



# KORRIGERT FORSIDE / CORRECTED FRONT COVER

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **328788**

(13) **B1**

**NORGE**

(51) Int Cl.

*C09J 11/00 (2006.01)*

*C09J 11/04 (2006.01)*

*C08F 299/00 (2006.01)*

*C08F 2/44 (2006.01)*

*C09D 151/10 (2006.01)*

## Patentstyret

---

(21)	Søknadsnr	20081357	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr
(22)	Inng.dag	2008.03.14	(85)	Videreføringsdag
(24)	Løpedag	2008.03.14	(30)	Prioritet
(41)	Alm.tilgj	2009.09.15		
(45)	Meddelt	2010.05.18		
(73)	Innehaver	Jotun AS, Postboks 2021 Hasle, 3248 SANDEFJORD, Norge		
(72)	Oppfinner	Tina Helland, Solløkkastien 58, 3233 SANDEFJORD, Norge Olav Marstokk, Øvre Sverstadvei 6, 3216 SANDEFJORD, Norge Ferdinand Männle, Fjordveien 13, 0139 OSLO, Norge Christian Simon, Bakkehaugveien 10 A, 0873 OSLO, Norge Yang Juan, Aslakveien 16 A, leil 37, 0753 OSLO, Norge		
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge		

---

(54)	Benevnelse	<b>Bindemiddel til lufttørkende maling</b>
(56)	Anførte publikasjoner	US-6750270 B1, US-2008/0017071A1, EP-1448724 B1, CN-1995084 (ZU XIAOTAO XIANG et. al.)
(57)	Sammendrag	2007.07.11 (engelsk sammendrag)

Oppfinnelsen vedrører et bindemiddel til lufttørkende maling, basert på metalloksidholdige nanopartikler med umettede organiske grener, hvor minst ett metallatom i nanopartikkelen er kjemisk bundet til en organisk gren med minst en umettet etylenisk funksjonalitet. Videre omfatter oppfinnelsen en fremgangsmåte for fremstilling av bindemiddelet.

Foreliggende oppfinnelse angår bindemiddel til lufttørkende maling basert på metalloksidholdige nanopartikler med umettede organiske grener, en fremgangsmåte for fremstilling derav og lufttørkende maling og lakk som inneholder bindemiddelet. Endelig angår oppfinnelsen anvendelse av slik lufttørkende maling og lakk.

### **Bakgrunn**

Maling er en blanding av pigmenter, bindemidler, ekstendere, additiver og løsemidler. Malingen skal forskjønne og gi beskyttelse til et substrat/underlag.

Bindemiddelet i malingen gir kohesjon i malingsfilmen og adhesjon til underlaget.

Fettsyremodifisert polyester, alkyd, er mye brukt som bindemiddel i maling og lakk.

Det lufttørkende bindemidlet herder ved reaksjon med oksygen i luften, der dobbeltbindingene fra fettsyrene er reaksjonspunktet for kryssbindingsreaksjonen.

Alkydteknologi har noen fordeler og ulemper i forhold til annen bindemiddelteknologi:

- Råstoffene kommer i stor grad fra fornybare kilder.
- Råstoffene er rimelige.
- Alkydmaling er enkelt å bruke, da det er en 1-komponentmaling.
- Relativt gode tekniske egenskaper som ripefasthet, fleksibilitet og fukting av underlaget. Rippefastheten er dog ikke like god som for en 2-komponentmaling og lakk.
- Alkydmaling tørker relativt langsomt i forhold til andre typer malingsteknologier. Malingsfilmen er i herdefasen utsatt for skittopptak, da den er klebrig. Denne fasen er lenger for alkydmalinger enn for andre typer maling.
- Teknologien finnes tilgjengelig både for vanntynnbare og løsemiddeltynnbare systemer.
- Alkydmaling er utsatt for UV-nedbrytning.

EU har kommet med et VOC direktiv (Volatile Organic Compounds). Dette

direktivet setter begrensinger på hvor mye organiske løsemidler som kan benyttes i maling. Direktivet setter krav i to trinn, der det første gjelder fra 2007 og det andre fra 2010. Kravet i 2010 er spesielt krevende i enkelte kategorier. Løsemiddeltynnet alkydmaling blir omfattet med et krav på maksimum 300g VOC pr liter maling. For

å tilfredsstill disse nye kravene, må malingene omformuleres. Én mulighet er å bruke et nytt bindemiddel slik at malingen kan tynnes med mindre løsemiddel uten at viskositeten går nevneverdig opp. Gjøres en slik omformulering uten noen andre grep, så endres egenskapene i tradisjonelle alkydmalinger dramatisk til det 5 verre. Spesielt herdetiden blir betydelig forlenget. Løsemiddeltynnete alkydmalinger er typisk mye brukt i Norge til utendørs trebeskyttelse. Et bytte til utelukkende vanntynnbare systemer er vanskelig i Norge på grunn av klimaet. Det er derfor viktig å komme opp med teknisk gode løsninger for denne typen teknologi.

10 Mye arbeid er gjort for å forbedre alkydteknologien, spesielt med sikte på å forbedre UV-bestandigheten, oppnå raskere herdetid og en hardere og mer ripefast malingsfilm. En del kan vinnes på riktig valg av monomerer til alkydet, noe mer kan vinnes på en god polymerisasjonsprosess. Større forbedringer fordrer at man lager et alkydhybrid. Med dette menes at man kombinerer alkydteknologi 15 med andre bindemiddelteknologier. Det er snakk om en kjemisk modifisering av alkydpolymeren, som oftest en *graft-kopolymer*. De vanligste kjemiske forbindelser å bruke til dette formål er: poly(met)akryl, silikon/siloksan eller polyuretan. Dette forbedrer alkydteknologien ganske mye, forbedringer som ikke vil være mulig å få til uten å kombinere forskjellige teknologier. Selv om disse kjemiske modifiseringer 20 gjøres, er det fortsatt et 1-komponent lufttørkende system. Prisen på de nye hybridene vil være høyere på grunn av dyrere råvarer og mer kompliserte prosesser. Man må regne med minst ett produksjonstrinn ekstra.

En annen mulig metode å forbedre alkydmalinger på er å blande inn uorganiske nanopartikler. Nanopartiklene bidrar først og fremst til økt hardhet og forbedret 25 ripefasthet. Man antar at det er partiklenes egen hardhet som bidrar til dette. Maling består i dag mye av fyllstoffer og pigmenter som er mineralske. De er store, dvs. partikkeldiameteren ligger fra 200 nm – 500 µm. Nanopartikler brukt i maling og lakk har diametre typisk fra 10 nm – 60 nm. De ligger i et helt annet størrelsesområde, hvor partiklenes overflateareal blir veldig stort relativt til 30 partikkelvolumet. Det er dette som gjør at nanopartikler kan bidra til en helt annen forbedring enn det man oppnår ved å blande inn vanlige pigmentpartikler selv om kjemien kan være ganske lik. Overflaten på malingsfilmen blir sletttere med nanopartikler, en glatt overflate er fordelaktig for å få bedre ripefasthet. Nano-

partiklene sprer ikke lyset slik at de optiske egenskapene til malingen ikke endres. Jo mindre partikler, jo større overflate og dette er gunstig for å lage en tett og hard film. Interaksjonen mellom polymer og partikkel blir bedre.

5 Det er kommet mange nanopartikler for maling og lakk på markedet, både for vanntynnede og løsemiddeltynnede systemer. Den uorganiske partikkelen er hard og bidrar til forbedrete mekaniske egenskaper i produktet. Man har funnet ut at overflaten på partiklene må modifiseres for å bedre blandbarheten med bindemiddelet. Om ikke dette gjøres, så kan man få problemer med lagrings- stabilitet eller overflateforstyrrelser på malingsfilmen. I aller beste fall oppnås kun  
10 en neglisjerbar forbedring.

En metode for å lage overflatemodifiserte nanopartikler er å reagere en allerede eksisterende partikkel med et koblingsreagens som beskrevet i WO2006045713, WO2006125736 og US20040204521. De eksisterende partiklene kan være kommersielt tilgjengelige partikler med størrelse opp mot 1000 nm. Koblings-  
15 reagenset som brukes her er en organisk silisiumforbindelse med minst én alkoksylfunksjonalitet. Utvalgte kjemiske forbindelser kan kjemisk bindes mot koblingsreagenset før eller etter koblingen mot nanopartikkelen. På denne måten kan den overflatemodifiserte nanopartikkelen få tilleggsfunksjonalitet som radikalfanger, antioksidant, UV-absorber, lysstabilisator, flammehemmer,  
20 fotoinisiator eller kombinasjoner av disse. Partiklene som modifiseres kan være kommersielt tilgjengelige partikler av SiO<sub>2</sub> og Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eller blandinger av disse metalloksidene. Bruken av slike modifiserte partikler i termoplaster, herdeplaster, maling og lakk er nevnt. Bindemiddel til lufttørkende maling basert på slike overflatemodifiserte nanopartikler er ikke beskrevet.

25 WO2007020062 og WO2007020063 omtaler overflatemodifisering av eksisterende metalloksidpartikler ved å bruke silan som koblingsreagens. Det kreves beskyttet en prosess som ikke tar utgangspunkt i en sol-gel syntese, men som baserer seg på dispergering av partikkelagglomerater i et organisk løsemiddel. Aerosil-prosessen eller presipitering fra løsning kan være prosesser  
30 for fremstilling av agglomerater av slike nanopartikler. Umiddelbart etter dispergering reageres partiklene med et silan-koblingsreagens. Bruk av disse partiklene i maling og lakk er også omtalt, spesielt for å øke rypefasthet i utherdet

lakk eller maling. Bindemiddel til lufttørkende maling basert på slike de-agglomererte og overflatemodifiserte nanopartikler er ikke beskrevet.

