(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 894837 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 894837

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C09D 5/14
C09D177/06
C09D179/02
C09D127/06
C09D145/00
C09D193/04

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **12.10.1989**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **12.10.1989**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **14.04.1990**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

13.10.1988 GB 8824003 12.05.1989 GB 8910970

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •**Courtaulds Coatings Limited,** 18 Hanover Square London W1A 2BB, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •**Hunter, Julian Edward,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
2 •**Reid, James,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
3 •**Arnold, David Edward John,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
4 •**Hails, George,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
5 •**Baxter, Kenneth Ford,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
6 •**Andrews, Adrian Ferguson,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
7 •**Nunn, Michael John,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Kasvustoa estäviä päällystekoostumuksia
Växthämmande beläggningskompositioner

Kasvustoa estäviä päällystekoostumuksia

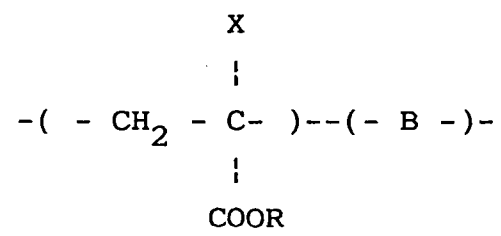
Tämä keksintö koskee kasvittumista estäviä päällysteitä. Kasvittumista estävää päällystettä käytetään pintapäällysteenä laivojen rungoissa ehkäisemään meriorganismien, kuten kotiloiden ja levien kiinnittymistä ja kasvua, yleensä vapauttamalla meriorganismeille myrkyllistä ainetta.

Perinteisesti kasvittumista estävät päällysteet ovat koostuneet suhteellisen inertistä sideaineesta ja biologisesti myrkyllisestä, pigmentistä, joka uuttuu maalista. Sideaineista, joita on käytetty, ovat vinyylihartsit, erityisesti vinyylikloridi/vinyyliasetaattikopolymeeri ja kolofonihartsi. Vinyylihartsit ovat meriveteen liukenemattomia ja niihin perustuvissa maaleissa käytetään suurta pigmenttipitoisuutta niin, että pigmenttihiukkasten välillä on kosketus uuttumisen takaamiseksi. Kolofonihartsi on kova ja hauras hartsi, joka on hyvin lievästi liukoinen meriveteen. Biologisesti myrkyllinen pigmentti uuttuu hyvin vähitellen kolofonihartsisideainetta olevasta matriisista käytössä jättäen jäljelle kolofonihartsia olevan rankomatriisin, joka huuhtoutuu pois rungon pinnalta sallien biologisesti myrkyllisen pigmentin uuttumisen syvältä maalikalvosta.

Menestyksellisimpiä kasvittumista estäviä maaleja viime vuosina ovat olleet "itsekiillottuvat kopolymeeri" -maalit, jotka perustuvat polymeerisideaineeseen, johon biologisesti myrkylliset triorganotinayhdisteet ovat kemiallisesti sitoutuneet ja josta merivesi vähitellen hydrolysoi biologisesti myrkyllisiä yhdisteitä, kuten on kuvattu esimerkiksi patentissa GB-A-1 457 590. Polymeeri, josta triorganotinayhdisteet ovat hydrolysoituneet, muuttuu liukoiseksi meriveteen niin, että kun uloin maalikerros tyhjenee biomyrkystä, se pyyhkiytyy rungon pinnalta laivan liikkuessa meriveden läpi. Itsekiillottuvia kopoly-

meerimaaleja, jotka vapauttavat biologisesti myrkyttömiä yhdisteitä, on kuvattu patentissa EP-B-69559 ja EP-A-232006.

Patentissa WO-A-84/02915 kuvataan kasvittumista estävää maalia, jossa on hydrolysoituva, kalvon muodostava, veteen liukenematon, meriveden kuluttama polymeerisideaine, jossa on jaksottain toistuvia ryhmiä, joita esittää kaava

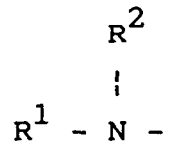


jossa X on vetyatomi tai metyyliryhmä, R on alkyyli-, aryyli-, aralkyyli- tai triorganosilyyliryhmä ja B on etyleenisesti tyydyttämättömän komonomeerin jäännös. Käytännössä on havaittu, että vaikeammin hydrolysoituvat ryhmät R, kuten bensyyli-, aminoalkyyli- tai haloalkyyliryhmät eivät tuota polymeeria, joka liukenee meriveteen, kun taas helpommin hydrolysoituvat ryhmät, kuten trialkyylisilyyliryhmät tuottavat polymeerin, joka hydrolysoituu nopeasti mekaanisesti heikoksi kalvoksi merivedessä.

Patentissa JP-A-54-64633 kuvataan laivojen kasvittumista estävää biomyrkkyä, joka on pitkäketjuinen (12-18 hiiliatomia) lineaarinen alifaattinen primaarinen amiini tai sen suola. Patentissa JP-A-54-110322 kuvataan tiettyjä pitkäketjuisia (12 - 18 hiiliatomia) lineaarissa alifaattisia sekundaarisiä ja tertiäärisiä amiineja laivojen kasvittumista estävinä aineina.

