpiksmaterialer, hvad angår overtræksegenskaber og nedbrydningshastighed, ved som væsentlige bestanddele at anvende 35-50 vægt-% triorganotin- α,β -umættet carboxylat og 0,5-20 vægt-% hydroxylgruppeholdigt (meth)acrylat, hvilket er den erkendelse, som opfindelsen er baseret på. Det har
- 20 25 30 35 også vist sig, at selv i tilfælde af acrylpolymerer indeholdende et triorganotin- α,β -umættet dicarboxylat gælder det ovenfor

anførte, idet dog den faktiske mængde udtrykt ved molforholdet skal være den halve af mængden af monocarboxylat på grund af dets natur.

- 5 Acrylharpiksen har således et væsentligt lavere indhold af organotinforbindelse sammenlignet med de kendte materialer, men til trods herfor kan der ved påføring opnås et sejt overtræk, som gradvis hydrolyseres i havvand og undergår eroderende polering eller udjævning i passende omfang. Acrylharpiksen er
10 derfor udmærket anvendeligt som harpiksbindemiddel i antibegroningsmalinger.

- Da acrylharpiksen ved hydrolyse kan frigøre triorganotinforbindelser med antibegroningsvirkning, er det under visse om-
15 stændigheder ikke nødvendigt at tilsætte yderligere biocid. For opnåelse af en forøget antibegroningsvirkning er det imidlertid sædvanligvis tilrådeligt at inkorporere yderligere biocid, som kan være et vilkårligt kendt organisk eller uorganisk antibegroningsmiddel, f.eks. metallisk kobber, kobber-
20 forbindelser, såsom cuprihydroxid, cuprooxid og cuprothiocyanat, tributyltinforbindelser, f.eks. bistributyltinnoxid, tributyltinfluorid, tributyltin- α, α' -dibromsuccinat, triphenyltinforbindelser, f.eks. triphenyltinhydroxid, triphenyltinfluorid, triphenyltinchlorid og triphenyltin- α, α' -dibromsuccinat, samt svovlforbindelser, f.eks. tetramethylthiuramdisulfid, zinkdimethyldithiocarbamat, manganethylenbisdithiocarbamat og zinkethylenbisdithiocarbamat.

- Ved fremstillingen af antibegroningsmalinger ifølge opfindelsen
30 fortyndes harpiksmaterialet med et organisk opløsningsmiddel, som eventuelt kan være tilsat andre antibegroningsmidler, farvestoffer og lignende, hvorpå der blandes grundigt. Der kan anvendes et vilkårligt almindeligt organisk opløsningsmiddel, såsom alkoholer, ketoner, aromatiske carbonhydrider,
35 chlorerede carbonhydrider og lignende, og faststofindholdet indstilles på en passende mængde under hensyntagen til appli-

kation, bearbejdelighed og lignende. Fremstillingen af malingen kræver ingen særlige betingelser, og der kan anvendes en vilkårlig af de konventionelle fremgangsmåder.

- 5 Den fremstillede antibegroningsmaling kan påføres på konventionel måde, f.eks. ved sprøjtning, påstrygning med pensel, rullepåføring og lignende, på skibsbunde, marine konstruktioner og lignende. Overtrækket er temmeligt sejt, dets overflade bliver glattere og jævner ved sejlads, og antibegroningsvirkningen vedvarer i lange tidsrum, som kan sammenlignes med den
10 antibegroningsvirkning, som opnås med konventionelle overtræk baseret på triorganotinacrylharpiksmaterialer.

- Antibegroningsmalingen ifølge opfindelsen illustreres nærmere
15 i de efterfølgende eksempler, hvori procentangivelser og dele er på vægtbasis, medmindre andet er anført.

Eksempel 1-12

- I en firehalset kolbe forsynet med tilbagesvaler, tildrypningstragt og omrører anbringes 50 dele xylen, 30 dele
20 methyilisobutylketon og 20 dele n-butanol, og blandingen opvarmes til 80-100°C. Til denne opløsning sættes dråbevis en opløsning af 50 dele tributyltinmethacrylat, 48 dele methylmethacrylat, 2 dele 2-hydroxyethylacrylat og 1,4 dele azobisisobutyronitril i løbet af 4 timer, hvor
25 efter blandingen holdes på samme temperatur i 2 timer til dannelse af en lak A (indhold af faststof 50,3%, Gardner-viskositet N og antalgennemsnitsmolekylvægt for harpiksen på 11.000).