5 EP1526115 og US2007014917 omtaler fremstilling av organisk modifiserte nanopartikler i en sol-gel-prosess basert på silisiumtetraklorid,  $\text{SiCl}_4$ . Resterende Si-Cl-grupper kan omsettes med R-OH,  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$ ,  $\text{RPH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{PH}$ , R-Mg-X, Li-R, der X er et halogenatom og R en organisk rest eller en silisiumorganisk gruppe. Modifisering som gir partikler med umettethet eller epoksyfunksjonalitet i R-gruppen er nevnt og bruk i maling og lakk omtalt. Bindemiddel til lufttørkende maling basert på overflatemodifiserte nanopartikler er ikke beskrevet.

10 EP1361245 og EP1359182 beskriver aminfunksjonelle polysiloksaner som kan brukes i epoksysystemer. Maling/lakk med forbedret hardhet, bedre glansbestandighet og værekthet kan oppnås. Polysiloksanene som beskrives har en lineær og ikke en partikulær struktur. De kan derfor ikke betegnes som nanopartikler. Bruk av slike siloksaner som bindemiddel til lufttørkende maling er ikke omtalt.

15 I WO2006008120 beskrives vannbaserte dispersjoner av uorganiske nanopartikler der nanopartiklene er omsluttet av rene organiske polymerer. De organiske polymerer brukes ofte i belegg også uten nanopartikler. Bruk av nanopartiklene som er omsluttet av ren organiske polymerer i lufttørkende belegg, er omtalt.

20 Imidlertid er de organiske polymerer ikke bundet mot den uorganiske nanopartikkelen med en kovalent kjemisk binding. Derfor må slike nanopartiklene som er omsluttet av rene organiske polymerer oppfattes som en fysisk blanding og ikke som et hybridstoff der organiske grener er kjemisk bundet mot uorganiske partikler.

25 WO2005100450 beskriver en fremgangsmåte for fremstilling av forskjellige typer polyforgrenede uorganiske/ organiske hybridpolymerer. Fremgangsmåten bygger på en kjemisk reaksjon mellom én amingruppe i en polyforgrenet uorganisk/ organisk hybridpolymer og én egnet monofunksjonell kjemisk forbindelse. En type vanntynnbar uorganisk/ organisk hybridpolymer med kryssbindende akrylgrupper er beskrevet. Vannholdige løsninger eller dispersjoner av denne type  
30 hybridpolymer er på grunn av dets kjemiske oppbygging som polyamin tydelig basisk og dermed lite egnet som bindemiddel til lufttørkende maling.

WO2007053024 beskriver en fremgangsmåte for fremstilling av polyforgrenet uorganisk/ organisk hybridpolymer med UV-absorberende egenskaper. Bruk som UV-absorberende komponent i bindemiddel-, lakk- og beleggprodukter er omtalt. Derimot er denne type polyforgrenet uorganisk/ organisk hybridpolymer meget lite  
5 egnet som bindemiddel til lufttørkende maling.

US 6,750,270 beskriver nanopartikkelmodifiserte bindemidler omfattende minst en nanopartikkel med en reaktiv funksjonell gruppe og minst et bindemiddel med en reaktiv funksjonell gruppe, hvor minst en nanopartikkel er kovalent bundet med minst ett bindemiddel.

10

### **Formål**

Det er et formål ved foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe bindemidler til lufttørkende maling som kan gi malingen kort tørketid og samtidig lav viskositet ved lavt innhold av VOC.

15 Det er videre et formål å tilveiebringe fremgangsmåter til fremstilling av bindemidler som angitt ovenfor.

Det er videre et formål å tilveiebringe lufttørkende maling eller lakk som omfatter bindemidler som angitt ovenfor.

### **Oppfinnelsen**

20 Den foreliggende oppfinnelse tilveiebringer et bindemiddel til lufttørkende maling, basert på metalloksidholdige nanopartikler med umettede organiske grener der minst ett metallatom i nanopartikkelen er kjemisk bundet til en organisk gren med umettede fettsyrer eller derivater derav.

Et annet aspekt ved oppfinnelsen er en fremgangsmåte for fremstilling av  
25 bindemiddel ifølge oppfinnelsen, hvor det i et første trinn lages en polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer av hydrolyserbare metallforbindelser med funksjonelle amingrunder. Denne reaksjonen gjennomføres ved kontrollert hydrolyse og kondensasjon etter at vann er blandet med de hydrolyserbare metallforbindelsene (Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel  
30 Processing. C.Jeffrey Brinker and Geirge W. Scherer, Academic Press Inc., New York, 1990). En slik prosess omtales ofte som en sol-gel prosess.

Fremgangsmåten omfatter minst ett ytterligere prosesstrinn, i hvilket én eller flere av de nevnte funksjonelle amingrunder omsettes med minst én umettet fettsyre

eller derivater av umettet fettsyre slik at det dannes en kovalent kjemisk binding eller ionebinding mellom N-atomet i den funksjonelle amingruppen og minst ett atom i den umettete fettsyren eller derivatene av umettet fettsyre.

5 Et tredje aspekt ved oppfinnelsen er lufttørkende maling eller lakk som inneholder minst ett bindemiddel ifølge oppfinnelsen.

En nanopartikkel kan defineres som en fast partikkel som har en størrelse mellom 1 nm og 100 nm.

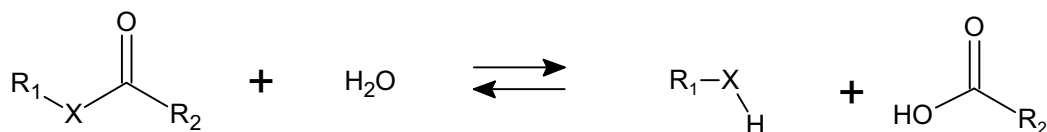
Kvaliteten av et bindemiddel til lufttørkende maling er blant annet avhengig av antallet kryssbindende grupper som er knyttet sammen på en kjemisk basis-  
10 struktur. Antall kryssbindende grupper i et bindemiddel betegnes i det følgende med  $f_{\text{kryss}}$ . Generelt sett vil et bindemiddel med større  $f_{\text{kryss}}$  danne et bedre kryssbundet nettverk, vise mer slitasje- og værbestandighet og tørke raskere enn et sammenlignbart bindemiddel med mindre  $f_{\text{kryss}}$ . Samtidig er molvekten av bindemiddelet som regel større hvis  $f_{\text{kryss}}$  er større. Dette kan medføre uønsket  
15 høy viskositet og/eller uønsket høy bruk av løsningsmidler og dermed VOC.

En mulighet for å oppnå stor  $f_{\text{kryss}}$  med lavt bidrag til viskositet er å lage bindemidler med en kompakt struktur basert på en kjerne av metalloksid med kryssbindende organiske grener. Slike bindemidler kan betegnes som  
20 "uorganiske/organiske hybridbindemidler" eller ganske enkelt "hybridbindemidler" fordi de består av en uorganisk kjerne (metalloksid) og organiske grener på overflaten. På grunn av sin partikulære natur kan de også betegnes som nanobindemiddel.

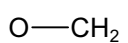
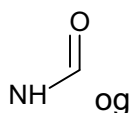
### **Nærmere om oppfinnelsen/ foretrukne utførelsesformer**

25 Ved foretrukne utførelsesformer ifølge oppfinnelsens første aspekt er hybridbindemidler der de kryssbindende organiske grener er knyttet mot metalloksidkjernen med en hydrolysestabil kovalent kjemisk binding. Et eksempel for en kjemisk struktur med en hydrolysestabil kovalent kjemisk binding er  $\text{O}_{1.5}\text{Si}-\text{CH}_2-\text{R}$ , der overgangen mellom metalloksidkjernen og den organiske grenen ligger  
30 i  $\text{Si}-\text{CH}_2$  - bindingen. R-gruppen inneholder den kryssbindende kjemiske gruppen. I tillegg kan R-gruppen inneholde andre forholdsmessig hydrolysestabile kovalente kjemiske bindinger som for eksempel amidbindinger. Det er kjent at hydrolysen av

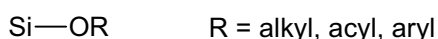
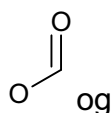
amidbindinger under sammenlignbare forhold forløper betydelig langsommere enn hydrolysen av esterbindinger.



Hydrolysen forløper raskere for  $X = O$  enn for  $X = N-H$ . I denne oppfinnelsen betegnes kovalente kjemiske bindinger som hydrolysestabile hvis hydrolysen under sammenlignbare forhold forløper langsommere enn hydrolysen av esterbindinger. Eksempler for slike hydrolysestabile kovalente kjemiske bindinger er



Eksempler for kovalente kjemiske bindinger som ikke er hydrolysestabile i henhold til betegnelsen i denne oppfinnelsen er



I  $O_{1,5}Si-CH_2-R$  er oksygenatomene i  $O_{1,5}Si$  – delen bundet til metallatomer slik at hvert oksygenatom er bundet til silisiumatomet og ett metallatom. Dermed beregnes indeksen til O i  $O_{1,5}Si-CH_2-R$  til 1.5.

På grunn av kostnadseffektiviteten er det fortrukket at R-grupper i  $O_{1,5}Si-CH_2-R$  er basert på umettete fettsyrer. Et eksempel er

$O_{1,5}Si-(CH_2)_p-NH-C(O)-(CH_2)_q-(CH=CH)_x-(CH_2)_r-(CH=CH-CH_2)_y-(CH_2)_s-(CH=CH)_z-(CH_2)_t-CH_3$

hvor p er et heltall fra 1-24

q, r, s, t er et heltall fra 0-21

x, z er et heltall fra 0-4

20 y er et heltall fra 0-6



I henhold til oppfinnelsen er det foretrukket at metallet i metalloksidkjernen til bindemidler kan være valgt blant men ikke begrenset til Si, Al, Zr, Ce, Zn, Sn, Fe og Ti.