Patentissa US-A-4 675 051 kuvataan laivojen kasvittumista estävää maalia, joka liukenee vähitellen meriveteen ja joka sisältää sideainetta, joka on hartsi, joka on valmistettu kolofonihartsin ja sellaisen alifaattisen polyamiinin reaktiolla, joka sisältää vähintään yhden primaarisen tai sekundaarisen amiiniryhmän.

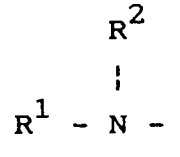
Tämän keksinnön mukainen kasvittumista estävä päällystyskoostumus sisältää sideainetta ja pigmenttiä ja sille on luonteenomaista, että sideaine koostuu ainakin osittain amiinista, jolla on kaava



(I)

jossa R^1 on yksiarvoinen hiilivetyryhmä, joka on johdettu diterpeenistä, ja R^2 ja R^3 ovat kumpikin itsenäisesti vetyatomeja, 1-18 hiiliatomia sisältäviä alkyyliryhmiä tai 6-12 hiiliatomia sisältäviä aryyliryhmiä.

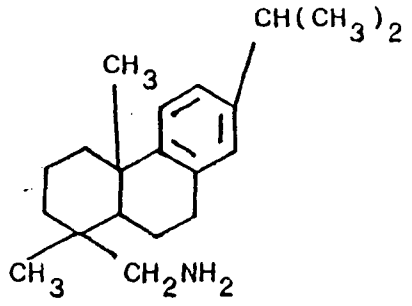
Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä laivan rungon kasvittumisen ehkäisemiseksi levitetään rungolle amiinia, jolla on kaava



(I)

jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat samoja kuin edellä määriteltiin.

Kaavan (I) amiini toimii sekä sideaineena että laivojen kasvittumista estävänä biomyrkkynä. Amiini on edullisesti johdettu kolofonihartsista. Kolofonihartsin pääaineosa on abietiinihappo, johon on sekoittunut muita diterpeenihappoja. Amiini on edullisesti primaarinen tai sekundaarinen amiini. Sekundaariset amiinit, esimerkiksi ne, joissa R^2 on metyyliryhmä, voivat olla tehokkaampia biomyrkkyjä eläinten, kuten kotiloiden aiheuttamaa kasvittumista vastaan, kun taas primaariset amiinit voivat olla tehokkaampia biomyrkkyjä leviä vastaan. Kolofonihartsista johdettu primaarinen amiini on dehydroabietyyliamiini, jota myydään kaupallisesti nimellä "Rosin Amine D", Sen pääaineosa on



Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää vastaavaa sekundaarista tai tertiääristä amiinia, esim. valmisteen Rosin Amine D N-metyyli- tai N,N-dimetyylijohdannaista.

Kaavan (I) amiinit ovat paljon tehokkaampia laivojen biomyrkkyjä kuin patentissa US-A-4 675 051 paljastetut amidoamiinit. Kaavan (I) amiineja voidaan käyttää yksin kirkkaana kasvittumista estävänä lakkana, jota levitetään laivojen rungoille ja muille meressä oleville pinnoille. Amiineja voidaan käyttää myös maalin sideaineena yhdessä pigmenttien kanssa, joilla voi olla tai ei ole kasvittumista estävää aktiivisuutta. Edellä mainituissa patenteissa JP-A-54-64633 ja JP-A-54-110322 kuvatut amiinit eivät ole sopivia käytettäväksi kasvittumista estävien maalien sideaineina tai kasvittumista estävinä lakkoina, joita käytetään ilman lisättyä sideainetta, koska ne eivät kuivu takertumattomaksi kalvoksi, kun niitä levitetään päällysteeksi.

Eräässä edullisessa tämän keksinnön mukaisen kasvittumista estävän päällystyskoostumuksen tyypissä sideaine on kaavan (I) amiinin seos toisen hartsin, edullisesti kalvon muodostavan hartsin kanssa, joka on lievästi liukoinen tai paisuva merivedessä. Tällainen sideaine voi sisältää esimerkiksi 10 - 90 % ja edullisesti 35 - 80 paino-% amiinia ja 90 - 10 % ja edullisesti 65 - 20 paino-% toista hartsia. Esimerkkejä tällaisista kalvon muodostavista sideainehartseista, joita voidaan käyttää yhdessä amii-

