



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 25 233 T2 2006.03.02**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 013 347 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 25 233.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 308 024.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **12.10.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.06.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **11.05.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.03.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B05D 7/16 (2006.01)**

B05D 5/08 (2006.01)

C09D 5/16 (2006.01)

B05D 7/14 (2006.01)

B05D 5/00 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
217882 21.12.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

(72) Erfinder:
Harblin, Owen Maynard, Clifton Park, New York 12065, US; Carroll, Kenneth Michael, Albany, New York 12203, US

(74) Vertreter:
Luderschmidt, Schüler & Partner GbR, 65189 Wiesbaden

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Ausbessern von beschädigten bewuchshemmenden Beschichtungen auf Metalloberflächen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Methode zur Behandlung einer beschädigten bewuchshemmenden Beschichtungsfläche auf einem metallischen Substrat, wie der Oberfläche eines Schiffsrumpfs, mit einer Organosilikon-Adhäsions-Förderungs-Zusammensetzung. Das Aufbringen eines bewuchshemmenden Duplex-Silikon-Beschichtungssystems wird durchführbar, nachdem die Organosilikon-Adhäsions-Förderungs-Zusammensetzung aufgebracht ist.

[0002] Metallische Strukturen, die wie Schiffsrümpfe in Meeresswasser eingetaucht sind, sind im Allgemeinen mit Organismen wie Rankenfußkrebsen, Röhrenwürmern und Algen befallen, welche sich an die Oberfläche dieser Strukturen anlagern können, wodurch ein erhöhter Treibstoffverbrauch aufgrund erhöhten Widerstands verursacht wird. Routinemäßig werden Antifouling-Anstriche für die Behandlung der Oberfläche dieser ausgesetzten Substrate verwendet, um die Bewuchsanzäuerungen zu minimieren. Silikone sind seit den 1970er Jahren als effektive Antifouling-Beschichtungen bekannt, wie in den U.S.-Patenten 4,025,693, 4,080,190 und 4,227,929 gezeigt ist.

[0003] Während Silikone als effektive Antifouling-Beschichtungen anerkannt sind, wenn sie in Kontakt mit Meeresswasser sind, besitzen Silikone nicht die Antikorrosionsbeständigkeit verschiedener organischer Materialien, wie Epoxy-Harze. Als Folge wird gewöhnlich eine antikorrosive Epoxy-Beschichtung unter Umgebungsbedingungen auf eine metallische Oberfläche eines Schiffsrumpfes aufgebracht, nachdem dieser vorher abgeschliffen wurde, um die Metallocberfläche freizulegen. Die anschließende Behandlung mit einer Antifouling-Beschichtung, wie einem Silikon, benötigt im Allgemeinen eine Verbindung, um das Silikon an die Epoxy-Oberfläche zu binden.

[0004] In Griffith, U.S. Patent 5,449,553, welches hierin durch Bezug mit aufgenommen wird, ist ein nicht-toxisches Antifouling-System beschrieben, welches die Verwendung von bewuchshemmenden Duplex-Silikon-Beschichtungen umfasst. Eine der Silikonbeschichtungen ist eine bei Raumtemperatur vulkanisierbare (RTV) Verbindung, wie GE RTV 11. Die RTV-Verbindung wird auf einer halb gehärteten Bindungsschicht aufgebracht, welche wiederum auf eine Epoxy-Beschichtung aufgebracht werden kann. Unter den Bestandteilen der halb gehärteten Klebschicht ist ein Reaktionsprodukt eines hydroxy-terminierten Organopolysiloxans und eines polymerisierbaren Monomers, wie Styrol oder ein konjugiertes Diolefin, z.B. 1,3-Butadien, eingeschlossen. Das hydroxyterminierte Organopolysiloxan-Reaktionsprodukt wird in Abwesenheit von Feuchtigkeit mit einem durch partielle Hydrolyse von Ethyl-Silikat und Dibutylzin-Butoxychlorid entstandenen Produkts kombiniert, um eine kondensationshärrende RTV-Verbindung zu bilden.

[0005] Außerdem zeigt Griffith in U.S.-Patent 5,449,553, eine ähnliche halb gehärtete Klebschichtverbindung, welches als Silgan J-501 der Wacker Silicones Corporation of Adrian, MI bezeichnet wird. Silgan J-501, welches auch direkt auf ein epoxy-behandeltes Stahlsubstrat wie einem Schiffsrumpf aufgebracht werden kann, und als Anker für ein anschließendes Aufbringen einer äußeren Silikon-RTV-Freisetzungsschicht dienen kann. Die Kombination dieser RTVs, welche unter dem Ausdruck "bewuchshemmendes Duplex-Silikon-System" zusammengefasst werden kann, dessen Wirksamkeit als ein bewuchshemmendes System gezeigt werden konnte, wenn es fest einem Schiffsrumpf befestigt wird und insbesondere auf einem Epoxy-beschichteten Stahlrumpf.