- Under anvendelse af den ovenfor beskrevne fremgangsmåde
30 og de i tabel 1 anførte udgangsmaterialer fremstilles lakker B-L.

Tabel 1

Eks. nr.	Lak	Opløsningsmiddel (dele)	Monomer (dele)	Initiator (dele)	Indhold af faststof %	Gardner-viskositet	Antal gennemsnitsmolekylvægt
2	B	xylene (50) methylisobutylketon (30) n-butanol (20)	tributyltinmethacrylat (40) ethylmethacrylat (30) styren (10) methacrylat (10) 2-hydroxyethylmethacrylat (10)	azobisisobutyronitril (1,4)	49,5	R	13000
3	C	xylene (50) methylisobutylketon (30) n-butanol (20)	tributyltinmethacrylat (50) methylmethacrylat (10) styren (10) methacrylat (10) 2-hydroxyethylmethacrylat (20)	azobisisobutyronitril (1,4)	49,5	P	12000
4	D	xylene (50) methylisobutylketon (30) n-butanol (20)	tributyltinmethacrylat (40) methylmethacrylat (10) styren (10) ethylacrylat (20) 2-hydroxyethylmethacrylat (20)	azobisisobutyronitril (1,4)	49,2	O	11000
5	E	xylene (100)	tributyltinmethacrylat (55) methylmethacrylat (40) 2-hydroxyethylacrylat (5)	azobisisobutyronitril (1,4)	50,3	R	9800

Tabel 1 fortsat

Eks. nr.	Lak	Oplosningsmiddel (dele)	Monomer (dele)	Initiator (dele)	Indhold af faststof %	Gardner-viskositet	Antal gennemsnitsmolekylvægt
6	F	xylen (100)	tributyltinmethacrylat (45) methylethylmethacrylat (45) 2-hydroxyethylacrylat (10)	azobisisobutyronitril (1,4)	49,7	U	15000
7	G	xylen (100)	tributyltinmethacrylat (45) isobutylmethacrylat (20) 2-hydroxyethylmethacrylat (15) ethylacrylat (20)	azobisisobutyronitril (1,4)	49,3	S	14000
8	H	xylen (100)	tributyltinmethacrylat (45) methylethylmethacrylat (40) hydroxylpropylmethacrylat (15)	azobisisobutyronitril (1,4)	49,5	R	12000
9	I	xylen (80) n-butanol (20)	tributyltinmethacrylat (40) methylethylmethacrylat (45) 2-hydroxyethylacrylat (15)	azobisisobutyronitril (1,4)	50,1	V	16000
10	J	xylen (80) n-butanol (20)	tributyltinmethacrylat (35) methylethylmethacrylat (45) 2-hydroxyethylmethacrylat (20)	azobisisobutyronitril (1,4)	49,3	M	9500

Tabel 1 (fortsat)

Eks. nr.	Lak	Opløsningsmiddel (dele)	Monomer (dele)	Initiator (dele)	Indhold af faststof %	Gardner- viskositet	Antal gennem- snitsmole- kylvægt
11	K	xylene (100)	tributyltinmethacrylat (48) methylmethacrylat (49) 2-hydroxyethylethylacrylat (3)	azobisisobutyro- nitril (1,4)	49,6	R	12000
12	L	xylene (100)	tributyltinmethacrylat (50) methylmethacrylat (28) 2-hydroxyethylacrylat (2) 2-ethylhexylethylacrylat (20)	azobisisobutyro- nitril (1,4)	49,5	N	10000