nien kanssa, ovat kolofonihartsi tai maleinoitu tai fumaroitu kolofonihartsi. Sekasideaineet ovat helposti kuluvia käytettäessä niitä merivedessä tunnettujen liukoisen matriisin sisältävien, kasvittumista estävien maalien tapaan. Sekasideaineita voidaan käyttää kirkkaana kasvittumista estävänä lakkana tai yhdessä pigmenttien kanssa, edullisesti biomyrkkypigmenttien, kuten kupro-oksidin kanssa kasvittumista estävän maalin muodostamiseksi. Amiini voidaan vaihtoehtoisesti sekoittaa veteen liukenemattomaan, kalvon muodostavaan hartsiin, esimerkiksi vinyylieetteripolymeeriin, kuten vinyyliasetaatti/vinyyli-isobutyylieetterikopolymeeriin, esimerkiksi siihen, jota myydään kauppanimellä "Laroflex". Amiinia voidaan myös käyttää yhdessä vähemmän vesiherkän hartsin, kuten vinyylikloridipolymeerin, erityisesti vinyylikloridi/vinyyliasetaattikopolymeerin tai polyamidin kanssa, erityisesti polyamidin, joka on muodostettu dimeerirasvahaposta, kuten niiden, joita myydään kauppanimellä "Versamid". Tässä tapauksessa saattaa olla edullista käyttää sellaisen pigmentin suurta pigmentin tilavuuspitoisuutta, joka on lievästi liukoinen meriveteen tai reaktiivinen sen kanssa, kuten kupro-oksidi ja/tai sinkkioksidi. Amiinia voidaan käyttää myös myrkyttömän, itsekiillottuvan sideainepolymeerin kanssa, jollaista on kuvattu patentissa US-A-4 593 055 tai EP-A-232 006, tai itsekiillottuvan organotinakopolymeerin kanssa, jollaista on kuvattu patentissa GB-A-1 457 590.

Kaavan (I) amiinia voidaan käyttää myös seoksena yhden tai useamman muun suuren moolimassan amiinin kanssa sideaineen muodostuksessa tämän keksinnön mukaista kasvittumista estävää maalia varten. Sitä voidaan esimerkiksi käyttää yhdessä pitkäketjuisen (12 - 20 hiiliatomia) alifaattisen amiinin, kuten dodekyyliamiinin, heksadekyyliamiinin, oktadekyyliamiinin tai oleyyliamiinin tai tällaisten amiinien seoksen kanssa, esimerkiksi niiden, joita myydään taliamiinina, hydrattuna taliamiinina, kookosamii-

nina tai N-metyylikoosamiinina. Vaikka tällaiset pitkäketjuiset amiinit eivät ole sopivia maalin sideaineina tai lakkoina yksin käytettynä, ne saattavat olla hyödyllisiä pehmitettäessä diterpeeniamiineja, kuten Rosin Amine D-valmistetta. Tällainen amiinien seos sisältää edullisesti vähintään 50 paino-% kaavan (I) amiinia, esimerkiksi 60-90 %. Vastaavasti pitkäketjuista alifaattista amiinia tms on edullisesti läsnä 5 - 50 paino-%:n määrä sideaineen (amiini mukaanluettuna) painosta laskettuna. Tämän keksinnön mukaisen kasvittumista estävän maalin sideaineen tai kasvittumista estävän lakan eräs edullinen muoto koostuu seoksesta, jossa on kaavan (I) amiinia yhdessä kolofonihartsin ja pitkäketjuisen alifaattisen amiinin kanssa, esimerkiksi seoksesta, jossa on 10 - 90 paino-% Rosin Amine D-valmistetta, 5 - 65 paino-% kolofonihartsia ja 5 - 50 paino-% alifaattista amiinia.

Kasvittumista estävän maalin sideaine tai lakka voi vaihtoehtoisesti sisältää seosta, jossa on kaavan (I) amiinia yhdessä moolimassaltaan suuren, edullisesti polymeerisen polyamiinin kanssa. Tällaisia polyamiineja on saatavana kaupallisesti kovetusaineina erityisesti epoksihartseja varten. Dimeerirasvahapoista johdetut "Versamid" -polyamidit ovat usein aminofunktionaalisia. Kauppanimellä "Casamid" myydyt polyamidit ovat vaihtoehtoisia aminofunktionaalisia polyamideja, joita käytetään kovetusaineina ja jotka ovat veteen dispergoituvia. Nämä kovetusaineina myydyt polyamiinit ovat yleensä liian takertuvia käytettäväksi yksin maalin sideainéina tai lakkoina, mutta muodostavat tyydyttävän kalvon, kun niitä käytetään seoksena diterpeeniamiinin, kuten Rosin Amine D-valmisteen kanssa. On havaittu, että "Casamid" -polyamiineilla, kuten "Casamid 360" -valmisteella on biomyrkkyominaisuuksia meressä. Vaikka nämä polyamiinit ovat vähemmän tehokkaita biomyrkkyjä meressä kuin kaavan (I) amiinit, seos saa aikaan sideaineen tai lakan, jossa kaikilla komponenteilla on biomyrk-

kyominaisuuksia meressä. Tällaiset seokset sisältävät edullisesti vähintään 50 paino-% ja edullisemmin 60 - 90 paino-% kaavan (I) amiinia.

Tämän keksinnön mukainen vaihtoehtoinen kasvittumista estävä päällystyskoostumus sisältää pigmenttiä ja sideaineena happofunktionaalista, kalvon muodostavaa polymeeria, jonka happoryhmät ovat hydrolysoituvien suojaryhmien suojaamia, koostumuksen sisältäessä aineosaa, jolla on biomyrkkyominaisuuksia meressä, ja sille on luonteenomaista, että hydrolysoituva suojaryhmä on monoamiiniryhmä, joka muodostaa polymeerin orgaaniseen liuottimeen liukoisen amiinisuolan.