I henhold til det andre aspektet av oppfinnelsen kan hybridbindemidler lages ved følgende fremgangsmåte:

I et første trinn lages en polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer idet hydrolyserbare metallforbindelser med funksjonelle amingrupper omsettes gjennom hydrolyse og kondensasjon. I minst ett ytterligere prosesstrinn omsettes én eller flere av de nevnte funksjonelle amingrupper med minst én umettet fettsyre eller derivat av umettet fettsyre slik at det dannes en kovalent kjemisk binding eller en ionebinding mellom N-atomet i den funksjonelle amingruppen og minst ett atom i den umettete fettsyre og derivater av umettet fettsyre.

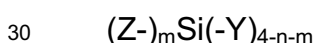
Eksempler på foretrukne forbindelser er: Soyafettsyre, solsikkefettsyre, bomullsfrøfettsyre, konjugert fettsyre, linoljefettsyre, rapsfettsyre, castorolje fettsyre, talloljefettsyre, kokosfettsyre, fiskefettsyre, palmekjernefettsyre, safflorfettsyre, eleostearic fettsyre, jordnøttoljefettsyre, metyl linoleat og andre esterderivater av de nevnte fettsyrer.

I ovennevnte fremgangsmåte for fremstilling av bindemidler i henhold til oppfinnelsen er det foretrukket at den hydrolyserbare metallforbindelsen med funksjonelle amingrupper er valgt blant 3-aminpropyltrietoksysilan og 3-aminpropyltrimetoksysilan.

Fremgangsmåten kan også omfatte hydrolyserbare metallforbindelser uten funksjonelle amingrupper i tillegg til hydrolyserbare metallforbindelser med funksjonelle amingrupper.

Det er foretrukket at hydrolyserbare metallforbindelser uten funksjonelle amingrupper er valgt blant alkoksider og karboksylater av silisium, aluminium, titan og zirkonium.

Videre er det fortrukket at totalprosessen omfatter minst en silan med følgende sammensetning:



hvor  $n$  er et heltall fra 0 til 2

$m$  er et heltall fra 1 til 3

$Y$  er valgt blant alkoksy, karboksyl og halogen

Z er valgt blant hydrogen, alkyl, aryl, substituert alkyl og substituert aryl. Silanen kan være valgt blant, men ikke begrenset til, forbindelsene i tabell 1.

Tabell 1

Metyldimetoksysilan	16811-77-9
Metyldietoksysilan	2031-62-1
Metyltrimetoksysilan	1185-55-3
Metyltrietoksysilan	2031-67-6
Metyltripropoksysilan	
Metyltributoksysilan	
Dimetyletoksysilan	14857-34-2
Dimetyldimetoksysilan	1112-39-6
Dimetyldietoksysilan	78-62-6
Trimetylfluorosilan	420-56-4
Trimetylbromosilan	2857-97-8
Trimetylsilyliodide	16029-98-4
Trimetylsilanol ks	16029-98-4
Dodecy[trimetoksysilan	3069-21-4
Dodecylmetyldimetoksysilan	
Octodecyltrimetoksysilan	3069-42-9
Octodecyltrietoksysilan	7399-00-0
Octodecylmetyldimetoksysilan	70851-50-2
n-Octyltrimetoksysilan	3069-40-7
n-Octyltrietoksysilan	2943-75-1
Octylmetyldietoksysilan	2652-38-2
Propyltrimetoksysilan	1067-25-0
n-Butyltrimetoksysilan	1067-57-8
n-Butyltrietoksysilan	
i-Butyltrimetoksysilan	18395-30-7
i-Butyltrietoksysilan	17980-47-1
Fenyltrimetoksysilan	2996-92-1
Fenyltrietoksysilan	780-69-8
Fenyltricklorsilan	98-13-5

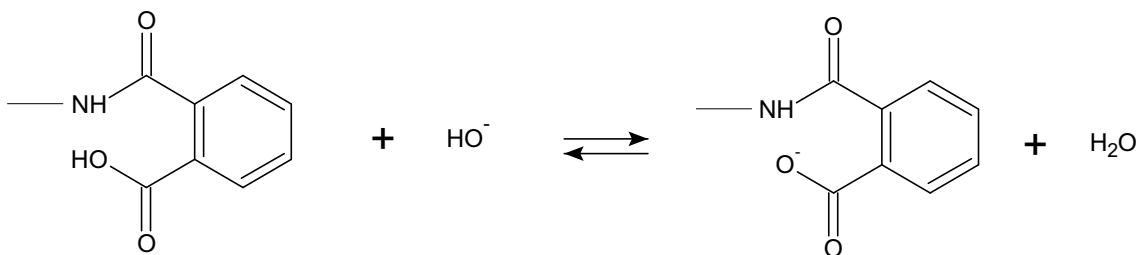
Difenyldimetoksysilan	6843-66-9
Difenyldietoksysilan	2553-19-7
Trifenyklorsilan	76-86-8

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsens andre aspekt kan omfatte en omsetning med organiske forbindelser valgt blant anhydrider, epoksyforbindelser, estere, mettede organiske syrer, sulfonsyrer og hydroksysyrer i tillegg til de umettete fettsyrer eller derivater av fettsyrer.

- 5 Spesielt foretrukket er omsetningen med sykliske anhydrider. Disse kan være valgt blant, men ikke begrenset til, ftalsyreanhydrid, maleinsyreanhydrid, ravsyreanhydrid. Omsetningen kan føre til imider eller amider idet N-atomet kommer fra en funksjonell amingruppe i en hydrolyserbar metallforbindelse:



- 10 Amidstrukturer som er resultatet av slike omsetninger kan deprotoneres og dermed ioniseres med egnete baser eller alkaliske forbindelser:



Ioniserte amidstrukturer øker løseligheten eller dispergerbarheten av bindemiddelet i vann. Det er også foretrukket at bindemiddelet er løselig eller dispergerbart i løsemidler valgt blant, men ikke begrenset til, mettede og umettete hydrokarboner, aromater og blandinger av disse.

- 15 Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsens andre aspekt kan omfatte en omsetning med en organisk forbindelse med minst én funksjonell syregruppe valgt blant, men ikke begrenset til, karboksylsyregrupper og sulfonsyregrupper, idet den funksjonelle syregruppen før eller etter omsetningen kan deprotoneres og dermed ioniseres med egnete baser eller alkaliske forbindelser. Den kovalente kjemiske

bindingen eller ionebindingen mellom N-atomet i den funksjonelle aminggruppen og minst ett atom i den organiske forbindelsen som dannes i totalprosessen omfatter i slike tilfelle som regel ikke karbonatomet i den funksjonelle karboksylsyregruppen eller svovelatomet i sulfonsyregruppen.

5 Det er foretrukket at den organiske forbindelsen er trimellitinsyreanhydrid.

Det er videre foretrukket at bindemiddelet er løselig eller dispergerbart i vann.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsens andre aspekt kan utføres ved tilstedeværelse av partikler valgt blant, men ikke begrenset til, metalloksidpartikler, organiske pigmenter og fyllstoffer, som i seg selv ikke eller i liten omfang danner et

10 hydrolysestabil produkt med den eller de umettete organiske forbindelser.

Bindemiddelet som fremstilles i totalprosessen kan også blandes med partikler valgt blant, men ikke begrenset til, metalloksidpartikler, organiske pigmenter og fyllstoffer, ved bruk av industrielle blandeprosesser. Partikler som brukes i totalprosessen eller blandeprosessen, kan ha en diameter mellom 5 nm og 1000

15 nm.

Spesielt foretrukket er at metalloksidpartiklene er valgt blant silisiumoksid, aluminiumoksid, titanoksid, zirkonoksid og jernoksid.

Oppfinnelsens tredje aspekt gjelder lufttørkende maling eller lakk som inneholder minst ett hybridbindemiddel som beskrevet ovenfor.

20 På grunn av kostnadseffektiviteten er det også viktig at hybridbindemidler kan blandes med rimelige organiske bindemidler som for eksempel alkydbaserte bindemidler. I blandingen utgjør hybridbindemiddelet 1-100 vekt% av bindemidlene, mest foretrukket 3-40 vekt%.

Lufttørkende maling basert på hybridbindemidler alene eller sammen med andre organiske bindemidler kan kombinere flere viktige egenskaper som

25

- rask utharding på grunn av høy  $f_{kryss}$  på minst deler av bindemidlene
  - gode slitasjeegenskaper og værbestandighet på grunn av hydrolysestabile kovalente kjemiske bindinger mellom metalloksidpartikler og organisk nettverk
  - lav viskositet på grunn av den kompakte strukturen av hybridbindemidlene
  - fettsyrebasert og dermed kostnadseffektiv.
- 30

Maling og lakk der bindemiddelet minst delvis er et hybridbindemiddel kan ved tørking danne en homogen film hvor uorganiske metalloksidpartikler er kjemisk

bundet til en organisk matriks. Dette bidrar til raskere herding og hardere overflate av tørket maling og lakk.

Oppfinnelsens tredje aspekt gjelder derfor også lufttørkende maling eller lakk som i tillegg til minst ett hybridbindemiddel inneholder ett eller flere andre bindemidler.

5 Slike bindemidler kan være valgt blant, men ikke begrenset til, alkyd, fettsyremodifisert polyester, fettsyremodifisert polyuretan, uretanmodifisert alkyd, linolje, allylfunksjonell akryl, fettsyremodifisert akryl eller andre tørkende oljer. Spesielt foretrukket er bindemidler valgt blant alkyd, fettsyremodifisert polyester, fettsyremodifisert polyuretan og linolje.

10 Videre foretrukket er lufttørkende maling eller lakk i henhold til oppfinnelsen som inneholder mindre enn 300 gram per liter flyktige organiske forbindelser (VOC). Videre foretrukket er lufttørkende maling eller lakk i henhold til oppfinnelsen som før tørkingen har en kon og plate-viskositet  $< 3,5 \text{ P}$  og etter 1 døgn tørking i luft ved mindre enn  $25^\circ\text{C}$  har König-pendel-hardhet  $\geq 6$  svingninger.

15 Foretrukket er også lufttørkende maling eller lakk i henhold til oppfinnelsen som inneholder 1-90 vekt% bindemiddel, mest foretrukket 30-80 vekt%. Bindemidler i henhold til oppfinnelse kan brukes i lufttørkende maling eller lakk som er valgt blant polyamidtikotrop alkydmaling og polyuretantikotrop alkydmaling.