[0006] Die Erfahrung hat trotzdem gezeigt, dass während die Adhäsion zwischen den einzelnen gehärteten Silikonschichten im Allgemeinen zufriedenstellend ist, namentlich zwischen der bewuchshemmende Silikon-RTV-Beschichtung und der zuvor genannten silikonorganischen Klebschicht, macht die Adhäsion zwischen der Silikonklebschicht und der Epoxy-Beschichtung auf dem Schiffsrumpf einen Epoxy-beinhaltenden "Klebrigkeitsbelag" erforderlich. Als Folge benötigt ein zufriedenstellendes bewuchshemmendes Beschichtungssystem für einen Schiffsrumpf im Allgemeinen ein Multischicht-Beschichtungssystem bestehend aus einer anfänglichen antikorrosiven Epoxy-Beschichtung, einer Epoxy-Klebeschicht oder Sprühbeschicht (mistcoat), einer Silikonklebschicht und einer bewuchshemmenden Silikondeckenschicht, welche in direktem Kontakt mit dem Meeresswasser ist. Darüber hinaus benötigt eine zufriedenstellende Adhäsion der bewuchshemmenden Silikon-RTV-Deckschicht im Allgemeinen eine frisch aufgebrachte Silikonklebschicht.

[0007] Daher ist oft eine komplizierte oder erhebliche Reparaturprozedur nötig, falls ein Schiff an seinem Rumpf selbst in einem begrenzten Bereich einen peripheren Schaden erfährt, welcher in der Durchdringung oder Zerstörung einer oder mehrerer der Multischichten-Silikon-Epoxy-Beschichtungsschichten resultiert. Zum Beispiel kann die Wiederherstellung der Multischichten-Silikon-Epoxy-Beschichtungsschichten die Wiederaufbringung der original antikorrosiven Epoxy-Beschichtung auf die frisch abgeschliffene Stahloberfläche nötig

machen, gefolgt von der Behandlung der Epoxy-Schicht mit einer Verklebeschicht und dem nachfolgenden Aufbringen des doppelten bewuchshemmenden Silikonbeschichtungssystems.

[0008] Es wäre daher wünschenswert, ein einfacheres Reparaturverfahren bereitzustellen, oder Reparaturverfahren, die das direkte Aufbringen des bewuchshemmenden Duplex-Silikon-Systems auf den beschädigten Bereich des Schiffrumpfes in einer effektiven Art und Weise erlauben.

Kurze Zusammenfassung der Erfindung

[0009] Die vorliegende Erfindung basiert auf der Entdeckung, dass das Aufbringen einer besonderen zweiteiligen Silikon-RTV-Zusammensetzung, welche eine effektive Menge eines Aminoalkyltrialkoxysilans wie gamma-Aminopropyltrimethoxysilan einschließt, und nachstehend als "Silikon-Adhäsions-Förderungsmittel" bezeichnet wird, effektiv als eine Flickschicht auf einen beschädigten Bereich eines Schiffrumpfs aufgebracht werden kann, um das Aufbringen des bewuchshemmenden Duplex-Silikon-Systems zu erlauben.

[0010] Es wurde zum Beispiel gefunden, dass das Silikon-Adhäsions-Förderungsmittel effektiv als eine "Flickschicht" für das bewuchshemmende Duplex-Silikon-System verwendet werden kann, sogar wenn der Rumpfschaden ausgesetztes Metall, Epoxy, Silikonoberfläche oder einer Kombination einschließt. Wenn nötig kann in einer besonderen Reparatusituation, die Silikonklebschicht in dem bewuchshemmenden Duplex-Silikon-System eliminiert werden, um ein direktes Aufbringen der Silikon-RTV-Deckschicht zu erlauben, welche auf die frisch gehärtete Oberfläche des Silikon-Adhäsions-Förderungsmittels aufgebracht werden kann.