Tämä keksintö kohdistuu edelleen menetelmään laivan rungon kasvittumisen ehkäisemiseksi, jossa menetelmässä levitetään rungolle päällystyskoostumusta, jolla on biomyrkkyominaisuuksia meressä ja joka sisältää sideaineena happofunktionaalista, kalvon muodostavaa polymeeriä, jonka happoryhmät on suojattu hydrolysoituvilla suojaryhmillä, ja jolle on luonteenomaista, että hydrolysoituva suojaryhmä on monoamiiniryhmä, joka muodostaa polymeerin orgaaniseen liuottimeen liukenevan amiinisuolan.

Happofunktionaalinen polymeeri on edullisesti karboksyylihappofunktionaalinen polymeeri, jonka ekvivalenttipaino on 240-600. Edullinen happofunktionaalinen polymeeri on yhden tai useamman olefiinisesti tyydyttämättömän hapon tai anhydridin, esimerkiksi akryylihapon, metakryylihapon, maleiinihapon, maleiinihappoanhydridin, fumaarihapon, itakonihapon tai itakonihappoanhydridin, vinyylibensoehapon (esimerkiksi p-vinyylibensoehapon), 3-butenoiinihapon tai beta-karboksietyyliakrylaatin tai -metakrylaatin additiokopolymeeri vähintään yhden olefiinisesti tyydyttämättömän komonomeerin kanssa. Metakryylihapon tai akryylihapon kopolymeerit ovat edullisia. (Edullinen ekvivalenttipaino 240 - 600 vastaa 14,3 - 35,8 paino-%:n akryylihapposisältöä ja 16,7 - 41,7 paino-%:n metakryylihap-

posisältöä). Happomonomeeri on edullista kopolymeroida yhden tai useamman komonomeerin kanssa, esimerkiksi akryyli- tai metakryyliestereiden, kuten metyyliakrylaatin, metyylimetakrylaatin, etyyliakrylaatin, butyyliakrylaatin tai 2-etyyliheksyylimetakrylaatin, styreenin, akryylinitriilin, vinyyliasetaatin, vinyylibutyraatin, vinyylikloridin tai vinyylipyridiinin kanssa. Terpolymeerit saattavat olla edullisia, esimerkiksi metyylimetakrylaattia tai etyylimetakrylaattia, jotka pyrkivät muodostamaan kovan kalvon, voidaan käyttää yhdessä akrylaatin, kuten etyyliakrylaatin tai erityisesti alkyyliakrylaatin kanssa, jonka alkyyliosassa on 3 - 8 hiiliatomia, kuten butyyliakrylaatin kanssa, joka auttaa muodostamaan joustavamman kalvon. Substituoitua akrylaattiesteriä esimerkiksi voidaan käyttää yhtenä komonomeereista. Tällaisen happopolymeerin moolimassa on edullisesti 1000 - 100 000. Happopolymeerin ekvivalenttipaino (laskettuna happoryhminä) on edullisesti 300 - 440, mikä vastaa n. 15 - 30 paino-%:n akryylihappo- tai metakryylihapposisältöä.

Vaihtoehtoisia happofunktionaalisia polymeereja ovat polymeerit, jotka sisältävät sulfonihappo-, fosfonihappo- tai fosforihappo- (happofosfaatti-) ryhmiä. Jos käytetään vaihtoehtoisia happoryhmiä, niitä on myös edullisesti läsnä additiopolymeerissa, esimerkiksi olefiinisesti tyydyttämättömän fosfoni-, fosfori- tai sulfonihapon additiokopolymeerissa. Esimerkkejä tällaisista tyydyttämättömistä hapoista ovat vinyylifosfonihappo, styreenifosfonihappo, 2-akryyliamidopropaanifosfonihappo, etylideeni-1,1-difosfonihappo, hydroksietyyliakrylaattimonofosfaatti, vinyylisulfonihappo, 2-akryyliamido-2-metyylipropaanisulfonihappo, metallyylisulfonihappo ja styreenisulfonihappo. Polymeereilla, jotka sisältävät vahvempia happoryhmiä, kuten sulfonihapporyhmiä, voi olla suurempi ekvivalenttipaino, esimerkiksi välillä 500 - 5000, edullisesti välillä 1000 - 2000.

Monoamiini, jota käytetään happofunktionaalisen polymeerin amiinisuolan muodostamiseen, sisältää edulli-

sesti vähintään yhden orgaanisen ryhmän, jossa on vähintään 8 hiiliatomia, edullisemmin 8 - 20 hiiliatomia, ja se on edullisesti amiini, joka on myrkyllinen meriorganismeille. Jos tällaista amiinia käytetään, tuloksena oleva amiinisuola voi olla kirkas kasvittumista estävä lakka tai se voi olla pigmentoitu. Monoamiini voi olla esimerkiksi kaavan (I) diterpeenistä johdettu amiini, edullisesti kolofonihartsijohdannainen, esimerkiksi Rosin Amine D. Myrkyllinen amiini voi vaihtoehtoisesti olla alifaattinen amiini, joka sisältää 12 - 20 hiiliatomia sisältävän orgaanisen ryhmän, esimerkiksi suoraketjuinen alkyyli- tai alkenyyliamiini, kuten dodekyyliamiini, heksadekyyliamiini, oktadekyyliamiini tai oleyyliamiini tai amiinien seos, jotka on johdettu alifaattisista ryhmistä, joita on läsnä luonnonrasvoissa ja öljyissä, kuten taliamiini tai hydrattu taliamiini tai kookosamiini. Vaihtoehtoisia amiineja, joita voidaan käyttää suojaavana ryhmänä, ovat aralkyyliamiinit, kuten ne, joita myydään kaupallisesti "fenalkamiineina".