20 Lufttørkende maling eller lakk som inneholder minst ett hybridbindemiddel som beskrevet ovenfor kan påføres et substrat, tørkes og danne en film på substratet.

Oppfinnelsen illustreres ved de følgende eksempler.

### Eksempel 1

25 Fremstilling av polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer med Si-kjerne

En polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer fremstilles etter følgende metode

a) Butylglykol (294,5g), vann (130,69g) og 2,2,6,6-tetrametylpiiperidin (1,50g) veies i en 2- liters kolbe. Blandingen røres under inert atmosfære. Varmes til  $80^\circ\text{C}$  og trykket reduseres til 800 mbar. Dosering av aminpropyltrietoksysilan (1004,45g) startes ved  $80^\circ\text{C}$ . Når all aminpropyltrietoksysilan er satset (20 min), kjøres blandingen med god røring og reflux i 45 min.

30

b) Termostaten settes på 160°C. Destillasjonsproduktene destilleres av, hvor trykket reduseres ved behov. Destillasjonen avsluttes ved 160°C og mindre enn 1 dråpe destillat per sekund (20-50 mbar).

5 Eksempel 2

Lufttørkende nanobindemiddel basert på Si-kjerne i alkydmaling.

a) Fremstilling av lufttørkende bindemiddel med Si-kjerne. Med soyafettsyre og eddiksyreanhydrid.

Polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer, som gitt i eksempel 1, satses i  
10 en ½-liters rundkolbe (85,28g). Denne er løst i xylen og etanol i forhold 1:1  
(tørrestoff 61%). Xylen (141,25g) og soyafettsyre (46,70g) satses. Blandingen  
varmes under god røring (200 rpm) og inert atmosfære (N<sub>2</sub>). Etanol destilleres av  
før vannfelle fylles med xylen. Blandingen varmes til 140-145°C.  
Kondensasjonsproduktet vann tappes av og xylen kjøres tilbake til rundkolben  
15 under prosessen. Ved et syretall 10 mg KOH/g resin, avkjøles satsen til under  
destillasjonstemperatur og eddiksyreanhydrid (27,77g) satses forsiktig. Blandingen  
varmes igjen til 140-145°C. Ved amintall 2-5 mg KOH/g resin kjøres et vakuum  
(100-150 mbar) med ekstra kjølefelle, hvor rest vann og xylen fjernes.  
Sluttproduktet tynnes i white spirit high flash (79,0g). Sluttsyretallet er 14 mg  
20 KOH/g resin.

b) Oppnådde malingsegenskaper for nanobindemiddel fremstilt i eksempel 2  
Alkydharpiks (26,48 g), white spirit high flash (17,88g) og Ca-tørker (2,4 g)  
blandes og settes til røring på dissolver. Titandioksid (81,36 g), fyllstoff  
25 (kalsiumkarbonat, 58,68g) og Bentone (2,04g) settes til blandingen. Riv  
blandingens i 10-20 min.

Rørehastigheten senkes, og følgende satses så: Alkydharpiks (134,56 g),  
produktet fra pkt 2a) (57,11g), kobolt tørker 10% (1,28), Zr-tørker 18% (1,40g),  
white spirit high flash (75,17g) og skinnhindrende middel (1,64 g).

30

Referansemaling lages på samme måte, hvor produktet fra pkt 2a) erstattes med  
alkydharpiks, korrigert for tørrestoff.

Malingene appliseres på glassplater for test av König pendulum hardness tester (100 µm våtfilmtykkelse).

Følgende resultater er oppnådd [antall svingninger]:

Tabell 2

Maling	König Pendel 1 døgn	König Pendel 4 døgn	König Pendel 7 døgn	König Pendel 14 døgn
Eks. 2b	6	8	10	12
Ref.	5	5	6	7

5

Større tall indikerer økt hardhet og raskere herding av malingsfilm.

### Eksempel 3

#### Lufttørkende nanobindemiddel basert på Si-kjerne i alkydmaling.

##### a) Fremstilling av lufttørkende bindemiddel med Si-kjerne. Med soyafettsyre og metylbenzoat.

10

Polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer, som gitt i eksempel 1, sattes i en ½-liters rundkolbe (64,96g). Denne er løst i xylene og etanol i forhold 1:1 (tørrestoff 59%). Xylene (163,94g) og soyafettsyre (84,73g) sattes. Blandingen varmes under god røring (200 rpm) og inert atmosfære (N<sub>2</sub>). Etanol destilleres av før vannfelle fylles med xylene. Blandingen varmes til 140-145°C. Kondensasjonsproduktet vann tappes av og xylene kjøres tilbake til rundkolben under prosessen. Ved et syretall 15 10 mg KOH/g resin, avkjøles satsen til under destillasjonstemperatur og metylbenzoat (3,43 g) og butylglykol (18,22 g) sattes forsiktig.

15

Reaksjonsblandingen varmes til 145-150°C. Ved amintall 2-5 mg KOH/g resin kjøres et vakuum (100-150 mbar), hvor rest vann, xylene og butylglykol fjernes.

20

Sluttproduktet tynnes i white spirit high flash (79,0g). Sluttsyretallet er 9 mg KOH/g resin.

##### b) Oppnådde malingssegenskaper for nanobindemiddel fremstilt i eksempel 3

25

Alkydharpiks (26,48 g), white spirit high flash (17,88g) og Ca-tørker (2,4 g) blandes og settes til røring på dissolver. Titandioksid (81,36 g), fyllstoff

(kalsiumkarbonat, 58,68g) og Bentone (2,04g) settes til blandingen. Riv blandingen i 10-20 min.

Rørehastigheten senkes, og følgende sattes så: Alkydharpiks (134,56 g), produktet fra pkt 3a) (52,98g), kobolt tørker 10% (1,28), Zr-tørker 18% (1,40g),  
5 white spirit high flash (79,30g) og skinnhindrende middel (1,64 g).

Referansemaling lages på samme måte, hvor produktet fra pkt 3a) erstattes med alkydharpiks, korrigert for tørrstoff.

Malingene appliseres på glassplater for test av Beck-Koller tørk (120µm  
10 våtfilmtykkelse) og König pendulum hardness tester (100 µm våtfilmtykkelse).

Følgende resultater er oppnådd:

Tabell 3

Maling	Beck-Koller T1 [h]	Beck-Koller T2 [h]	Beck-Koller T3 [h]	Beck-Koller T4 [h]	König Pendel 1 døgn	König Pendel 4 døgn	König Pendel 7 døgn	König Pendel 14 døgn
Eks. 3a	2	7	13	30	8	10	11	12
Ref.	3	11	17	29	5	5	6	7

Beck-Koller angir tørketid. Lavere tall indikerer raskere herding av malingsfilmen.

#### 15 Eksempel 4

##### Molekylvektsbestemmelse og malingsegenskaper for lufttørkende nanobindemiddel basert på Si-kjerne

#### 20 a) Fremstilling av lufttørkende bindemiddel med Si-kjerne. Med soyafettsyre og ftalsyreanhydrid (FSA)

Polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer, som gitt i eksempel 1, sattes i en ½-liters rundkolbe (85,41g). Denne er løst i xylen (50%). Xylen (99,65g) og soyafettsyre (94,91g) sattes. Blandingens varmes under god røring (200 rpm) og inert atmosfære (N<sub>2</sub>). Blandingens varmes til 140-145°C. Kondensasjonsproduktet  
25 vann tappes av og xylen kjøres tilbake til rundkolben under prosessen. Ved et syretall 10 mg KOH/g resin, avkjøles satsen til under destillasjonstemperatur og



FSA (5,12g) satses forsiktig. Blandingen varmes igjen til 140-145°C. Ved amintall 2-5 mg KOH/g resin kjøres et vakuum (100-150 mbar), hvor restvann og xylen fjernes. Sluttproduktet tynnes i white spirit high flash (94,91g). Sluttsyretallet er 12 mg KOH/g resin.

5

#### b) Molekylvektbestemmelse

Bindemiddelet beskrevet i pkt a) ble fortynnet i THF (0,1 wt% løsning) og målt på styragel kolonner, 4E og 5E i serie. Følgende molekylvekter ble funnet:

10 Tabell 4

Molekylvekt	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	PD
Eks. 4a	17278	7878	16409	21616	25970	2,082889
Alkyd harpiks	1066	1221	2562	6975	15366	2,098280

#### c) Oppnådde malingsegenskaper for nanobindemiddel fremstilt i eksempel 4a

Alkydharpiks (26,48 g), white spirit high flash (17,88g) og Ca-tørker (2,4 g)

15

blandes og settes til røring på dissolver. Titandioksid (81,36 g), fyllstoff (kalsiumkarbonat, 58,68g) og Bentone (2,04g) settes til blandingen. Riv blandingen i 10-20 min.

Rørehastigheten senkes, og følgende satses så: Alkydharpiks (69,04 g), produktet fra pkt 4b) (175,91g), kobolt tørker 10% (1,28), Zr-tørker 18% (1,40g), white spirit high flash (21,90g) og skinnhindrende middel (1,64 g).

20

Referansemaling lages på samme måte, hvor produktet fra pkt. 4b) erstattes med alkydharpiks, korrigert for tørrstoff.

Malingene appliseres på glassplater for test av Beck-Koller tørk (120µm

25

våtfilmtykkelse) og König pendulum hardness tester (100 µm våtfilmtykkelse).

Følgende resultater er oppnådd:

Tabell 5

Maling	Beck-Koller T1 [h]	Beck-Koller T2 [h]	Beck-Koller T1 [h]	Beck-Koller T2 [h]	König Pendel 1 døgn	König Pendel 3 døgn	König Pendel 7 døgn	König Pendel 14 døgn
Eks. 4	1,5	2,5	3,5	5	20	22	24	24
Ref.	1,5	4,5	11	>24	7	9	10	11

5 Eksempel 5

Lufttørkende nanobindemiddel basert på Si-kjerne i alkydmaling.

a) Fremstilling av lufttørkende bindemiddel med Si-kjerne. Med soyafettsyre og metyllinoelat.

Polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer, som gitt i eksempel 1, satses i en  
 10 ½-liters rundkolbe (82,29g). Denne er løst i xylen (50%). Xylen (96,01g) og  
 soyafettsyre (91,43g) satses. Blandingen varmes under god røring (200 rpm) og  
 inert atmosfære (N<sub>2</sub>). Blandingen varmes til 140-145°C. Kondensasjonsproduktet  
 vann tappes av og xylen kjøres tilbake til rundkolben under prosessen. Ved et  
 syretall 10 mg KOH/g resin, avkjøles satsen til under destillasjonstemperatur og  
 15 Metyllinoleat (18,84g) satses forsiktig. Blandingen varmes igjen til 140-145°C. Ved  
 amintall 2-5 mg KOH/g resin kjøres et vakuum (100-150 mbar), hvor restvann og  
 xylen fjernes. Sluttproduktet tynnes i white spirit high flash (91,43g). Sluttsyretallet  
 er 6 mg KOH/g resin.

20 b) Oppnådde malingsegenskaper for nanobindemiddel fremstilt i eksempel 5a  
 Alkydharpiks (26,48 g), white spirit high flash (17,88g) og Ca-tørker (2,4 g)  
 blandes og settes til røring på dissolver. Titandioksid (81,36 g), fyllstoff  
 (kalsiumkarbonat, 58,68g) og Bentone SD (2,04g) settes til blandingen. Riv  
 blandingen i 10-20 min.

25 Rørehastigheten senkes, og følgende satses så: Alkydharpiks (69,04g), produktet  
 fra pkt 5a) (133,78g), kobolt tørker 10% (1,28), Zr-tørker 18% (1,40g), white spirit  
 high flash (64,03g) og skinnhindrende middel (1,64 g).

Referansemaling lages på samme måte, hvor produktet fra pkt 5a) erstattes med alkydharpiks, korrigert for tørrstoff.

Malingene appliseres på glassplater for test av Beck-Koller tørk (120µm våtfilmtykkelse) og König pendulum hardness tester (100 µm våtfilmtykkelse).

Følgende resultater er oppnådd:

Tabell 6

Maling	Beck-Koller T1 [h]	Beck-Koller T2 [h]	Beck-Koller T1 [h]	Beck-Koller T2 [h]	König Pendel 1 døgn	König Pendel 3 døgn	König Pendel 7 døgn	König Pendel 14 døgn
Eks. 5	1,5	2,5	3,5	7	18	19	18	18
Ref.	1,5	4,5	11	>24	7	9	10	11

Eksempel 6

10 NMR-kjøringer for lufttørkende nanobindemiddel basert på Si-kjerne

a) Fremstilling av lufttørkende bindemiddel med Si-kjerne. Med solsikkefettsyre

Polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer, som gitt i eksempel 1, satses i en ½-liters rundkolbe (42,35g). Xylen (141,18g) og solsikkefettsyre (98,82g) satses.

Vannfelle fylles med xylen. Blandingen varmes til 140-150°C under god røring (200 rpm) og inert atmosfære (N<sub>2</sub>). Kondensasjonsproduktet vann tappes av og xylen kjøres tilbake til rundkolben under prosessen. Ved et syretall 10 mg KOH/g resin kjøres et vakuum (100-150 mbar), hvor rest vann og xylen fjernes.

Sluttproduktet tynnes i white spirit high flash (37,65g). Sluttsyretallet er 8 mg KOH/g resin.

20

b) 80-100 mg av prøven ble tilsatt 0,7 ml C6D6. Prøvene ble ristet til de var homogene. NMR-spektre av <sup>1</sup>H ble kjørt..

25 Det ble funnet amidbindinger i nanobindemiddelet. Dette stammer fra amidering av amin med fettsyre. Karboksylsyretoppen i fettsyra forsvinner etter amidering, da den er forbrukt i reaksjonen. Dobbeltbindingene i fettsyra er intakte i etterkant av amidering.. Oversikt over spektre er gitt i tabell 6.

**Tabell 7** Oversikt over H-spektrene

ppm	Areal bindemiddel eks. 6	Areal solsikkefettsyre	Spekter	Kommentar
11-12		0,9	<sup>1</sup> H	COOH
8-9	0,9		<sup>1</sup> H	NH-C=O
5,5	4,7	5,0	<sup>1</sup> H	CH=CH

5 Eksempel 7

Lufttørkende nanobindemiddel basert på Si/Ti-kjerne i alkydmaling

a) Fremstilling av polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer med Si/Ti-kjerne

10 Butylglykol (250g), edikksyre (3,75g) og titan tetraisopropoksid (21,98g) veies i en 2- liters kolbe. Blandingen røres under inert atmosfære. En blanding av vann (3,516g) og butylglykol (100g) tilsettes dråpevis i kolben ved romtemperatur. Blandingen røres ut i 10 min. En blanding av aminpropyltrietoksysilan (50,83g), ftalsyreanhydrid (0,072g) og butylglykol (250g) tilsettes dråpevis i kolben ved romtemperatur. Når all aminpropyltrietoksysilan er satset (20 min), kjøres blandingen med god røring og reflux i 60 min.

15

b) Fremstilling av lufttørkende bindemiddel med Si/Ti-kjerne. Med soyafettsyre og ftalsyreanhydrid

20 Polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer (82,34g) som vist over, løst i butylglykol (tørrstoff 42%) sattes i en ½-liters rundkolbe. Xylen (79,61g) og soyafettsyre (43,98g) sattes. Vannfelle fylles med xylen. Blandingen varmes til 150-160°C under god røring (200 rpm) og inert atmosfære (N<sub>2</sub>).

Kondensasjonsproduktet vann tappes av og xylen kjøres tilbake til rundkolben under prosessen. Ved et syretall 10 mg KOH/g resin, avkjøles satsen til under destillasjonstemperatur og FSA (7,27g) sattes. Blandingen varmes igjen til 150-25 160°C. Ved amintall 2-5 mg KOH/g resin kjøres et vakuum (100-150 mbar), hvor rest vann, xylen og butylglykol fjernes. Sluttproduktet tynnes i white spirit high flash (96,80g) før nedkjøling. Sluttsyretallet er 29 mg KOH/g resin.

c) Oppnådde malingsegenskaper for nanobindemiddel fremstilt i eksempel 7b Alkydharpiks (26,48g), white spirit high flash (17,88g) og Ca-tørker (2,40g) blandes og settes til røring på dissolver. Titandioksid (81,36g), fyllstoff  
 5 (kalsiumkarbonat, 58,68g) og Bentone (2,04 g) settes til blandingen. Riv blandingen i 10-20 min.  
 Rørehastigheten senkes, og følgende sattes så: Alkydharpiks (134,56g), produktet fra pkt 7b) (68,15g), white spirit high flash (64,13g), kobolt tørker 10% (1,28), Zr-tørker 18% (1,40 g) og skinnhindrende middel (1,64 g).

10

Referansemaling lages på samme måte, hvor produktet fra pkt 7b) erstattes med alkydharpiks, korrigert for tørrstoff.

Malingene appliseres på glassplater for test av Beck-Koller tørk (120µm våtfilmtykkelse) og König pendulum hardness tester (100 µm våtfilmtykkelse).

15 Følgende resultater er oppnådd:

Tabell 8

Maling	Beck-Koller T1 [h]	Beck-Koller T2 [h]	Beck-Koller T3 [h]	Beck-Koller T4 [h]	König Pendel 1 døgn	König Pendel 4 døgn	König Pendel 7 døgn	König Pendel 14 døgn
Eks. 7	3	11	14	22	7	7	8	9
Ref.	3	11	17	29	5	5	6	7

Eksempel 820 Lufttørkende nanobindemiddel basert på Si-kjerne og færre amingrupper i alkydmaling

a) Fremstilling av polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer med Si-kjerne fremstilt fra blanding av silaner for færre amingrupper

25
 

Polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer (275,33g), som gitt i eksempel 1 og butylglykol (505g) veies i en 2- liters kolbe (blanding 1). En blanding av tetraetoksisilan (178,475g) og butylglykol (2000g) røres ut separat (blanding 2). En tredje blanding av vann (34,265g) og butylglykol (350g) røres ut separat (blanding

3). Blanding 1 og blanding 2 røres ut sammen og varmes opp til 50°C. Blanding 3 tilsettes deretter dråpevis i kolben ved romtemperatur. Blandingen røres ut i 10 min. Blandingen kjøres deretter med god røring og reflux i 60 min.

Destillasjonsproduktene destilleres av, hvor trykket reduseres ved behov.

5

b) Fremstilling av lufttørkende bindemiddel med Si-kjerne. Med talloljefettsyre og ftalsyreanhydrid

Polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer (90,18g) som vist over, løst i butylglykol (tørrstoff 50%) satses i en ½-liters rundkolbe. Xylen (120,60g) satses så før talloljefettsyre (26,30g) satses. Vannfelle fylles med xylen. Blandingen varmes til 140-150°C under god røring (200 rpm) og inert atmosfære (N<sub>2</sub>).

10

Kondensasjonsproduktet vann tappes av og xylen kjøres tilbake til rundkolben under prosessen. Ved et syretall 10 mg KOH/g resin, avkjøles satsen til under destillasjonstemperatur og FSA (17,17g) satses. Blandingen varmes igjen til 140-150°C. Ved amintall 2-8 mg KOH/g resin kjøres et vakuum (100-150 mbar), hvor rest vann, xylen og butylglykol fjernes. Sluttproduktet tynnes i white spirit high flash (165,75g) . Sluttstyretallet er 21 mg KOH/g resin.