Aussage der Erfindung

[0011] Die vorliegende Erfindung liefert ein Verfahren zur Wiederherstellung der Bewuchshemmungseffektivität einer beschädigten bewuchshemmenden Beschichtungsfläche auf einem metallischen Substrat, bei welchem man

- (a) die beschädigte bewuchshemmende Beschichtungsfläche unter atmosphärischen Bedingungen mit einer effektiven Menge einer Adhäsions-Förderungsmittel-Zusammensetzung in Form eines zweiteiligen kondensationshärtenden Silikon-RTV behandelt, umfassend (i) ein silanol-terminiertes Polydiorganosiloxan und (ii) etwa 0,5% bis etwa 5,5% bezogen auf das Gewicht des silanol-terminierten Polydiorganosiloxans eines Aminoalkyltrialkoxysilans, und
- (b) als Deckbeschichtung auf der behandelten Fläche von (a) eine zweiteilige, bewuchshemmende kondensationshärtende Silikon-RTV-Beschichtungszusammensetzung aufbringt.

[0012] Durch die vorliegende Erfindung wird ebenso das metallische Substrat, das durch die Behandlung durch die oben genannte Methode erhalten wird, zur Verfügung gestellt.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0013] Der Ausdruck "zweiteilige RTV" wie er in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bedeutet, dass flüssige Silikongemische, manchmal als "Teil eins" und "Teil zwei" bezeichnet, vom flüssigen Zustand in den elastomeren Zustand oder in den Gummizustand überführt werden können, wenn sie sich bei Raumtemperatur verbinden.

[0014] In Teil eins liegt im Allgemeinen ein lineares Silikonpolymer, wie ein silanolterminiertes Polydiorganosiloxan und vorzugsweise ein silanol-terminiertes Polydimethylsiloxan zusammen mit einem Füllstoff wie Calciumkarbonat vor. In Teil zwei liegt im Allgemeinen das härtende Mittel, das wenigstens ein Metallion beinhaltet, wie ein metallisches Salz einer Karbonsäure oder einer metallischen Verbindung, wie einem Zinnoxid, zum Beispiel Dibutylzinnoxid, in Kombination mit einem partiell kondensierten Alkylsilikat, zum Beispiel Ethylsilikat, vor. Das Metallion kann in der Menge von etwa 0,1% bis 5 Gewichts-%, bezogen auf silanolterminiertes Polydiorganosiloxan, vorhanden sein. Das Alkylsilikat kann in der Menge von etwa 0,1% bis 10 Gewichts-% bezogen auf silanol-terminiertes Polydiorganosiloxan vorhanden sein.

[0015] Zusätzlich zu den oben beschriebenen Bestandteilen enthalten die jeweiligen Teile des zweiteiligen Silikon-RTV oft größere Mengen an organischen Lösungsmitteln, wie Lösungsmitteln auf Kohlenwasserstoffbasis, zum Beispiel Lösungsbenzine, um das Aufbringen dieser Anstrichfarbe-ähnlichen Materialien zu erleichtern.

[0016] Die Erfahrung hat gezeigt, dass solange nicht ausreichende Sicherheitsmaßnahmen getroffen wur-

den, in einigen Situationen die Topfzeit, welche manchmal als "Arbeitszeit" bezeichnet wird, nachdem Teil eins und Teil zwei der zweiteiligen Silikon-RTV-Zusammensetzung gemischt wurde, nicht ausreichend sein kann, um die gewünschten Applikationsresultate zu erreichen. Zum Beispiel kann eine Topfzeit von 5-Minuten eine beträchtliche Herausforderung bedeuten. Eine Methode, welche verwendet werden kann um die Topfzeit zu verlängern, ist ein Druck-gefüttertes System mit zwei Vorratsbehältern mit einer externen Mischsprühdose zu gebrauchen. Eine andere Methode ist, ein sauerstoffgesättigtes Lösungsmittel zu verwenden, oder den Katalysator zu modifizieren, wie in U.S.-Patent 3,888,815, welches hierin durch Bezug mit aufgenommen wird, gezeigt ist.

[0017] Während das erfindungsgemäß bevorzugte Aminoalkyltrialkoxysilan γ -Aminopropyltrimethoxysilan ist, können andere Aminoalkyltrialkoxysilane wie $\text{NH}_2\text{RSi}(\text{OR}^1)_3$ verwendet werden, wobei R Methylen, Dimethylen oder $\text{C}_{(4-8)}\text{Alkylen}$ ist, und $\text{R}^1\text{C}_{(1-8)}\text{Alkyl}$ ist.