Jos biologisesti myrkytöntä amiinia käytetään happofunktionaalisen polymeerin amiinisuolan muodostukseen, päällystyskoostumuksen tulisi sisältää meribiomyrkkyä. Päällyste sisältää edullisesti pigmenttiä, joka voi olla sama kuin meribiomyrkky.

Happofunktionaalisesta polymeerista muodostettu amiinisuola on oleellisesti liukenematon veteen ja kontrolloi happofunktionaalisen polymeerin liukenemisnopeutta meriveteen. Amiinisuola dissosioituu vähitellen ollessaan pitkään upotettuna meriveteen, esimerkiksi laivan runkoon sen ollessa vesillä. Amiinia vapautuu vähitellen meriveteen. Jäljellä oleva happofunktionaalinen polymeeri konvertoituu vähitellen vapaan hapon tai anionin muotoon ja muuttuu meriveteen liukenevaksi ja pyyhkiytyy vähitellen laivan rungolta. Maalit, jotka sisältävät happofunktionaalisen polymeerin amiinisuoloja, toimivat näin ollen itse-

kiillottuvina päällysteinä. Kun käytetään biologisesti myrkyllistä amiinia, maaleilla on hyvin samantapaiset ominaisuudet kuin tunnetuilla organotinakopolymeerimaaleilla niiden vapauttaessa polymeeriin sitoutunutta biomyrkkyä ja itse polymeerisideaineen liuetessa vähitellen tasaisesti laivan rungolta sen ollessa vesillä.

Suojattu happofunktionaalinen polymeeri voidaan valmistaa additiopolymeroimalla vastaavaa suojattua happofunktionaalista monomeeria, ts. polymeroituvan, etyleenisesti tyydyttämättömän hapon, kuten akryyli- tai metakryylihapon amiinisuolaa yhden tai useamman komonomeerin kanssa. Polymerointi on edullista suorittaa orgaanisessa liuottimessa, kuten ksyleenissä, tolueenissa, butyyliasetaatissa, butanolissa, butoksietanolissa tai metoksipropyyliasetaatissa 60 - 100 ^{o}C:n lämpötilassa käyttäen vapaaradikaalikatalyyttiä, kuten bensoyyliperoksidia tai atsobisisobutyronitriiliä. Amiinisuola on edullista muodostaa liuoksessa polaarisessa organisessa liuottimessa happomonomeerin, kuten akryyli- tai metakryylihapon reaktiolla amiinin kanssa amiinisuolan muodostamiseksi ja polymeroida eristämättä suolaa, vaikka haluttaessa se voidaan eristää. Suojattu happofunktionaalinen polymeeri voidaan vaihtoehtoisesti valmistaa antamalla happofunktionaalisen kopolymeerin, jossa on vapaita karboksyyliryhmiä, reagoida suojausaineena olevan amiinin kanssa amiinisuolan muodostamiseksi. Amiinisuola voidaan muodostaa yksinkertaisesti sekoittamalla keskenään amiinia ja happofunktionaalisen polymeerin liuosta, edullisesti orgaanisessa liuottimessa, kuten aromaattisessa hiilivedyssä, ketonissa, alkoholissa tai eetterialkoholissa.

Kaavan (I) amiini tai amiinilla suojattu happofunktionaalinen polymeeri voidaan sekoittaa pigmentin kanssa käyttäen tavanomaisia maalinsekoitusmenettelyjä koostumuksen aikaansaamiseksi, jossa pigmentin tilavuuspitoisuus on esimerkiksi 25 - 55 %. Pigmentti on edullisesti niukka-

liukoinen pigmentti, jonka liukoisuus meriveteen on 0,5-10 miljoonasosaa painosta, esimerkiksi kupro-oksidi, kuprotiosyanaatti, sinkkioksidi, sinkkieteenibis(ditiokarbamaatti), sinkkidimetyyliditiokarbamaatti, sinkkidietyyliditiokarbamaatti tai kuproeteenibis(ditiokarbamaatti). Nämä niukkaliukoiset pigmentit, jotka ovat kupari- ja sinkkiyhdisteitä, ovat yleensä biomyrkkyjä meressä. Nämä pigmentit tuottavat vesiliukoisia metalliyhdisteitä reaktiolla meriveden kanssa, joten pigmenttihiukkaset eivät säily maalin pinnalla. Niukkaliukoisten pigmenttien seoksia voidaan käyttää; esimerkiksi kupro-oksidia, kuprotiosyanaattia tai sinkkieteenibis(ditiokarbamaattia), jotka ovat erittäin tehokkaita biomyrkkypigmenttejä, voidaan sekoittaa sinkkioksidin kanssa, joka on vähemmän tehokas biomyrkkynä, mutta liukenee hieman nopeammin meriveteen. Sekä kaavan (I) amiinia että amiinilla suojattua happofunktionaalista polymeeria voidaan sekoittaa emäksisen pigmentin, kuten kupro-oksidin tai sinkkioksidin kanssa geelittämättä sideainetta toisin kuin happofunktionaalisia polyemeerejä, jotka sisältävät vapaita karboksyylihapporyhmiä. Amiinisuola suojaa happoryhmiä emäksisen pigmentin aiheuttamaa geelittymistä vastaan.