15

c) Oppnådde malingssegenskaper for nanobindemiddel fremstilt i eksempel 8b)

20

Alkydharpiks (26,48g), white spirit high flash (17,88g) og Ca-tørker (2,40g) blandes og settes til røring på dissolver. Titandioksid (81,36g), fyllstoff (kalsiumkarbonat, 58,68g) og Bentone (2,04 g) settes til blandingen. Riv blandingen i 10-20 min.

Rørehastigheten senkes, og følgende satses så: Alkydharpiks (134,56g), produktet fra pkt 8b) (73,49g), white spirit high flash (58,79g), kobolt tørker 10% (1,28), Zr-tørker 18% (1,40 g) og skinnhindrende middel (1,64 g).

25

Referansemaling lages på samme måte, hvor produktet fra pkt 8b) erstattes med alkydharpiks, korrigeret for tørrstoff.

30

Malingene appliseres på glassplater for test av König pendulum hardness tester (100 µm våtfilmtykkelse).

Følgende resultater er oppnådd:

Tabell 9

Maling	König Pendel 1 døgn	König Pendel 4 døgn	König Pendel 7 døgn	König Pendel 14 døgn
Eks. 8	6	10	12	15
Ref.	5	5	6	7

Eksempel 9

5 Lufttørkende nanobindemiddel basert på Si-kjerne og med metylgrupper (for lavere viskositet) i alkydmaling

a) Fremstilling av polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer med Si-kjerne og metylgrupper

Butylglykol (800g) og metyltrietoksisilan (334,3g) veies i en 2-liters kolbe.

10 Blandingen røres under inert atmosfære. En blanding av vann (101,25g) og butylglykol (200g) tilsettes dråpevis i kolben ved romtemperatur. Blandingen røres i 10 min. Blandingen kjøres deretter med god røring og reflux i 60 min. En blanding av aminpropyltrietoksisilan (415,05g), ftalsyreanhydrid (2,56g) og butylglykol (800g) tilsettes dråpevis i kolben ved romtemperatur. En blanding av  
15 vann (101,25g) og butylglykol (283g) tilsettes dråpevis i kolben ved romtemperatur. Blandingen røres i 10 min. og kjøres med god røring og reflux i 60 min. Destillasjonsproduktene destilleres av, hvor trykket reduseres ved behov.

20 b) Fremstilling av lufttørkende bindemiddel med Si-kjerne og metylgrupper. Med soyafettsyre og ftalsyreanhydrid

Polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer (144,92g) som vist over, løst i butylglykol (tørrestoff 34,4%) satses i en ½-liters rundkolbe. Xylen (72,85g) satses så før soyafettsyre (69,81g) satses. Vannfelle fylles med xylen. Blandingen varmes til 150-160°C under god røring (200 rpm) og inert atmosfære (N<sub>2</sub>).

25 Kondensasjonsproduktet vann tappes av og xylen kjøres tilbake til rundkolben under prosessen. Ved et syretall 10 mg KOH/g resin, avkjøles satsen til under destillasjonstemperatur og FSA (3,19g) satses. Blandingen varmes igjen til 150-

160°C. Ved amintall 2-8 mg KOH/g resin kjøres et vakuum (100-150 mbar), hvor restvann, xylen og butylglykol fjernes. Sluttproduktet tynnes i white spirit high flash (140,24g) før nedkjøling. Sluttsyretallet er 6 mg KOH/g resin.

- 5 c) Oppnådde malingsegenskaper for nanobindemiddel fremstilt i eksempel 9b) Alkydharpiks (26,48g), white spirit high flash (17,88g) og Ca-tørker (2,40g) blandes og settes til røring på dissolver. Titandioksid (81,36g), fyllstoff (kalsiumkarbonat, 58,68g) og Bentone (2,04 g) settes til blandingen. Riv blandingen i 10-20 min.
- 10 Rørehastigheten senkes, og følgende satses så: Alkyd harpiks (134,56g), bindemiddelet fra pkt 9b) (62,34g), white spirit high flash (69,94g), kobolt tørker 10% (1,28), Zr-tørker 18% (1,40 g) og skinnhindrende middel (1,64 g).

15 Referansemaling lages på samme måte, hvor produktet fra pkt 9b) erstattes med alkydharpiks, korrigert for tørrstoff.

Malingene appliseres på glassplater for test av König pendulum hardness tester (100 µm våtfilmtykkelse). Høyskjærviskositet og tørrstoff er målt.

Følgende resultater er oppnådd:

Tabell 10

Maling	ICI C&P viskositet 25°C [P]	Tørrstoff i maling [%]	König Pendel 1 døgn	König Pendel 4 døgn	König Pendel 7 døgn	König Pendel 14 døgn
Eks. 8	2,9	72,5	6	7	10	10
Ref.	2,9	73,4	6	7	7	7

20

### Eksempel 10

#### Lufttørkende nanobindemiddel basert på Si-kjerne og med færre amingrupper i alkydmaling

- 25 a) Fremstilling av polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer med Si-kjerne fremstilt fra blanding av silaner for færre amingrupper

Polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer (275,33g), som gitt i eksempel 1 og butylglykol (505g) veies i en 2- liters kolbe (blanding 1). En blanding av



tetraetoksisilan (178,475g) og butylglykol (2000g) røres ut separat (blanding 2). En tredje blanding av vann (34,265g) og butylglykol (350g) røres ut separat (blanding 3). Blanding 1 og blanding 2 røres ut sammen og varmes opp til 50 °C. Blanding 3 tilsettes deretter dråpevis i kolben ved romtemperatur. Blandingen røres ut i 10 min. Blandingen kjøres deretter med god røring og reflux i 60 min.

Destillasjonsproduktene destilleres av, hvor trykket reduseres ved behov.

b) Fremstilling av lufttørkende bindemiddel med Si-kjerne og færre amingrupper.

Med soyafettsyre og ftalsyreanhydrid

Polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer (110,86g) som vist over, løst i butylglykol (tørrestoff 46,2%) satses i en ½-liters rundkolbe. Xylen (127,87g) satses så før soyafettsyre (67,46g) satses. Xylen fylles i vannfelle. Blandingen varmes til 140-150°C under god røring (200 rpm) og inert atmosfære (N<sub>2</sub>).

Kondensasjonsproduktet vann tappes av og xylen kjøres tilbake til rundkolben under prosessen. Ved et syretall 10 mg KOH/g resin, avkjøles satsen til under destillasjonstemperatur og FSA (11,14g) satses. Blandingen varmes igjen til 140-150°C. Ved amintall 2-5 mg KOH/g resin kjøres et vakuum (100-150 mbar), hvor rest vann, xylen og butylglykol fjernes. Sluttproduktet tynnes i white spirit high flash (182,67g). Sluttsyretallet er 18 mg KOH/g resin.

20

c) Oppnådde malingsegenskaper for nanobindemiddel fremstilt i eksempel 10b)

Alkydharpiks (26,48g), white spirit high flash (17,88g) og Ca-tørker (2,40g) blandes og settes til røring på dissolver. Titandioksid (81,36g), fyllstoff (kalsiumkarbonat, 58,68g) og Bentone (2,04 g) settes til blandingen. Riv blandingen i 10-20 min.

25

Rørehastigheten senkes, og følgende satses så: Alkydharpiks (134,56g), produktet fra pkt 10b) (82,15g), white spirit high flash (50,13g), kobolt tørker 10% (1,28), Zr-tørker 18% (1,40 g) og skinnhindrende middel (1,64 g).

Referansemaling lages på samme måte, hvor produktet fra pkt 10b) erstattes med alkydharpiks, korrigeret for tørrestoff.

30

Malingene appliseres på glassplater for test av König pendulum hardness tester (100 µm våtfilmtykkelse).

Følgende resultater er oppnådd:

Tabell 11

Maling	König Pendel 1 døgn	König Pendel 4 døgn	König Pendel 7 døgn	König Pendel 14 døgn
Eks. 10	6	7	8	10
Ref.	5	5	6	7

5 Eksempel 11

Lufttørkende nanobindemiddel basert på Al/Si-kjerne i alkydmaling

a) Fremstilling av polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer med Si/Al-kjerne  
 Butylglykol (250g) og aluminium di(sek-butoksid)-acetoedikk ester kelat (150,50g) veies i en 2- liters kolbe. Blandingen røres inn under inert atmosfære. En blanding  
 10 av vann (27g) og butylglykol (500g) tilsettes dråpevis i kolben i 18 min. ved romtemperatur. Blandingen røres inn i 10 min. En blanding av aminpropyltrietoksysilan (110,685g), ftalsyreanhydrid (0,166g) og butylglykol (1000g) tilsettes dråpevis i kolben ved romtemperatur. Når all aminpropyltrietoksysilan er satset (20 min), kjøres blandingen med god røring og  
 15 refluks i 60 min.

Termostaten settes på 160 °C. Destillasjonsproduktene destilleres av, hvor trykket reduseres ved behov. Destillasjonen avsluttes ved 160 °C og mindre enn 1 dråpe destillat per sekund ((20-50 mbar).

20 b) Fremstilling av lufttørkende bindemiddel med Si/Al-kjerne. Med soyafettsyre.

Polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer (254,17g) som vist over, løst i butylglykol (tørrestoff 32,3%) sattes i en ½-liters rundkolbe. Xylen (62,66g) sattes så før soyafettsyre (24,14g) sattes. Xylen fylles i vannfelle. Blandingen varmes til 150-160°C under god røring (200 rpm) og inert atmosfære (N<sub>2</sub>).

25 Kondensasjonsproduktet vann tappes av og xylen kjøres tilbake til rundkolben under prosessen. Ved amintall 2-5 mg KOH/g resin kjøres et vakuum (100-150

mbar), hvor rest vann, xylen og butylglykol fjernes. Sluttproduktet tynnes i white spirit high flash (107,04g). Sluttsyretallet er 30 mg KOH/g resin.

c) Oppnådde malingsegenskaper for nanobindemiddel fremstilt i eksempel 11b)

5 Alkydharpiks (26,48g), white spirit high flash (17,88g) og Ca-tørker (2,40g) blandes og settes til røring på dissolver. Titandioksid (81,36g), fyllstoff (kalsiumkarbonat, 58,68g) og Bentone (2,04 g) settes til blandingen. Riv blandingen i 10-20 min.