[0018] Damit der Fachmann die Erfindung besser praktizieren kann, wird das folgende Beispiel zur Illustration und nicht zur Begrenzung angegeben. Alle Teile sind nach Gewicht, außer wenn anders angezeigt.

Beispiel

[0019] Adhäsionswerte werden von einer Reihe von Stahlpuppen (steel dollies) erhalten, die in einem vulkanisierbaren zweiteiligen Silikon-RTV-Gemisch eingebettet sind, das auf Stahlsubstrate von einer Dicke von etwa 16 mils aufgetragen wurde. Eine Serie nutzt ein Stahlsubstrat, das mit einem ein Jahr alten Epoxy-Harz beschichtet ist. Eine andere Serie nutzt ein Stahlsubstrat, das mit einer ein Jahr alten dualen Epoxy-Beschichtung und einer bewuchshemmenden Duplex-Silikon-Beschichtung behandelt wurde, welche gescheuert und gemeißelt wurde, um Schäden zu simulieren. Die Adhäsionsmessungen sind Werte, die gemäß ASTM D-4541 für übertragbare Adhäsion erhalten wurden, unter Verwendung von HATE MARK 1 V Testausrüstung der KTA Company, Pittsburgh, PA.

[0020] Das vulkanisierbare zweiteilige Silikon-RTV-Gemisch, das in der Adhäsions-Studie verwendet wurde, wird nachstehend als "Exsil 2200 Deckschicht" bezeichnet, und ist ein Produkt von GE Silicones, Waterford, NY.

[0021] Vor dem Aufbringen der Exsil 2200 Deckschicht werden die oben beschriebenen Stahlsubstrate mit einer Silikon-Adhäsions-Förderungsmittel-Zusammensetzung oder "Reparaturbeschichtungen" in der Form einer zweiteiligen kondensationshärrenden RTV behandelt. Zum Beispiel wurde in einer Serie die Silikon-Adhäsions-Förderungsmittel-Zusammensetzung direkt auf die Epoxy-beschichteten Stahlsubstrate aufgebracht. In einer zweiten Reihe wurde das Adhäsions-Förderungsmittel auf Jahre alte multischichtige Epoxy- und silikon-beschichtete Stahlsubstrate, welche gescheuert und gemeißelt wurden, um Schäden zu simulieren, aufgebracht. Das zweiteilige kondensationshärrende RTV wurde auf das Substrat unter atmosphärischen Bedingungen, d.h. unter Bedingungen der Umgebungstemperatur, Druck und Feuchtigkeit, aufgebracht.

[0022] Teil eins des zweiteiligen Silikon-Adhäsions-Förderungsmittels oder Verbindungsschichtzusammensetzung, besteht aus etwa 40 Gewichts-% Heptan und etwa 60 Gewichts-% SEA 210A, einem Produkt von GE Silicones, Waterford, NY. SEA 210A besteht aus etwa 25 Gewichts-% eines 3000 Centipoise Silanolterminierten Polydimethylsiloxan, 25 Gewichts-% eines 30.000 Centipoise Silanol-terminierten Polydimethylsiloxans und 50 Gewichts-% von präzipitierten und mit Stearinsäure behandelten CaCO_3 . Teil zwei der Silikon-Adhäsions-Förderungsmittel-Zusammensetzung besteht aus 62% Lösungbenzinen, 11.3% partiell kondensiertem Ethylsilikat, 3.8% solubilisiertem Dibutylzinnoxid, und 22.5% γ -Aminopropyltrimethoxysilan. Falls erforderlich, kann eine geringe Menge eines Farbstoffs als ein Indikator verwendet werden, um den Grad der Mischungseinheitlichkeit zu erleichtern.

[0023] Das Folgende zeigt die erhaltenen Adhäsions-Resultate unter Verwendung der Stahlpuppen, welche in die als "Deckschicht" bezeichnete Exsil 2200 Deckschicht eingetaucht wurden. Das Silikon-Adhäsions-Förderungsmittel, welches vor der Deckschicht auf die jeweiligen Stahlsubstrate aufgebracht wird, wird als "Verbindungsschicht" bezeichnet. Die Stahlsubstrate umfassen die Epoxy-beschichteten Stahlsubstrate, oder "Epoxy/Stahl", und die Epoxy-duplex-silikonbeschichteten Stahlsubstrate oder "Epoxy-Silikon/Stahl". Als Gesamthärtungszeit wird 18 Stunden gezeigt, welche die Periode zwischen dem Auftragen des Silikon-RTV und den Testmessungen abdeckt.