Maalikoostumus voi lisäksi tai vaihtoehtoisesti sisältää pigmenttiä, joka ei ole reaktiivinen meriveden kanssa, ja se voi olla erittäin liukenematon meriveteen (liukoisuus alle 0,5 miljoonasosaa painosta), kuten titaanidioksidia tai ferrioksidia tai orgaanista pigmenttiä, kuten ftaalosyaniinipigmenttiä. Tällaisia erittäin liukenemattomia pigmenttejä on edullista käyttää alle 40 paino-% maalin koko pigmenttikomponentista ja edullisemmin alle 20 %.

Kasvittumista estävä maali voi sisältää myös eimetlalipitoista biomyrkkyä meriorganismeja varten, esimerkiksi tetrametyylitiuraamidisulfidia, metyleenibis(tiosyanaatti)kaptaania, substituoitua isotiatsolonia tai 2-me-

tyylitio-4-t-butyyliamino-6-syklopropyyliamino-s-triatsiinia.

Tämän keksinnön kasvittumista estävää päällystettä levitetään yleensä liuoksesta orgaanisessa liuottimessa, esimerkiksi aromaattisessa hiilivedyssä, kuten ksyleenissä tai tolueenissa, alifaattisessa hiilivedyssä, kuten lakkabensiinissä, esterissä, kuten butyyliasetaatissa, etoksietyyliasetaatissa tai metoksipropyyliasetaatissa, alkoholissa, kuten butanolissa tai butoksietanolissa tai ketonissa, kuten metyyli-isobutyyliketonissa tai metyyli-isoamyyliketonissa.

Vaihtoehtoisesti tämän keksinnön kasvittumista estävä koostumus voi olla vesipitoinen koostumus, joka sisältää vettä ja veteen sekoittuvaa keraliuotinta. Esimerkkejä keraliuottimista, joita voidaan käyttää, ovat alkoholit, kuten butanoli, glykolieetterit, kuten metoksipropanoli, metoksietanoli, butoksietanoli- ja etoksietanoli ja niiden esterit, kuten metoksipropyyliasetaatti. Kaavan (I) amiinit ja myös happofunktionaaliset polymeerit, jotka on suojattu amiinilla, joka sisältää vähintään 8 hiiliatomia sisältävän orgaanisen ryhmän, ovat liukoisia tällaisiin veden ja keraliuottimen seoksiin, mutta ovat oleellisesti liukenemattomia veteen. Vesipitoiset koostumukset, jotka sisältävät sideaineena kaavan (I) amiinin ja vedellä laimennettavan polyamiinin, kuten "Casamid 360" -valmisteen seosta, tarvitsevat vain pienen määrän orgaanista keraliuotinta, esimerkiksi alle 200 g/l.

Tätä keksintöä kuvataan seuravilla esimerkeillä.

Esimerkki 1

30 tilavuus-% Rosin Amine D-valmistetta ja 20 tilavuus-% "Laroflex" -valmistetta (vinyyliasetaatti/vinyyli-isobutyylieetterikopolymeeri) liuotettiin liuotinsysteemiin, joka sisälsi 37,5 tilavuus-% "Shellsol"-nimistä aromaattista hiilivetyä ja 12,5 tilavuus-% metyyli-isoamyyliketonia, jolloin saatiin kirkas ja kova kasvittumista estävä lakka.

Esimerkin 1 lakan kasvittumista estävät ominaisuudet testattiin käyttäen uuttokoetta. Tässä kokeessa laatta, joka oli päällystetty esimerkin 1 lakkakalvolla, upotettiin synteettistä merivettä sisältävään säiliöön ja poistettiin päiväksi kerran viikossa ja upotettiin pienempään merivesisäiliöön. Pienemmästä säiliöstä otettua merivettä testattiin sitten joka kerta sen myrkyllisyyden suhteen Artemia-lajin (merikatka) ja Amphora-lajin (yksisoluinen levä) meriorganismeja vastaan. Merivesinäytteet, jotka olivat olleet kosketuksessa kalvoon, osoittivat positiivista myrkyllisyyttä kaikkien testattujen 8 viikon ajan, mikä merkitsee, että meribiomyrkkyä uuttui jatkuvasti maalista, pitkän ajanjakson kuluessa.

Esimerkki 2

30 tilavuus-% Rosin Amine D-valmistetta ja 20 tilavuus-% "Versamid 940" -polyamidihartsia liuotettiin liuotinsysteemiin, joka sisälsi 37,5 tilavuus-% ksyleeniä ja 12,5 tilavuus-% butanolia, jolloin saatiin kirkas, kova kasvittumista estävä lakka.

Esimerkki 3

30 tilavuus-% Rosin Amine D-valmistetta ja 20 tilavuus-% kolofonihartsia liuotettiin 50 tilavuus-%:in "Shellsol" -liuotinta kirkkaan kasvittumista estävän lakan muodostamiseksi, joka kykenee liukenemaan vähitellen laivan rungolta pitkäaikaisessa käytössä merivedessä.

Esimerkkien 1 - 3 kasvittumista estävät lakat ruiskutettiin kukin laatoille, jolloin kaikissa tapauksissa muodostui kirkas päällystyskalvo. Laatat kiinnitettiin metallilevyyn, joka upotettiin mereen Englannin etäläranni-kon edustalle, jossa on runsaasti kasvittumisorganismeja. Laatat olivat puhtaita kasvittumisesta 12 kuukauden upotuksen jälkeen.

Esimerkki 4

Seos, jossa oli 80 tilavuus-% Rosin Amine D-valmistetta ja 20 tilavuus-% hartsia, liuotettiin ksyleeniin ja

valssattiin yhteen seoksen kanssa, jossa oli 93 tilavuus-% kupro-oksidia ja 7 tilavuus-% sinkkioksidia, jolloin saatiin maali, jonka kiintoainepitoisuus oli 47 tilavuus-% ja pigmentin tilavuuspitoisuus 47 % (ts. 47 tilavuus-% pigmenttiä kuivuneessa maalikalvossa).

Esimerkki 5

Esimerkki 4 toistettiin käyttäen seosta, jossa oli 80 tilavuus-% kolofonihartsia ja 20 tilavuus-% Rosin Amine D-valmistetta.

Esimerkkien 4 ja 5 maaleja ruiskutettiin laatoille ja upotettiin mereen edellä kuvatulla tavalla. Ne olivat yhä puhtaita kasvittumisesta 12 kuukauden kuluttua.

Esimerkkien 4 ja 5 maalit testattiin myös sentyyp pisessä roottorikokeessa kuin on kuvattu patentissa GB-A-1 457 590. Molemmissa maaleissa tapahtui vähittäistä kalvon paksuuden ohenemista johtuen sideaineen liukenemisesta meriveteen. Esimerkin 4 maalin paksuus oheni puolet pienemmällä nopeudella kuin kaupallisesti menestyksellinen itsekiillottuvaa kopolymeeria oleva kasvittumista estävä maali. Esimerkin 5 maalin paksuus oheni samalla nopeudella kuin kaupallinen maali.

Esimerkki 6

Seos, jossa oli 60 tilavuus-% Rosin Amine D-valmistetta ja 40 tilavuus-% "Laroflex" -valmistetta, liuotettiin "Shellsol" -liuottimeen ja valssattiin kupro-oksidin kanssa maalin saamiseksi, jonka kiintoainepitoisuus oli 47 tilavuus-% ja pigmentin tilavuuspitoisuus 47 %. Valmistettu maali oli kova, kulumaton maali, joka sopii käytettäväksi pikaveneissä.

Esimerkki 7

Valmistettiin 40 %:nen liuos metakryylihapon, etyylimetakrylaatin ja metoksietyyliakrylaatin 24/56/20-kopolymeerista liuospolymeroinnilla käyttäen vapaaradikaalikatalyyttiä ksyleenin ja butanolin seoksessa tilavuussuhteessa 1:1. Rosin Amine D-valmistetta lisättiin polymeeri-

liuokseen 1,03 amiiniryhmän määrä polymeerissa olevaa happoryhmää kohti.

Saatu lakka testattiin käyttäen esimerkissä 1 kuvattua uuttokoetta. Merivesinäytteet, jotka olivat olleet kosketuksessa esimerkin 7 päällysteeseen, osoittivat oleellisesti muuttumatonta myrkyllisyyttä 8 viikon koejakson ajan.

Vertailun vuoksi, kun happokopolymeeriliuosta levitettiin päällysteeksi antamatta sen reagoida amiinin kanssa ja testattiin, uuttuneiden näytteiden havaittiin olevan myrkyttömiä.

Esimerkit 8 ja 9

7,5 g:an esimerkin 7 polymeeriamiinisuolan liuosta sekoitettiin 1,5 g kupro-oksidia (esimerkki 8) ja 1,5 g sinkkioksidia (esimerkki 9) kasvittumista estävien maalien muodostamiseksi.

Esimerkkien 8 ja 9 maalien viskositeettia seurattiin sadan tunnin ajan sekoittamisen jälkeen ICI:n kartio- ja levyviskosimetrilla 25 ^{o}C:ssa. Esimerkin 8 maali pysyi alle 1 Pa.s:n stabiilissa viskositeetissa 100 tunnin kokeen aikana. Vertailun vuoksi maalit, jotka muodostettiin sekoittamalla happofunktionaaliseen polymeeriin kupro-oksidia tai sinkkioksidia antamatta polymeerin reagoida amiinin kanssa, osoittivat viskositeetin kasvua yli 10 Pa.s:in (aivan liian korkea ruiskutuslevitykseen) 80 tunnissa.

Esimerkki 10

85 tilavuus-% esimerkin 7 polymeeriamiinisuolan liuosta valssattiin yhdessä 14,4 tilavuus-%:n kanssa kupro-oksidia, 0,25 tilavuus-%:n kanssa bentoniittia ja 0,35 tilavuus-%:n kanssa piidioksidiaerogeeliä kasvittumista estävän maalin muodostamiseksi.

Maali testattiin roottorikiekkokokeessa ja se osoittti vähittäistä paksuuden ohenemista 60 päivän upotuksen aikana. Kiillottumisnopeus oli samanlainen kuin

kaupallisella triorganotinakopolymeeria olevalla kasvittumista estävällä maalilla. Vertailun vuoksi, kun happokopolymeeriin sekoitettiin kupro-oksidipigmenttiä antamatta sen ensin reagoida amiinin kanssa, saatu maali poistui roottorikiekolta yhden päivän upotuksen jälkeen.

Esimerkki 11

Akryylihapon, m-etyylimetakrylaatin ja butyyliakrylaatin 30/20/50-kopolymeeri valmistettiin ksyleeni/butanoliliuoksessa esimerkissä 7 kuvatulla tavalla. Rosin Amine D-valmistetta lisättiin kopolymeeriin määrä, joka vastasi polymeerissa olevia happoryhmiä. Saatua liuosta valssattiin pigmenttien, pehmittimien ja rakenneaineiden kanssa maalin muodostamiseksi, joka sisälsi tilavuudesta 30 % kopolymeerin amiinisuolaa, 18 % kupro-oksidia, 1,3 % sinkkioksidia, 4 % trikresyylifosfaattia ja 2 % rakenneaineita.

Maalia ruiskutettiin laatalle, joka upotettiin sitten mereen esimerkeissä 1 - 3 kuvatulla tavalla. Maalatussa laatassa ei esiintynyt oleellisesti mitään kasvittumista 12 kuukauden upotuksen jälkeen.

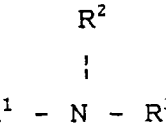
Maali testattiin roottorikiekkokokeessa ja se osoitti paksuuden vähittäistä ohenemista oleellisesti samalla nopeudella kuin kaupallinen, itsekiillottuvaa kopolymeeria oleva kasvittumista estävä maali.

Esimerkki 12

Rosin Amine D-valmistetta liuotettiin butanoliin ja siihen sekoitettiin "Casamid 360" -aminofunktionaalista polyamiinia tilavuussuhteessa Casamid/Rosin Amine D 1:4. Sekoitettu liuos laimennettiin vedellä ja valssattiin yhdessä kupro-oksidin kanssa, jolloin saatiin kasvittumista estävä maali, jonka pigmentin tilavuuspitoisuus oli 47 % ja joka sisälsi 196 g butanolia ja 247,5 g vettä litraa kohti maalia.

Patenttivaatimukset

1. Kasvittumista estävä päällystyskoostumus, joka sisältää kalvon muodostavaa sideainetta ja mahdollisesti pigmenttiä, t u n n e t t u siitä, että sideaine käsittää 10 - 90 paino-% amiinia, jonka kaava on



(I)

jossa R^1 on yksiarvoinen hiilivetyryhmä, joka on johdettu diterpeenistä, ja R^2 ja R^3 ovat kumpikin toisistaan riippumatta vetyatomeja, 1 - 18 hiiliatomia sisältäviä alkyyliryhmiä tai 6 - 12 hiiliatomia sisältäviä aryyliryhmiä, ja 10 - 90 paino-% hartsia tai maleinoitua tai fumarisoitua hartsia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kasvittumista estävä päällystyskoostumus, t u n n e t t u siitä, että kaavan (I) mukainen amiini on primäärinen amiini.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen kasvittumista estävä päällystyskoostumus, t u n n e t t u siitä, että kaavan (I) mukainen amiini on dehydroabietyyliamiini.

4. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen kasvittumista estävä päällystyskoostumus, t u n n e t t u siitä, että sideaine käsittää 10 - 80 paino-% kaavan (I) mukaista amiinia ja 20 - 90 paino-% hartsia.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen kasvittumista estävä päällystyskoostumus, t u n n e t t u siitä, että sideaine käsittää 35 - 80 paino-% kaavan (I) mukaista amiinia ja 65 - 20 paino-% hartsia.

6. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen kasvittumista estävä päällystyskoostumus, t u n n e t t u siitä, että koostumus lisäksi sisältää polymeeristä polyamiinia.

7. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen kasvittumista estävä päällystyskoostumus, t u n n e t t u siitä, että koostumus lisäksi sisältää jopa 50 paino-%, sideaineen (amiini mukaanluettuna) kokonaispainosta laskettuna, alifaattista amiinia, jossa on 12 - 20 hiiliatomia.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kasvittumista estävä päällystyskoostumus, t u n n e t t u siitä, että koostumus sisältää 10 - 90 paino-% dehydroabietyyliamiinia, 5 - 65 paino-% hartsia ja 5 - 50 paino-% alifaattista amiinia, jossa on 12 - 20 hiiliatomia.

9. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 8 mukainen kasvittumista estävä päällystyskoostumus, t u n n e t t u siitä, että päällystys on oleellisesti pigmentoitumaton, kirkas lakka.

10. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 8 mukainen kasvittumista estävä päällystyskoostumus, t u n n e t t u siitä, että päällystys sisältää pigmenttiä, joka on niukkaliukoinen meriveteen.

Missing

part