Røre hastigheten senkes, og følgende satses så: Alkydharpiks (134,56g),  
10 produktet fra pkt 11b) (62,08g), white spirit high flash (70,20g), kobolt tørker 10% (1,28), Zr-tørker 18% (1,40 g) og skinnhindrende middel (1,64 g).

Referansemaling lages på samme måte, hvor produktet fra pkt 11b) erstattes med alkydharpiks, korrigert for tørrstoff.

15 Malingene appliseres på glassplater for test av Beck-Koller tørk (120 µm våtfilmtykkelse) og König pendulum hardness tester (100 µm våtfilmtykkelse).

Følgende resultater er oppnådd:

Tabell 12

Maling	Beck-Koller T1 [h]	Beck-Koller T2 [h]	Beck-Koller T3 [h]	Beck-Koller T4 [h]	König Pendel 1 døgn	König Pendel 4 døgn	König Pendel 7 døgn	König Pendel 14 døgn
Eks. 11	2,5	5	5,5	13	10	11	13	15
Ref.	2,5	11,5	19	> 48	6	7	7	7

20

### Eksempel 12

#### Lufttørkende nanobindemiddel basert på Al/Si-kjerne i alkydmaling

a) Fremstilling av polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer med Al/Si-kjerne  
Butylglykol (600g) og aluminium di(sek-butoksid)-acetoeddik ester kelat (135,90g)  
25 veies i en 2-liters kolbe. Blandingens røres inn under inert atmosfære. En blanding av vann (16,2g) og butylglykol (300g) tilsettes dråpevis i kolben i 18 min. ved

romtemperatur. Blandingen røres inn i 10 min. En blanding av aminpropyltrietoksysilan (33,206g), ftalsyreanhydrid (0,18g) og butylglykol (600g) tilsettes dråpevis i kolben ved romtemperatur. Når all aminpropyltrietoksysilan er satset (20 min), kjøres blandingen med god røring og reflux i 60 min.

5

Sett termostaten på 160 °C. Destillasjonsproduktene destilleres av, hvor trykket reduseres ved behov. Destillasjonen avsluttes ved 160 °C og mindre enn 1 dråpe destillat per sekund ((20-50 mbar).

10 b) Fremstilling av lufttørkende bindemiddel med Al/Si-kjerne. Med soyafettsyre.

Polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer (165,90g) som vist over, løst i butylglykol (tørrestoff 51,8%) satses i en ½-liters rundkolbe. Xylen (65,60g) satses så før soyafettsyre (6,42g) satses. Xylen fylles i vannfelle. Blandingen varmes til 150-155°C under god røring (200 rpm) og inert atmosfære (N<sub>2</sub>).

15 Kondensasjonsproduktet vann tappes av og xylen kjøres tilbake til rundkolben under prosessen. Ved amintall 2-10 mg KOH/g resin kjøres et vakuum (100-150 mbar), hvor rest vann, xylen og butylglykol fjernes. Sluttproduktet tynnes i white spirit high flash (112,07g) før nedkjøling. Sluttsyretallet er 6 mg KOH/g resin.

20 c) Oppnådde malingsegenskaper for nanobindemiddel fremstilt i eksempel 12b) Alkydharpiks (26,48g), white spirit high flash (17,88g) og Ca-tørker (2,40g) blandes og settes til røring på dissolver. Titandioksid (81,36g), fyllstoff (kalsiumkarbonat, 58,68g) og Bentone (2,04 g) settes til blandingen. Riv blandingen i 10-20 min.

25 Rørehastigheten senkes, og følgende satses så: Alkydharpiks (134,56g), produktet fra pkt 12b) (63,12g), white spirit high flash (69,16g), kobolt tørker 10% (1,28), Zr-tørker 18% (1,40 g) og skinnhindrende middel (1,64 g).

Referansemaling lages på samme måte, hvor produktet fra pkt 12b) erstattes med alkydharpiks, korrigert for tørrestoff.

30

Malingene appliseres på glassplater for test av Beck-Koller tørk (120µm våtfilmtykkelse) og König pendulum hardness tester (100 µm våtfilmtykkelse).

Følgende resultater er oppnådd:

Tabell 13

Maling	Beck- Koller T1 [h]	Beck- Koller T2 [h]	Beck- Koller T3 [h]	König Pendel 1 døgn	König Pendel 4 døgn	König Pendel 7 døgn	König Pendel 14 døgn
Eks. 12	3	7,5	9,5	11	14	15	17
Ref.	2,5	11,5	19	6	7	7	7

Eksempel 135 Lufttørkende nanobindemiddel basert på Zr/Si-kjerne i alkydmalinga) Fremstilling av polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer med Zr/Al-kjerne

Butylglykol (800g), eddiksyre (23,75g) og zirkon isopropoksid (280,78g) veies i en 2- liters kolbe. Blandingen røres inn under inert atmosfære. En blanding av vann (22,68g) og butylglykol (400g) tilsettes dråpevis i kolben i 18 min. ved romtemperatur. Blandingen røres inn i 10 min. En blanding av aminpropyltrietoksysilan (44,274g), ftalsyreanhydrid (0,066g) og butylglykol (800g) tilsettes dråpevis i kolben ved romtemperatur. Når all aminpropyltrietoksysilan er satset (20 min), kjøres blandingen med god røring og reflux i 60 min.

15

b) Fremstilling av lufttørkende bindemiddel med Zr/Al-kjerne. Med soyafettsyre

Polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer (196,02g) som vist over, løst i butylglykol (tørrstoff 27,2%) sattes i en ½-liters rundkolbe. Xylen (48,32g) sattes så før soyafettsyre (47,01g) sattes. Xylen fylles i vannfelle. Blandingen varmes til 155-160°C under god røring (200 rpm) og inert atmosfære (N<sub>2</sub>).

20

Kondensasjonsproduktet vann tappes av og xylen kjøres tilbake til rundkolben under prosessen. Ved amintall 2-7 mg KOH/g resin kjøres et vakuum (100-150 mbar), hvor rest vann, xylen og butylglykol fjernes. Sluttproduktet tynnes i white spirit high flash (130,87g). Sluttsyretallet er 48 mg KOH/g resin.

25

## c) Oppnådde malingssegenskaper for nanobindemiddel fremstilt i eksempel 13b)

Alkyd harpiks (26,48g), white spirit high flash (17,88g) og Ca-tørker (2,40g) blandes og settes til røring på dissolver. Titandioksid (81,36g), fyllstoff (kalsiumkarbonat, 58,68g) og Bentone (2,04 g) settes til blandingen. Riv blandingen i 10-20 min.

- 5 Rørehastigheten senkes, og følgende sattes så: Alkydharpiks (134,56g), produktet fra pkt 13b) (69,89g), white spirit high flash (62,39g), kobolt tørker 10% (1,28), Zr-tørker 18% (1,40 g) og skinnhindrende middel (1,64 g).

Referansemaling lages på samme måte, hvor produktet fra pkt 13b) erstattes med alkydharpiks, korrigeret for tørrstoff.

Malingene appliseres på glassplater for test av Beck-Koller tørk (120µm våtfilmtykkelse) og König pendulum hardness tester (100 µm våtfilmtykkelse).

Følgende resultater er oppnådd:

15 Tabell 14

Maling	König Pendel 1 døgn	König Pendel 4 døgn	König Pendel 7 døgn	König Pendel 14 døgn
Eks. 13	11	9	9	9
Ref.	5	5	6	7

#### Eksempel 14

a) Fremstilling av nanobindemiddel som er vanntynnbart

- 20 Polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer, som gitt i eksempel 1, sattes i en ½-liters rundkolbe (110,59g). Denne er løst i xylen og etanol i forhold 1:1 (tørrstoff 45,98%). Xylen (129,03g) og soyafettsyre (57,05g) sattes. Xylen fylles i vannfelle etter at etanol er destillert av. Blandingens varmes til 140-145°C under god røring (200 rpm) og inert atmosfære (N<sub>2</sub>). Kondensasjonsproduktet vann tappes av og
- 25 xylen kjøres tilbake til rundkolben under prosessen. Ved syretall > 10mg KOH/g resin sattes FSA (23,56g). Løsningen varmes til 145-150°C. Ved et syretall på ca

5 kjøres et vakuum (100-150 mbar) for å dra av xylen og kondensasjonsvann fra prosessen. TMA satses (7,22 g) ved 125°C, og løsningen varmes videre til 130°C. 20 min etter at TMA er løst avkjøles blandingen.

Sluttsyretallet er 28 mg KOH/g resin.

5

b) Bindemiddelet (10g) fra pkt 14a) tynnes til 60% tørrstoff i butylglykol.

Ammoniakk (0,2 g, 25%-løsning) og vann (3,8 g) røres inn. Løsningen er klar.

### Eksempel 15

10

#### Bestemmelse av partikkelstørrelsesfordeling for lufttørkende nanobindemiddel basert på Si-kjerne

##### a) Fremstilling av polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer med Si-kjerne og færre amingrupper

15

Polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer (758,89g), som gitt i eksempel 1 og butylglykol (450g) veies i en 2- liters kolbe (blanding 1). En blanding av tetraetoksisilan (164,32g) og butylglykol (550g) røres ut separat (blanding 2). En tredje blanding av vann (62,86g) og butylglykol (720,66g) røres ut separat (blanding 3). Blanding 1 og blanding 2 røres ut sammen og varmes opp til 50°C. Blanding 3 tilsettes deretter dråpevis i kolben ved romtemperatur. Blanding 20 røres ut i 10 min. Blanding kjøres deretter med god røring og reflux i 60 min. Destillasjonsproduktene destilleres av, hvor trykket reduseres ved behov.

##### b) Fremstilling av lufttørkende bindemiddel med Si-kjerne. Med soyafettsyre og ftalsyreanhydrid.

25

Polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer (40,77g) som vist over, løst i butylglykol (tørrstoff 68,35%) satses i en ½-liters rundkolbe. Xylen (159,58g) satses så før soyafettsyre (35,19g) satses. Xylen fylles i vannfelle. Blanding varmes til 140-150°C under god røring (200 rpm) og inert atmosfære (N<sub>2</sub>). Kondensasjonsproduktet vann tappes av og xylen kjøres tilbake til rundkolben 30 under prosessen. Ved et syretall 10 mg KOH/g resin, avkjøles satsen til under destillasjonstemperatur og FSA (5,94g) satses. Blanding varmes igjen til 140-150°C. Ved amintall 2-5 mg KOH/g resin kjøres et vakuum (100-150 mbar), hvor

rest vann, xylen og butylglykol fjernes. Sluttproduktet tynnes i white spirit high flash (178,53g. Sluttsyretallet er 9 mg KOH/g resin.

- 5 c) Partikkelstørrelsen og størrelsesfordelingen ble bestemt ved å bruke lyssprednings metode (Zetasizer DTS5300, Malvern Instruments Ltd, England). Figur 1 viser partikkelstørrelsesfordelingen for polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer, fremstilt i eksempel 15a, der prøven er analysert 3 ganger. Den gjennomsnittlige partikkelstørrelsen er 14 nm. Figur 2 viser
- 10 partikkelstørrelsesfordelingen for bindemiddel dispersjon fremstilt i eksempel 15b (10 vekt% i THF) der prøven er analysert 3 ganger. Den gjennomsnittlige partikkelstørrelsen er 35 nm.



## P A T E N T K R A V

1. Bindemiddel til lufttørkende maling, basert på metalloksidholdige nanopartikler med umettede organiske grener, k a r a k t e r i s e r t v e d at minst ett metallatom i nanopartikkelen er kjemisk bundet til en organisk gren med umettede fettsyrer eller derivater derav.
2. Bindemiddel som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at metalloksid og organisk gren er knyttet til hverandre med hydrolysestabile kovalente kjemiske bindinger.
3. Bindemiddel som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at metallatomet i de metalloksidholdige nanopartikler er valgt blant Si, Al, Zr, Ce, Zn, Sn, Fe og Ti.
4. Bindemiddel som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at bindemiddelet inkluderer følgende kjemiske delstruktur:
- $$O_{1,5}Si-(CH_2)_p-NH-C(O)-(CH_2)_q-(CH=CH)_x-(CH_2)_r-(CH=CH-CH_2)_y-(CH_2)_s-(CH=CH)_z-(CH_2)_t-CH_3$$
- hvor p er et heltall fra 1 til 24  
q, r, s, t er et heltall fra 0 til 21  
x, z er et heltall fra 0 til 4  
y er et heltall fra 0 til 6
- og oksygenatomene i  $O_{1,5}Si$  – delen er bundet til metallatomer.
5. Bindemiddel som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at bindemiddelet er løselig eller dispergerbart i vann.
6. Bindemiddel som angitt i kravene 1-5, k a r a k t e r i s e r t v e d at bindemiddelet foreligger i en blanding med partikler valgt blant metalloksidpartikler, organiske pigmenter og fyllstoffer.
7. Bindemiddel som angitt i krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at partiklene har en diameter mellom 5 nm og 1000 nm.
8. Bindemiddel som angitt i krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at metalloksidpartiklene er valgt blant silisiumoksid, aluminiumoksid, titanoksid, zirkoniumoksid og jernoksid.
9. Fremgangsmåte for fremstilling av bindemiddel ifølge krav 1-8, hvor

det i et første trinn lages en polyforgrenet organisk/uorganisk hybridpolymer idet hydrolyserbare metallforbindelser med funksjonelle amingrupper omsettes gjennom hydrolyse og kondensasjon k a r a k t e r i s e r t v e d at fremgangsmåten omfatter minst ett ytterligere prosesstrinn, i hvilket én eller

5 flere av de nevnte funksjonelle amingruppene omsettes med minst én umettet fettsyre eller derivat av umettet fettsyre slik at det dannes en kovalent kjemisk binding eller ionebinding mellom N-atomet i den funksjonelle amingruppen og minst ett atom i den umettete fettsyren eller derivatet av umettet fettsyre.

10. Fremgangsmåte som angitt i krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at den hydrolyserbare metallforbindelsen med funksjonelle amingrupper velges blant

10 3-aminpropyltrietoksysilan og 3-aminpropyltrimetoksysilan.

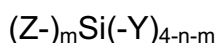
11. Fremgangsmåte som angitt i krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at den i første trinn videre omfatter omsetning av hydrolyserbare metallforbindelser uten funksjonelle amingrupper i tillegg til hydrolyserbare metallforbindelser med

15 funksjonelle amingrupper.

12. Fremgangsmåte som angitt i krav 11, k a r a k t e r i s e r t v e d at de hydrolyserbare metallforbindelser uten funksjonelle amingrupper velges blant alkoksider og karboksylater av silisium, aluminium, titan og zirkonium.

13. Fremgangsmåte som angitt i krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter omsetning av minst et silan med følgende sammensetning:

20



hvor n er et heltall fra 0 til 2

m er et heltall fra 1 til 3

Y er valgt blant alkoksy, karboksyl og halogen

Z er valgt blant hydrogen, alkyl, aryl, substituert alkyl, substituert aryl.

25

14. Fremgangsmåte som angitt i krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at de funksjonelle amingrupper omsettes med organiske forbindelser valgt blant anhydrider, epoksyforbindelser, estere, mettede organiske syrer, sulfonsyrer og hydroksysyrer i tillegg til de umettete fettsyrene eller derivatene av umettete

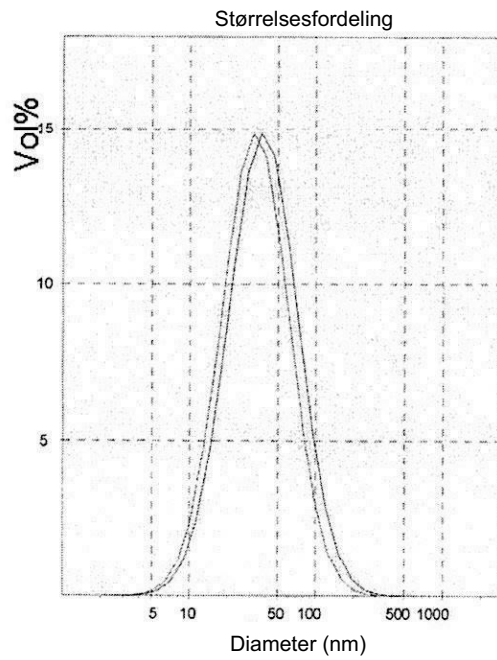
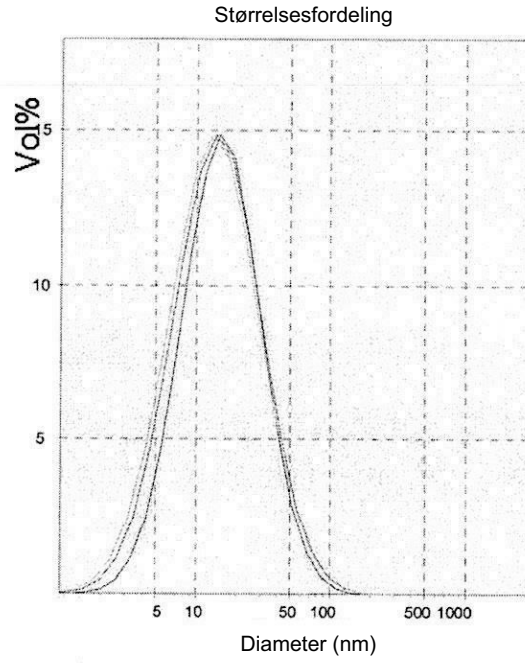
30 fettsyrer.

15. Fremgangsmåte som angitt i krav 14, k a r a k t e r i s e r t v e d at den organiske forbindelsen er minst ett syklisk anhydrid, og de amidstrukturer som

resulterer fra omsetning med det sykliske anhydrid, deprotoneres og dermed ioniseres med egnete baser eller alkaliske forbindelser.

16. Fremgangsmåte som angitt i krav 15, k a r a k t e r i s e r t v e d at det sykliske anhydrid er ftalsyreanhydrid.
- 5 17. Fremgangsmåte som angitt i krav 14, k a r a k t e r i s e r t v e d at den organiske forbindelse har minst én funksjonell karboksylsyregruppe, som etter omsetningen deprotoneres og dermed ioniseres med egnete baser eller alkaliske forbindelser.
18. Fremgangsmåte som angitt i krav 14, k a r a k t e r i s e r t v e d at den 10 organiske forbindelsen er trimellitinsyreanhydrid.
19. Lufttørkende maling eller lakk, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder minst ett bindemiddel som angitt i kravene 1-8).
20. Lufttørkende maling eller lakk som angitt i krav 19, k a r a k t e r i s e r t v e d at den i tillegg inneholder ett eller flere andre bindemidler.
- 15 21. Lufttørkende maling eller lakk som angitt i krav 20, k a r a k t e r i s e r t v e d at ett eller flere av de andre bindemidlene er valgt blant alkyd, fettsyremodifisert polyester, fettsyremodifisert polyuretan, linolje, uretanmodifisert alkyd, allylfunksjonell akryl eller fettsyremodifisert akryl.
22. Lufttørkende maling eller lakk som angitt i krav 19-21, k a r a k t e r i s e r t 20 v e d at malingen/lakken inneholder 1-90 vektprosent bindemiddel.
23. Lufttørkende maling eller lakk som angitt i krav 19-22, k a r a k t e r i s e r t v e d at malingen er valgt blant polyamidtikotrop alkydmaling og polyuretantikotrop alkydmaling.
24. Anvendelse av lufttørkende maling eller lakk ifølge krav 19-23, for påføring av 25 substrat.

Figur 1



Figur 2