Eksempel 13-15

I en firehalset kolbe forsynet med tilbagesvaler, tildrypningstragt og omrører anbringes 40 dele xylen, 30 dele methy lisobutylketon og 30 dele n-butanol, og blandingen
5 opvarmes til 80-100°C. Til denne opløsning sættes dråbevis i løbet af 4 timer en opløsning af 20 dele methacrylsyre, 60 dele methylmethacrylat, 15 dele styren, 5 dele 2-hydroxyethy l methacrylat og 1,4 dele azobisisobutyronitril, hvorefter blandingen holdes ved samme temperatur i 2 timer,
10 hvorpå den henstår til afkøling til 70°C. Til blandingen sættes 70 dele xylen og 70 dele bistributyltinoxid, og der omrøres ved 100°C i 2 timer. Vandet dannet ved esterifikation fjernes azeotropt fra systemet ved vakuumdestillation, og når der dannes en klar harpiksholdig opløsning,
15 fortsættes vakuumdestillationen af opløsningsmidlet ved en temperatur i harpiksopløsningen på under 100°C i yderligere 10 minutter. Der tilsættes en mængde xylen svarende til den mængde, som fjernes ved destillation, hvorved man får en lak M (indhold af fast stof
20 50,4%, Gardner-viskositet P, antal gennemsnitsmolekylvægt for harpiksen 9500).

Under anvendelse af den ovenfor beskrevne fremgangsmåde samt de i tabel 2 anførte udgangsmaterialer fremstilles de i tabel 2 anførte lakker N-O.

Tabel 2

Eks. nr.	Lak	Opløsningsmiddel (dele)	Monomer (dele)	Initiator (dele)	Tinforbindelse (dele) opløsningsmiddel (dele)	Indhold af faststof %	Gardner-viskositet	Antal gen-nemsnit-molekyl-vægt
14	N	xylene (40) methylisobutylketon (30) n-butanol (30)	methacrylsyre (10) methylmethacrylat (40) methylacrylat (25) 2-hydroxyethyl-methacrylat (15) styren (10)	azobisisobutyronitril (1,4)	bis(tributyltin-oxid) (35) xylene (35)	49,2	P	10000
15	O	xylene (40) methylisobutylketon (30) n-butanol (30)	methacrylsyre (15) methylmethacrylat (40) ethylacrylat (10) 2-hydroxyethyl-methacrylat (20) styren (15)	azobisisobutyronitril (1,4)	bis(tributyltin-oxid) (52) xylene (50)	50,0	S	10000

Eksempel 16-20

- I en firehalset kolbe forsynet med tilbagesvaler, til-
drypningstragt og omrører anbringes 20 dele xylen, 30
dele methyllisobutylketon og 30 dele n-butanol, og blan-
5 dingen opvarmes til 90-100°C. Til blandingen sættes drå-
bevis i løbet af 6 timer en opløsning af 10 dele itaconsyre, 10
dele methylmethacrylat, 15 dele methylacrylat, 20 dele
styren, 20 dele n-butylmethacrylat, 15 dele 2-hydroxy-
ethylacrylat, 10 dele n-butanol og 1,6 dele azobisiso-
10 butyronitril. En time efter tilsætningens afslutning
tilsættes dråbevis en opløsning af 10 dele methyliso-
butylketon og 0,3 dele azobisisobutyronitril i løbet af
2 timer, og blandingen holdes ved samme temperatur i 2
timer, hvorpå den henstår til afkøling til 70°C. Der til-
15 sættes 45 dele xylen og 46 dele bistributyltinoxid, og
det dannede vand fjernes, hvorpå der tilsættes xylen på
samme måde som i eksempel 13 til dannelse af en lak P
(indhold af fast stof 50,1%, Gardner-viskositet R, antal-
gennemsnitsmolekylvægt for harpiksen 8800).
- 20 Under anvendelse af den ovenfor beskrevne fremgangsmåde
og de i tabel 3 anførte udgangsmaterialer fremstilles lak-
kerne Q-T.

Tabel 3

Eks. nr.	Lak	Opløsningsmiddel (dele)	Monomer (dele)	Initiator (dele)	Tinforbindelse (dele) opløsningsmiddel (dele)	Indhold af faststof %	Gardner-viskositet	Antal gennemsnitsmolekylvægt
17	Q	xylen (20) methyloisobutylketon (30) n-butanol (30)	maleinsyre (8) methyloimethacrylat (30) styren (20) n-butylmethacrylat (22) hydroxypropylacrylat (20)	azobisisobutyronitril (1,6) n-butanol (10) azobisisobutyronitril (0,3) methyloisobutylketon (10)	bistributyltinoxid (42) xylen (40)	49,2	T	9000
18	R	xylen (20) methyloisobutylketon (30) n-butanol (30)	itaconsyre (15) methyloimethacrylat (30) styren (25) n-butylmethacrylat (27) 2-hydroxyethylmethacrylat (3)	azobisisobutyronitril (1,6) n-butanol (10) azobisisobutyronitril (0,3) methyloisobutylketon (10)	bistributyltinoxid (70) xylen (65)	49,7	N	8500

Tabel 3 (fortsat)

Eks. nr.	Lak	Opløsningsmiddel (dele)	Monomer (dele)	Initiator (dele)	Tinforbindelse (dele) opløsningsmiddel (dele)	Indhold af faststof %	Gardner-viskositet	Antalgen-nemsnit-s-molekyl-vægt
19	S	xylene (30) methylisobutyl- keton (30) n-butanol (20)	fumarsyre (5) methacrylat (20) styren (20) ethylacrylat (10) n-butylmethacrylat (15) hydroxypropylmeth- acrylat (30)	azobisisobutyro- nitril (1,6) n-butanol (10) azobisisobutyro- nitril (0,3) methylisobutyl- keton (10)	bis(tributyltin- oxid (27) xylene (25)	48,8	V	9300
20	T	xylene (20) methylisobutyl- keton (30) n-butanol (30)	itaconsyre (15) methacrylat (20) styren (25) ethylacrylat (10) n-butylmeth- acrylat (20) 2-hydroxyethyl- methacrylat (10)	azobisisobutyro- nitril (1,6) n-butanol (10) azobisisobutyro- nitril (0,3) methylisobutyl- keton (0,6)	bis(tributyltin- oxid (42) xylene (40)	49,0	P	8500

Til sammenligningsformål fremstilles sammenligningslakkerne 1-4 under anvendelse af samme fremgangsmåde som i ovenstående eksempler.

Sammenligningslak 1.

- 5 Der gås frem på samme måde som i eksempel 1, idet der dog anvendes 40 dele xylen, 65 dele tributyltinmethacrylat, 35 dele methylemethacrylat og 1,6 dele azobisisobutyronitril, hvorved man får sammenligningslak 1. Dette er en kendt harpiksholdig lak til antibegroningsmalinger, der anvendes i
- 10 praksis.

Sammenligningslak 2.

- Der gås frem på samme måde som i eksempel 1, idet der dog anvendes 40 dele xylen, 40 dele tributyltinmethacrylat, 60 dele methylemethacrylat og 1,6 dele azobisisobutyronitril,
- 15 hvorved man får sammenligningslak 2.

Sammenligningslak 3.

- Der gås frem på samme måde som i eksempel 1, idet der dog anvendes 40 dele xylen, 20 dele tributyltinmethacrylat, 60 dele methylemethacrylat, 10 dele methylacrylat, 10 dele
- 20 vinylacetat og 1,6 dele azobisisobutyronitril til fremstilling af sammenligningslak 3.

Sammenligningslak 4.

- I en blanding af 20 dele xylen, 30 dele methylisobutylketon og 30 dele n-butanol omsættes 15 dele itaconsyre, 35 dele
- 25 methylemethacrylat, 10 dele styren og 50 dele n-butylemethacrylat i nærværelse af 1,6 dele azobisisobutyronitril og 10 dele n-butanol. Til denne blanding sættes 0,3 dele azobisisobutyronitril og 10 dele methylisobutylketon, og copolymerisationen fortsættes. Derpå tilsættes 70 dele bis-
- 30 tributyltinoxid og 65 dele xylen, hvorpå der omsættes til fremstilling af sammenligningslak 4.

Erosionsopløsningstest og resultater.

Harpikslakkerne ifølge eksempel 1-20 og sammenlignings-
lakkerne 1-4 påføres hver især på testplader, således at
der opnås en tykkelse i tør tilstand på 100 μ . Testpla-
5 derne fastgøres på en skiverotor, som roteres i havvand
(18-23°C) med konstant hastighed (periferihastighed ca.
35 knob) i 60 døgn. De pågældende overtræks nedbrydnings-
forhold bestemmes ved at måle filmtykkelsen før og efter
forsøgets begyndelse under anvendelse af et mikroskop.

$$10 \quad \text{nedbrydnings-} \\ \text{forhold} = \frac{\text{begyndelsesfilmtykkelse} - \text{slutfilmtykkelse}}{\text{begyndelsesfilmtykkelse}}$$

Resultaterne er anført i nedenstående tabel 4.

Tabel 4

Testlak		Nedbrydningsforhold		Testlak		Nedbrydningsfor-	
Eks. Lak				Eks. Lak		hold	
15	1	A	0,21	13	M		0,28
	2	B	0,18	14	N		0,15
	3	C	0,37	15	O		0,13
	4	D	0,19	16	P		0,14
	5	E	0,31	17	Q		0,16
20	6	F	0,30	18	R		0,23
	7	G	0,36	19	S		0,11
	8	H	0,28	20	T		0,36
	9	I	0,26	Samm. 1			0,32
	10	J	0,24	Samm. 2			<0,01
25	11	K	0,34	Samm. 3			<0,01
	12	L	0,36	Samm. 4			<0,01

Det fremgår af ovenstående, at overtrækkene fremstillet
ved anvendelse af harpiksmaterialerne ifølge opfindelsen
undergår hydrolyse og erosionsudjævning i havvand under
30 betingelser for sejlads og nedbrydes med passende hastig-
hed.

Eksempel 21-40 og sammenligningseksempel 1-4.

Til et sandformalingsapparat sættes 45 dele af den ifølge
eksempel 1 fremstillede harpiksholdige lak A, 35 dele cupro-
oxid, 10 dele zinkoxid og 10 dele xylen, og blandingen for-
5 males og gennemblandes til dannelse af en dispersion med
en gennemsnitlig korndiameter på 50 μ . Blandingens samle-
de vægt indstilles under indstilling af indholdet af fast
stof til 100 dele ved tilsætning af opløsningsmiddel sva-
rende til den mængde, som er fordampet, hvorved der fås
10 en antibegroningsmaling.

Under anvendelse af den ovenfor beskrevne fremgangsmåde
fremstilles forskellige antibegroningsmalinger under an-
vendelse af materialerne anført i nedenstående tabel 5
(eksempel 21-40) og tabel 6 (sammenligningseksempel 1-4).

Tabel 5

Sammensætning af antibegroningsmaling

Eks. nr.	21	22	23	24	25
Maling nr.	1	2	3	4	5
5	Harpikslak A	45			
	Harpikslak B		30		
	Harpikslak C		45		
	Harpikslak D			60	
	Harpikslak E				60
10	Cuprooxid	35	40		10
	Cuprothiocyanat		10	20	
	Triphenyltinhydroxid		6	4	4
	Zinkdimethyldithio-carbamat				10
15	Zinkoxid	10	20	8	10
	Rødt oxid		4	4	2
	Phthalocyaninblåt				
	Butanol		6		
20	Methylisobutylketon		10	15	8
	Xylen	10	10		
	Total	100	100	100	100

Tabel 5 (fortsat)

Sammensætning af antibegroningsmaling

Eks. nr.	26	27	28	29	30
Maling nr.	6	7	8	9	10
5	Harpikslak F	45			
	Harpikslak G		45		
	Harpikslak H			40	
	Harpikslak I				45
	Harpikslak J				
10	Cuprooxid	35	32	50	30
	Cuprothiocyanat		10		
	Triphenyltinhydroxid		4	8	
	Zinkdimethyldithio- carbammat				
15	Zinkoxid	10	20		10
	Rødt oxid			5	5
	Phthalocyaninblåt		3		
	Butanol			3	
	Methylisobutylketon		5		
20	Xylen	10	18	10	10
	Total	100	100	100	100

Tabel 5 (fortsat)

Sammensætning af antibegroningsmaling

Eks. nr.	31	32	33	34	35
Maling nr.	11	12	13	14	15
5	Harpikslak K	45			
	Harpikslak L		50		
	Harpikslak M		55		
	Harpikslak N			40	
	Harpikslak O				80
10	Cuprooxid		15	50	
	Cuprothiocyanat	5			
	Triphenyltinhydroxid		15		
	Zinkdimethyldithio- carbammat	15	5		
15	Zinkoxid	15	20	20	
	Rødt oxid				
	Phthalocyaninblåt		3	3	4
	Butanol				
	Methylisobutylketon				
20	Xylen	20	7	7	10
	Total	100	100	100	100

Tabel 5 (fortsat)

Sammensætning af antibegroningsmaling

Eks. nr.	36	37	38	39	40
Maling nr.	16	17	18	19	20
5	Harpikslak P	70			
	Harpikslak Q		35		
	Harpikslak R			35	
	Harpikslak S				45
	Harpikslak T				45
10	Cuprooxid		45		30
	Cuprothiocyanat			5	
	Triphenyltinhydroxid	15		4	
	Zinkdimethyldithio- carbamat		20	15	
15	Zinkoxid		15	15	5
	Rødt oxid				5
	Phthalocyaninblåt	2	5		
	Butanol		5		
	Methylisobutylketon		15	8	20
20	Xylen	13	5	8	5
	Total	100	100	100	100

Tabel 6

Sammensætning af antibegroningsmalinger

	Sammenlign.eks. nr.	1	2	3	4
	Sammenlign.maling nr.	1	2	3	4
5	Sammenlign.lak 1	35			
	Sammenlign.lak 2		35		
	Sammenlign.lak 3			45	
	Sammenlign.lak 4				40
	Cuprooxid	40	20		40
10	Cuprothiocyanat		25	25	
	Triphenyltinhydroxid				5
	Zinkoxid	5	10		
	Rødt oxid	3	3		3
	Titanoxid				8
15	Methylisobutylketon	7		15	4
	Xylen	10	7	15	
	Total	100	100	100	100

- En sandblæst stålplade (100 x 300 x 1,6 mm) overtrækkes med antikorrosionsmaling, hvorpå de pågældende malinger
- 20 påføres i to omgange med pensel, således at der hver gang opnås et overtræk med en tykkelse i tør tilstand på 100 μ . De således fremstillede forsøgsplader neddyppes i havvand i et fastlagt tidsrum, og antibegroningsvirkningerne bestemmes. Forsøget gennemføres i Aioi Bay, Hyogo Prefecture.
- 25 Forsøgsresultaterne fremgår af den efterfølgende tabel 7, og de viser, at antibegroningsmalingerne ifølge opfindelsen har udmærket og konstant antibegroningsvirkning over et længere tidsrum.

Tabel 7

Antibegroningstest (overfladeareal i % belagt med marine dyr og planter).

5	Neddykningstid i måneder	3	6	12	18	24
10	Maling nr. 1	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0
	3	0	0	0	0	0
	4	0	0	0	0	0
	5	0	0	0	0	0
	6	0	0	0	0	0
	7	0	0	0	0	0
	8	0	0	0	0	0
	9	0	0	0	0	0
	10	0	0	0	0	0
15	11	0	0	0	0	0
	12	0	0	0	0	0
	13	0	0	0	0	0
	14	0	0	0	0	0
	15	0	0	0	0	0
	16	0	0	0	0	0
	17	0	0	0	0	0
	18	0	0	0	0	0
20	19	0	0	0	0	10
	20	0	0	0	0	0
	Sammenlign.maling 1	0	0	0	0	0
	Sammenlign.maling 2	0	15	60	100	100
	Sammenlign.maling 3	0	0	50	100	100
	Sammenlign.maling 4	0	0	30	80	100
25						

P A T E N T K R A V

Antibegroningsmaling indeholdende som bindemiddel en acrylhar-
piks, der som polymerdannende enheder indeholder

- 5 A) triorganotin- α,β -umættet carboxylat,
 - B) hydroxylholdigt (meth)acrylat valgt blandt 2-hydroxyethyl-
methacrylat, 2-hydroxyethylacrylat, hydroxypropylacrylat
og hydroxypropylmethacrylat, og
 - C) andre polymeriserbare umættede monomerer,
- 10 k e n d e t e g n e t ved, at polymeren indeholder 35-50
vægt-% enheder A) og 0,5-20 vægt-% enheder B).