[0024] Unter "Art des Fehlers" wird mit adhäsiv eine saubere Separation zwischen der Deckschicht und der Verbindungsschicht gemeint, und kohäsiv bedeutet, dass eine Spaltung in der Deckschichtwand auftritt anstel-

le einer Separation zwischen der Deckschicht und der Verbindungsschicht.

Stahlsubstrate	Adhäsion (psi) [Durchschn. von 2 Tests]	Art des Fehlers [adhäsiv oder kohäsiv]
18 Std. Härtung Epoxy/Stahl	375	kohäsiv
+ 1 Woche Salzbad	375	kohäsiv
+ 3 Wochen Salzbad	400	kohäsiv
Epoxy-Silikon/Stahl	313	kohäsiv

[0025] Die obigen Resultate zeigen, dass das zweiteilige kondensationshärrende RTV, bezeichnet als Adhäsions-Promotor oder Verbindungsschicht, zur Reparatur von beschädigten bewuchshemmenden Silikonbeschichtungen auf Schiffsrümpfen verwendet werden kann. Im Gegensatz zu den obigen kohäsiven Fehlerresultaten zeigten ähnliche Reparaturstudien, bei denen die Deckschicht direkt auf alten Epoxy-Oberflächen oder alte bewuchshemmende Duplex-Silikon-Oberflächen ohne die Verbindungsschicht verwendet wurden, adhäsive Fehler.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Wiederherstellung der Bewuchshemmungseffektivität einer beschädigten bewuchshemmenden Beschichtungsfläche auf einem metallischen Substrat, bei welchem man,
 - (a) die beschädigte bewuchshemmende Beschichtungsfläche unter atmosphärischen Bedingungen mit einer effektiven Menge einer Adhäsions-Promotorzusammensetzung in Form eines zweiteiligen kondensationshärrenden Silikon-RTV behandelt, aufweisend (i) ein silanolterminiertes Polydiorganosiloxan und (ii) etwa 0,5% bis etwa 5,5% bezogen auf das Gewicht des silanol-terminierten Polydiorganosiloxans eines Aminoalkyltrialkoxysilans, und
 - (b) als Deckbeschichtung auf der behandelten Fläche von (a) eine zweiteilige, bewuchshemmende, kondensationshärrende Silikon-RTV-Beschichtungszusammensetzung aufbringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der zweiteilige kondensationshärrende Silikon-RTV Adhäsionspromotor 0,1% bis 10 Gew.-% eines Alkylsilikats enthält und 0,1% bis 5 Gew.-% an Metallion bezogen auf silanol-terminiertes Polydiorganosiloxan.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt (b) angewendete zweiteilige, bewuchshemmende, kondensationshärrende RTV-Beschichtung eine bewuchshemmende Duplex-Beschichtung aufweist, bestehend aus einer Silikon-RTV-Klebschicht und einer Silikon-RTV Deckschicht.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Silikon RTV Klebschicht in der bewuchshemmenden Duplex-Beschichtung ein silanolterminiertes Reaktionsprodukt umfasst aus einem polymerisierbaren organischen Material mit niedrigem Molekulargewicht und einem hydroxy-terminierten Polydimethylsiloxan.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminoalkyltrialkoxysilan γ -Aminopropyltrimethoxysilan ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zwei Teile des Silikon-RTV-Adhäsions-promotors als mit einem einzigen organischen Lösungsmittel frisch hergestellte Mischung auf die beschädigte bewuchshemmende Beschichtungsfläche gesprüht werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem man,
 - (a) die beschädigte bewuchshemmende Beschichtungsfläche unter atmosphärischen Bedingungen mit einer

wirksamen Menge einer Adhäsions-Promotor-Zusammensetzung behandelt in Form eines zweiteiligen kondensationshärrenden Silikon-RTV aufweisend (iii) ein silanol-terminiertes Polydimethylsiloxan und (iv) etwa 0,5% bis etwa 5,5% bezogen auf das Gewicht des silanol-terminierten Polydimethylsiloxans an γ -Aminopropyltrimethoxysilan, und

(b) eine zweiteilige, bewuchshemmende, kondensationshärrende Silanol-RTV-Beschichtungszusammensetzung auf die aus (a) behandelte Fläche anwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Adhäsions-Promotor-Zusammensetzung eine effektive Menge an Ethylsilikat und Dibutylzinnoxyd enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Adhäsions-Promotor auf die beschädigte Fläche unter Verwendung einer Zweikomponenten-Sprühpistole mit einer externen Mischsprühdüse gesprührt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen