

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 145142 B

(21) Ansøgning nr. 1395/75

(51) Int.Cl.³ C 09 D 5/16

(22) Indleveringsdag 2. apr. 1975

(24) Løbedag 2. apr. 1975

(41) Alm. tilgængelig 4. okt. 1975

(44) Fremlagt 13. sep. 1982

(86) International ansøgning nr. -

(86) International indleveringsdag -

(85) Videreførelsesdag -

(62) Stamansøgning nr. -

(30) Prioritet 3. apr. 1974, 14723/74, GB

(71) Ansøger THE INTERNATIONAL PAINT COMPANY LIMITED, London W1A 1AD, GB.

(72) Opfinder Alexander Milne, GB: George Halls, GB.

(74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Hofman-Bang & Boutard.

(54) Begroningshæmmende pigmentholdig
skibsmaling på basis af umættet
carboxylsyre-triorganitinsalt-co=
polymer og fremgangsmåde til over=
trækning af et skibsskrog hermed.

Opfindelsen angår en begroningshæmmende dækmaling af den i krav
1's indledning angivne art til påføring på skibsskrog samt en
fremgangsmåde til overtrækning af et skibsskrog hermed

Væksten af havorganismer på de under vandet værende dele
af skibsskrog forøger skrogets gnidningsmodstand mod pas-
sage gennem vandet, hvilket fører til forøget brændsels-
forbrug og/eller en nedsættelse af skibets hastighed.
Begroningen dannes så hurtigt, at den nødvendige rensning
og genmaling i tørdok er for dyr til at komme i betragt-
ning. Det alternativ, som er blevet praktiseret med stigen-
de effektivitet i årenes løb, er at begrænse begroningens
udstrækning ved at påføre skroget en dækmaling indeholden-
de begroningshæmmende midler. De begroningshæmmende mid-
ler er biocider, som frigøres fra malingens overflade i
løbet af et tidsrum i koncentrationer, som er dødelige

DK 145142 B

for havorganismer ved skrogets overflade. Den begroningshæmmende maling svigter kun, når den til rådighed værende koncentration af biocid ved malingsens overflade falder under den dødelige koncentration, og med moderne malinger kan forventes op til 2 års nyttig levetid.

De bedste begroningshæmmende malinger er således effektive til at forsinke det store angreb af skrog i betydelige tidsrum, men der er kun ofret lidt opmærksomhed på at overvinde ruheden af malingsfilmen selv, som forøges i løbet af dette tidsrum og ikke fjernes ved genmaling. En dækmaling på et skibs under vandet værende overflade har uregelmæssigheder, som stammer fra dets påføringsmetode, og er yderligere udsat for nedbrydning og afskalning under brug, hvilket forøger skrogets ruhed, således at skibets ydelse falder, selv når begroning forhindres. Et nyt skib med et frisk malet skrog har sædvanligvis en ruhed på mellem 75 og 125 μm , hvor ruheden er gennemsnitshøjden af toppe over fordybninger i filmen målt med the British Ship Research Association's (B.S.R.A.) Wall Gauge. Under et skibs funktionslevetid kan ruheden stige til 500 - 750 μm på grund af begyndende korrosion og mangler ved skrogets vedligeholdelse og malingsprocessen. Når ruheden stiger fra 75 - 125 μm i starten til 750 μm kræves en forøget akselhestekraft på 40 pct. for at holde den samme hastighed.

Sagt på en anden måde kan hastigheden af et glatskroget skib ned sættes fra 15 knob til 13,5 knob ved den samme akselhestekraft, efterhånden som skroget når en ruhed på 750 μm .

Hastighedstab på grund af begroning og skrogruهد var emnet for et foredrag af hr. I.E. Telfer ved Lissabon-konferencen i juli 1972, og hans resultater er gengivet i figur 1 på den ledsagende tegning, som er en kurve, der viser vigtigheden af både beskyttelse mod begroning, som i sig selv er en form for ruhed, og den fremadskridende langtidslugørelse af skroget på grund af nedbrydningen af malingsovertræk og de gentagne bemalinger af skroget med konventionelle malinger. I fig. 1 viser ordinaten hastigheden i knob ved konstant akselhestekraft, og abscissen det pågældende fartøjs alder efter leveringen. Den fulde linie viser gennemsnitsfunktionen af et antal fartøjer i årene efter leveringen, og den angiver et hastighedstab på tilnærmelsesvis 0,1 knob/år på grund af

skrogets stigende iboende ruhed som følge af opsamlingen af mangle i malingsoverfladen til trods for periodiske påføringer af malingsovertræk.

Grensektionerne på kurven viser virkningerne af begroning på fartøjets funktion og angiver en gentagen brug af begroningshæmmende malinger med lav effektivitet. Når et skrog begros, kan faldet i hastighed være i området 0,8 - 1,8 knob, og ved dokning og genmaling genvindes hastigheden, men kun i den grad, som tillades af det bemalede skrogs iboende ruhed.

Der er nu ifølge opfindelsen fundet en begroningshæmmende maling, som i det mindste bevarer skibets funktionseffektivitet under dækmalingens levetid, og som i nogle tilfælde kan føre til en forbedring i denne effektivitet under funktionen.

Dette opnås med dækmalingen ifølge opfindelsen, som er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

Dækmalingen ifølge opfindelsen udviser den begroningshæmmende virkning, som må forventes ud fra dens evne til at frigøre organiske tinioner til havvandet. Imidlertid er en enestående egenskab ved malingen, som blev afsløret ved dynamiske forsøg, hvorved malede rotoror blev drejet i havvand ved hastigheder på op til 40 knob, at havvandet udjævner overfladen, idet det fjerner udvækster bestående af malingen. Man har for eksempel med forsæt opruet overfladen af en sådan plade ved at kæmme den delvis tørrede malingsfilm til opnåelse af en ruhed på 50 μm og opnået en glat film igen inden for en måned ved rotorprøvningen med en hastighed på 20 knob. Disse iagttagelser er nu blevet bekræftet ved hjælp af plader malet på skibe; pladerne er blevet glatte under skibets almindelige trafik og uden nogen anden hjælp.

Denne forskel i opførslen af dækmalingen ifølge opfindelsen og en konventionel begroningshæmmende maling er illustreret i fig. 2A-2D på tegningen. Alle de fire figurer er tværsnitsbilleder igenem en del af skroget på et skib og viser en stålplade 1, et lag af antikorrosiv maling 2 og et lag af begroningshæmmende maling 3. Fig. 2A repræsenterer et nylig malet skrog under anvendelse af et kendt begroningshæmmende overtræk, og fig. 2B viser det samme overtræk nær ved afslutningen af dets nyttige levetid, f.eks. efter 18 måneder, hvor det begroningshæmmende middel dispergeret i

den filmdannende matrix er blevet udludet fra overtrækket af havvand til en dybde, som er vist ved en punkteret linie mellem områderne 3 og 4. Det yderste område 4 ligger over det potentielt nyttige begroningshæmmende område 3 og hindrer udludningen af begroningshæmmende middel i dødelige koncentrationer fra dette område til overfladen af området 4, således at der opstår begroning.

Fig. 2C repræsenterer et nylig malet skrog med en dækmaling 3 ifølge opfindelsen. I løbet af et tidsrum udjævnes dæklaget 3 af havvandet og bliver tyndere og glattere som vist i fig. 2D, medens den begroningshæmmende evne er uændret, og der ikke udvikles nogen inaktiv overflade, som hindrer frigivelsen af biocidet.

Den iagttagelse, at ioniske copolymere indeholdende triorganotin-ioner er effektive som begroningshæmmende midler, er ikke ny. Sådanne copolymere er blevet foreslået f.eks. i beskrivelsen til britisk patent nr. 1 058 701 (U.S.A.-patent nr. 3 167 473). Det forstås også, at visse af disse copolymere bliver vandopløselige, når deres triorganotin-indhold er udtømt ved ionbytning med havvandet. Det har vist sig, at de copolymere alene eller blandinger deraf med inerte pigmenter ikke udviser den selektive udjævning for havvand, som karakteriserer dækmalingen ifølge opfindelsen, men nærmere undergår lokal erosion, som medvirker til, snarere end formindsker, friktionsmodstanden på skibet.

Ved kontakt med havvand danner copolymeren i malingen ifølge opfindelsen en vandopløselig remanens, som i hovedagen er et copolymersalt, dannet som resultat af udtømmningen af copolymerens organotin-indhold ved udbytning af tinioner med metalioner, som er til stede i havvandet. Det har vist sig, at copolymeren skal indeholde mere end 50 vægt pct. organotinsaltenheder for at danne den vandopløselige remanens med en tilstrækkelig hastighed. Hvis copolymerens organotin-indhold er mindre end omkring 50 pct., kan organotinionen stadig udbyttes med en metalion fra havvand, men den resterende polymer vil enten adskilles fra skibsskroget på en måde, som ikke fører til en glattere overflade, eller forblive på skroget. I det sidstnævnte tilfælde optræder malingen på samme måde som de kendte begroningshæmmende malinger, der er beskrevet med henvisning til fig. 2A og 2B.

Jo mere copolymerens organotinsaltindhold overskrider 50 vægt pct., jo større bliver ionbytningshastigheden med havvand, og jo hurtigere bliver copolymeren vandopløselig nok til at kunne skylles væk fra malingsoverfladen af det havvand, som strømmer over overfladen. En sådan copolymer som en lak (dvs. uden blanding med nogen anden permanent komponent i overtrækket) udviser lokal og tilfældig udtynding af overtrækket, og den samlede glathed af overtrækket forbedres ikke reproducerbart. Glatheden forbedres heller ikke, når et inert pigment, f.eks. titandioxid, inkorporeres i filmen.

De væsentligt vandopløselige pigmenter, som anvendes i dækmalingen ifølge opfindelsen, frembringer på den anden side vandopløselige metalforbindelser ved reaktion med havvand, således at pigmentpartiklerne ikke forbliver ved malingsoverfladen. Pigmentet har også den virkning at fremkalde den samlede udjævning, som det forbistrømmende havvand udøver på malingsfilmen, og derved formindske den lokale erosion, som er nævnt tidligere i forbindelse med kendte begroningshæmmende midler. Denne vigtige fordel er ikke let at forklare. Fortrinsvis er pigmentet til stede i en mængde på mindst 2,5 vægtdele pr. vægt del af copolymeren

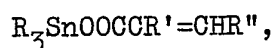
Ganske vist kendes der fra GB patentskrift nr. 1 124 297 begroningshæmmende dækmalinger, som omfatter et sådant pigment i kombination med en copolymer af et triorganotinsalt af en alkencarboxylsyre, men den der anvendte copolymer indeholder 20 - 60 vægt-% enheder af saltet, sædvanligvis højst 50 vægt-%.

Desuden vil kombinationen af en copolymer indeholdende mere end 50 vægt-% organisk tinsalt og det med havvand reaktionsdygtige pigment i sig selv være en begroningshæmmende maling, men den vil have en så kort funktionslevetid på grund af dens opløsningshastighed i forbistrømmende havvand, at den er uøkonomisk.

Det har vist sig, at funktionslevetiden af filmen kan udvides betydeligt og regulerbart ved inkorporering i maling af en hydrofob hæmmer af den angivne art. Indholdet af hæmmeren i malingen må være mindst 5 vægt-% af copolymerens triorganotin-ion-indhold for at opnå en minimal økonomisk levetid for malingen; højere indhold af hæmmeren for-

længer den forventede levetid. Det er sandsynligt, at hæmmeren begrænser hastigheden af tabet af triorganitinion fra malingsfilmen, men uanset hvilken mekanisme der er tale om, er den ternære sammensætning ifølge opfindelsen: organotinsalt-copolymer, et pigment, som er reaktionsdygtigt med havvand, og den hydrofobe ikke-flygtige hæmmer, en begroningshæmmende maling af tilstrækkelig levetid med den værdifulde yderligere egenskab i det mindste ikke at frembringe en forøgelse i skibsskrogets gnidningsmodstand under dets funktionslevetid.

Det triorganotinsalt af den alkenisk umættede carboxylsyre, som indføres i copolymeren, har passende den almene formel:



hvor R betyder ens eller forskellige alkylgrupper med op til 8 carbonatomer eller aryl- eller aralkylgrupper, R' betyder H eller methyl, og R'' betyder H eller $-COOSnR_3$. Således kan saltets kation R_3Sn^+ , eksemplificeres af tributyltin, tripropyltin, triethyltin, tribenzyltin, diethylbutyltin, diethylamyltin, diamylmethyltin, triphenyltin, tribromphenyltin, diphenyltolyltin, tritolyltin, diethylphenyltin, ethyldiphenyltin, octyldiphenyltin og diethyloctyltin. De foretrukne kationer er de, som har tre identiske organiske grupper knyttet til tinatomet. Saltets anion, $-OOC R' = CHR''$, kan for eksempel være acrylat, methacrylat, maleat eller fumarat. Eksempler på saltet fremkommer ved at parre enhver anført anion med enhver anført kation.

Copolymeren indeholder også mindst én ethylenisk umættet comonomer. Egnede som comonomere er acryliske monomere, f.eks. methylmethacrylat, ethylacrylat, propylacrylat, amylacrylat, hexylacrylat og de tilsvarende estere af methacrylsyre; acrylonitril, methacrylonitril, acrylamid og methacrylamid; og vinylmonomere, f.eks. vinylacetat, vinylbutyrat, vinylchlorid, styren og vinylpyridin.

Copolymeren omfatter fortrinsvis methacrylatsalte af triorganotinnet og methacrylat- og/eller acrylat-estere som comonomere.

Det i det væsentlige vandopløselige metalholdige pigment, som er i stand til at reagere langsomt med havvand til dannelse af en vandopløselig forbindelse, eksemplificeres af zinkoxid, kobber(I)-thiocyanat, kobberacetoarsenit, kobber(I)-oxid og zinkchromat.

Hæmmeren er en organisk forbindelse med en vandopløselighed på mindre end 5 vægtdele pr. million. De organiske forbindelser, som er anført i den følgende liste A, er, selv om de er velkendte som blødgøringsmidler og almindelige komponenter i malingsmedier, ikke hæmmere:

LISTE A

Opløselighed i havvand (p.p.m. beregnet på vægt)

Sextolphthalat	> 50
Di-2-ethylhexylphthalat	>100
Dibutylphthalat	>100
Tritolylphosphat	20
Diisobutyltartrat	104
Dibutyltartrat	104
Isobutylnonylphthalat	> 50
Diisobutylphthalat	100
Triamylcitrat	>200

Forbindelserne i den nedenstående liste B er eksempler på hæmmere, og disse er alle hydrofobe materialer med meget lav havvandsopløselighed:

LISTE BOpløselighed i havvand (p.p.m. beregnet på vægt)

Methylphenylsilicone-væske ("Silicone Fluid DC 550" fra Dow-Corning Ltd.)	<1
Chloreret diphenyl ("Aroclor 1254" fra Monsanto Ltd.)	<2
Chloreret paraffinvoks (a) ("Cereclor 48" fra I.C.I. Ltd.) (b) ("Cereclor 70" fra I.C.I. Ltd.)	<5 <5
Naphthalen	<5
Diphenylether	<5
Dichlordiphenyltrichlorethan	<1
Polybuten med lav molekylvægt ("Hyvis 05" fra B.P. Ltd.)	<5

Alle disse forbindelser har et ubetydeligt damptryk ved 25° C;
med andre ord er de ikke-flygtige ved almindelige temperaturer.

Blandbarheden af en mulig hæmmer og copolymeren kan prøves ved at opløse den mulige hæmmer og copolymeren i et fælles opløsningsmiddel, sprede opløsningen som en tynd film på en glasplade og fjerne opløsningsmidlet, så der efterlades en glat film med en tykkelse på mellem 1 og 2 µm. Hvis filmen for øjet viser sig at have en enkelt fase i gennemfaldende lys, er hæmmeren blandbar med copolymeren til denne opfindelses formål; den ville derimod være uegnet, hvis der var en synlig faseadskillelse.

En eller flere sådanne hydrofobe hæmmere kan anvendes i dækmalingen ifølge opfindelsen.

Fordelen ved malingen ifølge opfindelsen opnås bedst ved påføring af dækmalingen på skroget i to eller flere lag, f.eks. tre eller fi-

re, idet lagenes modtagelighed for havvandets udjævnende virkning forøges fra det først påførte til det sidst påførte lag. Således skal det først påførte lag have den største mængde hydrofob hæmmer i sin sammensætning, f.eks. mellem 60 og 120 vægt pct. af blandingens triorganotin-ion-indhold. Det næste lag kan have for eksempel 20-50 pct., og det yderste lag den minimale mængde på 5 pct. Således udjævnes det ydre lag tidligt i det bemalede skibs funktionslevetid, og de efterfølgende lag senere og langsommere, hvilket sikrer en tilfredsstillende begroningshæmmende funktion, medens man hurtigt opnår fordelene ved et glat skrog.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen, der er af den i krav 5's indledning angivne art, er derfor ejendommelig ved det i krav 5's kendetegnende del anførte.

Fortrinsvis udgør organotinsalt-komponenten 55 - 65 vægt pct. af copolymeren, og sådanne copolymere ionbytteregenskaber i kombination med mere eller mindre af hæmmeren kan kontrolleres til at give malinger, som er henholdsvis de mindst modtagelige og de mest modtagelige for den udjævnende virkning af havvand, som kan forventes i praksis.

Opfindelsen illustreres nærmere ved de følgende eksempler, hvori dele og procenter er beregnet på vægt, medmindre andet er anført.

EKSEMPEL 1

(a) Fremstilling af copolymere indeholdende triorganotinsalte
Fem copolymere af tributyltinmethacrylat og methylmethacrylat blev fremstillet ud fra blandinger af monomere, som anført i tabel I.

TABEL 1

<u>Copolymer</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
Tributyltinmethacrylat	50	55	60	65	70 dele
Methylmethacrylat	50	45	40	35	30 dele

Den samme procedure fulgtes ved polymerisation af hver blanding,

nemlig at 40 dele af monomerblandingen opløstes i 60 dele xylen i en reaktionsbeholder forsynet med organer til opvarmning og til afkøling af indholdet, og der tilsattes 0,35 dele benzoylperoxid. Opløsningens temperatur blev under anvendelse af køleorganerne til efter behov at kontrollere den exotherme reaktion gradvis hævet i løbet af 10 timer til en sluttemperatur på 110°C under tilbagesvaling. Den endelige opløsnings viskositet var i området 3-6 poise ved 25°C .

(b) Malinger

(i) Malinger uden hæmmer

De copolymere A, B, C, D og E blev hver for sig blandet med andre malingsbestanddele som følger:

36,1	dele af en 40 % opløsning af copolymeren i xylen
34,93	" ZnO
10,92	" nåleformet ZnO
0,7	kolloidalt siliciumoxid
0,9	" bentonit
0,4	" tributyltinoxid
12,4	" xylen

Endelig blev sammensætningen indstillet til et faststofindhold på 31,2 volumenpct. ved tilsætning af xylen.

Rotorprøvning - Malingernes opførsel i forbistrømmende havvand blev prøvet i det apparat, som er illustreret skematisk i fig. 7A og 7B på tegningen. Under henvisning til disse figurer blev en blødtstålskive 1 med en diameter på 23 cm overtrukket helt med en konventionel begroningshæmmende maling og overtrukket i radiale striber 2 med de malinger, som skal prøves, påført fra et påføringsorgan indstillet til at afsætte en film med en tykkelse på $20\text{ }\mu\text{m}$. Skiven 1 blev stillet til tørre, og tykkelsen af striberne 2 blev målt ved anvendelse af B.S.R.A's Wall Gauge: alle skulle teoretisk have været $6\frac{1}{4}\text{ }\mu\text{m}$ tykke, men variationer på op til $\pm 1/2\text{ }\mu\text{m}$, hvilken grænse repræsenterer måleapparatets nøjagtighed, fandtes i nogle områder af nogle striber 2.

Skiven 1 blev monteret på en aksel 3 drevet af en elektrisk motor 4 og nedsænket i strømmende havvand 5 indeholdt i en beholder 6 med et indløb 7 og et overløb 8. Skivens 1 periferihastighed var 38 knob.

Under denne prøvning blev striberne udjævnet væk fra skiven, i nogle tilfælde i en sådan grad, at den underliggende anti-korrosive maling blev frilagt. Fjernelseshastigheden blev målt for hver stribe: en kurve over denne hastighed imod rotationstiden viser en svagt accelererende hastighed tidligt i prøvningen og en decelererende hastighed senere i prøvningen. Af sådanne kurver er det muligt at afmærke eller ekstrapolere 50 D værdien (prøvningsdage medgået til tab af 50 pct. af dækmalingsfilmen fra pladen).

Resultaterne af rotorprøvningen af malingerne uden hæmmeren er vist i fig. 3, hvor en malings optræden er identificeret ved kodebogstavet for den copolymer, den indeholder: de perioder med accelererende og decelererende tab, som er nævnt ovenfor, og som ville føre til svage buer på kurven, er blevet ignoreret som værende inden for unøjagtighedsgrænserne for rutineprøvningen, og tabshastigheden i hvert tilfælde er vist som konstant. Vigtigheden af prøvningsresultaterne er den påviste forskel i malingers modtagelighed for udjævning af havvand. Således havde malingen indeholdende copolymer A (50 dele methylnmethacrylat/50 dele tributyltinmethacrylat) den mindste tabshastighed (linje A i fig. 3) og i overensstemmelse med den stigende organotinsalt-koncentration i de copolymerer B, C, D og E viser disse stigende tabshastigheder.

Ingen af malingerne viser en ideal udjævningshastighed, og de store forskelle i hastighederne på grund af relativt små ændringer i sammensætningerne af de copolymerer antyder ikke, at en kommerciel maling med reproducerbare udjævningssegenskaber kan sammensættes uden en hæmmer.

Der er ingen kendt metode til accelerering af malingstabet ved udjævning, og tabshastigheden for malingen indeholdende copolymer A er for lav (og den har en ineffektiv begroningshæmmende optræden, se dette eksempel (c) (ii)).

(ii) Malinger indeholdende hæmmer

Fem malinger blev fremstillet ifølge sammensætningen i (b) (i) i dette eksempel under anvendelse af copolymer C i alle fem; hæmmeren, dichlordiphenyltrichlorethan, tilsattes i varierende mængder til fire af de fem malinger som vist i tabel 2.

TABEL 2

<u>Malinger</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Dichlordiphenyltrichlorethan	0	15	30	60	120 [*]

^{*} pct. dichlordiphenyltrichlorethan beregnet på organotin-indhold i copolymer C.

Malingerne blev underkastet rotorprøvningen som beskrevet ovenfor, og resultaterne er anført i fig. 4, hvor kurverne er identificeret ved malingsnumrene. Det vil ses, at tilstedeværelsen af dichlordiphenyltrichlorethan hæmmer udjævningshastigheden af malingsovertrækket, og at virkningen stiger med koncentrationen af hæmmeren.

Hæmmeren kan anvendes i sådanne mængder, at den kompenserer for charge-varianter af en valgt copolymer og således tillader fremstilleren af malingscharger at have en specificeret udjævningshastighed, eller til at sammensætte malinger med et område af udjævningshastigheder, alle baseret på en enkelt copolymer.

(c) Skibsforsøg

(i) Maling 4 fra (b) (ii) i dette eksempel blev påført i fire lag, hver med en tør tykkelse på 75 μm , på en plade; overfladen af det afsluttende lag havde en ruhed på 85 μm målt med B.S.R.A.'s Wall Gauge. Pladen blev fastgjort til slingrekølen på et tankskib og fandtes efter 14 måneder at

være fri for begroning. Endvidere var malingsvoerfladen så glat, at the Wall Gauge ikke kunne spore nogen målelig ruhed. Malingen var blevet udjævnet med en hastighed på ca. 10 μm pr. måned.

(ii) Det samme tankskib bar også plader malet på lignende måde med en maling 1 indeholdende copolymer A i stedet for copolymer C. Denne maling er ikke glattere ved afslutningen af 14 måneder og havde ikke forhindret begroning.

(iii) Maling 4 uden hæmmer blev båret på plader på det samme tankskib. Pladen var fri for begroning, men tabshastigheden af malingstykkelsen var alt for stor med ca. 300 μm pr. år.

(iv) Otte områder på det samme tankskibs skrog blev malet med maling 4 i fem lag af forskellig farve til en samlet tør overtrækstykkelse på 500 μm . Disse områder forblev frie for begroning og blev udjævnet på den samme måde og i den samme grad som pladerne. Imidlertid var malingen påført over en allerede ru malingsoverflade, og inden for 2 1/2 måneders normal trafik af fartøjet viste områderne isolerede prikker af det tredje og fjerde lags farver igennem det femte lags (toplagets) farve. Der blev taget snit af disse prikker, og den fundne struktur er vist i fig. 6. De fem lag af dækmalingen ifølge opfindelsen er nummereret 1-5; de dækker gammel maling og en konisk udvækst 6. Det vil ses, at det yderste lag 5 er blevet udjævnet af havvandet fortrinsvis ved spidsen på skuldrene af udvæksten 6, og at det næste lag 4 også er blevet udjævnet ved spidsen. Den oprindelige tilstand af lagene 4 og 5 er antydnet ved zonerne 7 og 8 afgrænset af prikkede og stiplede linier 9 og 10.

Den fortrinsvise udjævning af udvækster af malingen viser, hvordan dækmalingen ifølge opfindelsen i en vis grad kompenserer selv for større ruhed af den overflade, hvorpå den males.

(v) En maling sammensat som maling 4 fra (b) (ii) i dette eksempel, men under anvendelse af copolymer D i stedet for co-

polymer C, blev påført som fire lag på fire rektangulære plader, hver på 30 x 20 cm. Den tørre overtrækstykkelse var 300 μm i hvert tilfælde.

Alle fire plader blev fastgjort til slingrekølen på et meget stort råolietankskib, og en plade blev fjernet efter 9 måneder, en anden efter 13 måneder, den tredje efter 18 måneder og den sidste efter 22 måneder.

Alle pladers begyndelsesruhed var i området 75-90 μm : efter prøvningen var alle så glatte, at B.S.R.A.'s Wall Gauge ikke kunne måle nogen ruhed. Malingen var blevet fjernet fra pladerne med en hastighed på omkring 12 μm pr. måned, og alle var frie for begroning. Plader malet på lignende måde med konventionelle begroningshæmmende midler og fastgjort sammen med prøvningspladerne blev begroet med grønne og brune alger fra 13 måneder og videre, og en plade med et overtræk uden begroningshæmmende egenskaber blev begroet inden for 9 måneder.

(vi) Den maling, som blev prøvet på råolietankskibet, blev også påført i 2 100 μm lag på siderne af et tankskib og undersøgt 6 måneder senere. Den flade bund og 2 meter over den begroningshæmmende linie var fuldstændigt begroet med andeskæl og rørorm, undtagen i området for prøvningsovertrækket, som var fuldstændigt frit for begroning.

EKSEMPEL 2

Hæmmerne i liste B ovenfor blev hver for sig inkorporeret som erstatninger for dichlordiphenyltrichlorethan i malinger fremstillet ved fremgangsmåden og med sammensætningen for maling 3 i eksempel 1 (b) (ii). Malingerne blev underkastet rotorprøvning som beskrevet i eksempel 1, og tabshastighederne viste bemærkelsesværdigt lille forskel på grund af ændringer i hæmmerens art. Fig. 5 sammenfatter disse resultater: Alle malingerne viste en tabshastighed inden for området begrænset af de stiplede linier 1 og 2; tabshastigheden 3

for den maling, som ikke indeholdt hæmmer, og tabshastigheden 4 for en maling på basis af copolymer A og uden hæmmer er inkluderet til sammenligning. Kurve 5 er tabshastigheden for maling 3, som allerede anført i fig. 4.

EKSEMPEL 3

TABEL 3

	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>J</u>	<u>K</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>N</u>
Tributyltinmethacrylat	60	30			30	30	60	30
Triisopropyltinmethacrylat		30		30		30		
Triamyltinacrylat			60	30	20			30
Triphenyltinacrylat					10			
Methylmethacrylat	40	20	10			20	20	
Methylacrylat			30		10			
Ethylmethacrylat		20			20		20	
Hexylacrylat				10				
Styren				30		10		
4-vinylpyridin					10	10		
Acrylonitril								40

Otte copolymerer med de i tabel 3 angivne sammensætninger og malinger indeholdende disse blev fremstillet i overensstemmelse med den fremgangsmåde, som er beskrevet i eksempel 1. Der var ingen væsentlig forskel i malingernes egenskaber, men svage variationer i kvalitetene af de tørrede overtræk var synlige: i almindelighed var de film, som indeholdt en væsentlig mængde methylmethacrylat, styren eller vinylpyridin, fastere gummiagtige materialer end de, hvori comonomeren var en acrylatester eller acrylonitril. Ved rotorprøvningen af malede plader viste alle malingerne den samme optræden i kombination med stigende mængder af dichlordiphenyltrichlor-ethan, nemlig en reduktion i udjævningshastigheden af overtrækket i forbistrømmende havvand, som tæt fulgte de resultater, der er angivet i fig. 4.

P a t e n t k r a v:

1. Begroningshæmmende dækmaling til skibsskrog omfattende et i det væsentlige vandopløseligt metalholdigt pigment, som er i stand til at reagere langsomt med havvand til dannelse af en vandopløselig forbindelse, og en filmdannende copolymer bestående af enheder af mindst ét triorganotinsalt af en alkenisk umættet carboxylsyre og enheder af mindst én alkenisk umættet comonomer, k e n d e t e g n e t ved, at copolymeren indeholder mere end 50, men højst 80 vægt pct. polymeriserede enheder af carboxylsyre-triorganotinsaltet, og at malingen desuden indeholder en hydrofob organisk hæmmer til tilpasning af ionbytnings-hastigheden mellem havvand og copolymeren, hvilken hæmmer

(i) har en opløselighed i havvand ved 25°C på højst 5 vægtdele pr. million og er blandbar med copolymeren,

(ii) har et ubetydeligt damptryk ved 25°C, og

(iii) er til stede i en grad af mindst 5 vægt pct. beregnet på vægten af copolymerens triorganotin-ion-indhold.

2. Dækmaling ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at copolymeren indeholder omkring 60 vægt pct. polymeriserede enheder af carboxylsyre-triorganotinsaltet.

3. Dækmaling ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at hæmmeren er valgt blandt flydende methylphenylsilicone, chloreret diphenyl, chloreret paraffinvoks, naphthalen, diphenylether, dichlordiphenyltrichlorethan og polybuten med lav molekylvægt.

4. Dækmaling ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at hæmmeren er dichlordiphenyltrichlorethan.

5. Fremgangsmåde til overtrækning af et skibsskrog med en begroningshæmmende pigmentholdig maling på basis af umættet carboxyl-

syre-triorganotinsalt-copolymer, k e n d e t e g n e t ved, at der successivt påføres to eller flere lag af en maling ifølge ethvert af kravene 1-4, og at koncentrationen af den hydrofobe hæmmer i lagene nedsættes fra det først påførte lag til det sidst påførte lag.

Fremdragne publikationer:

GB patent nr. 1124297.

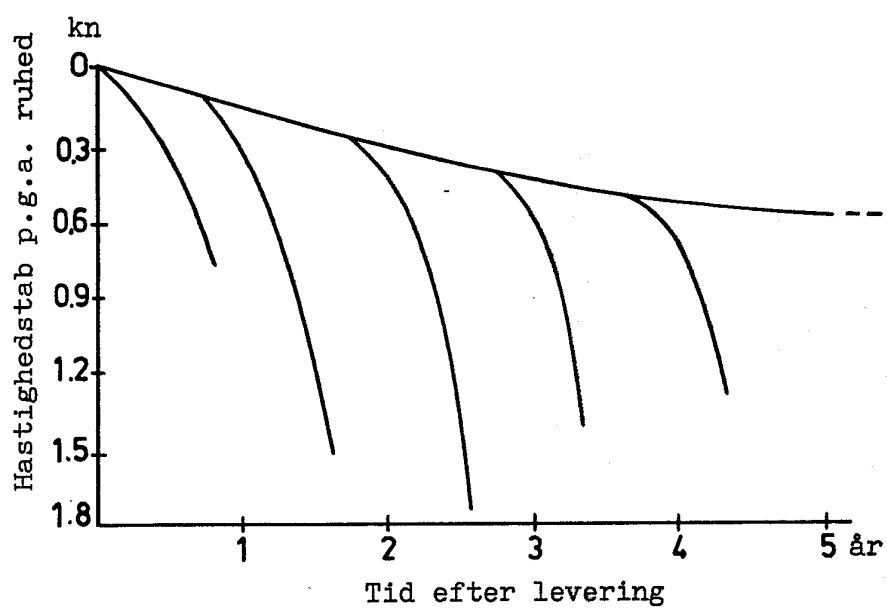


FIG.1.

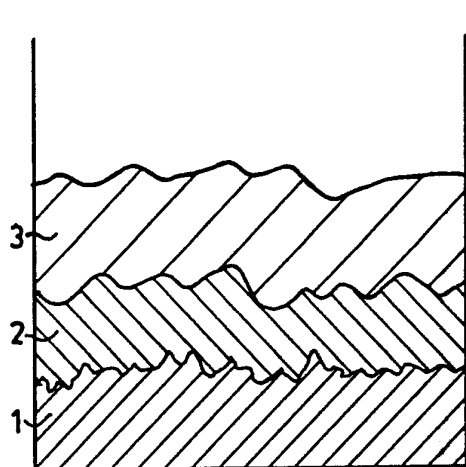


FIG. 2A.

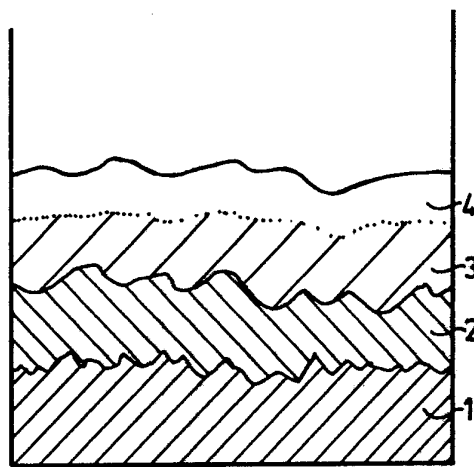


FIG. 2B.

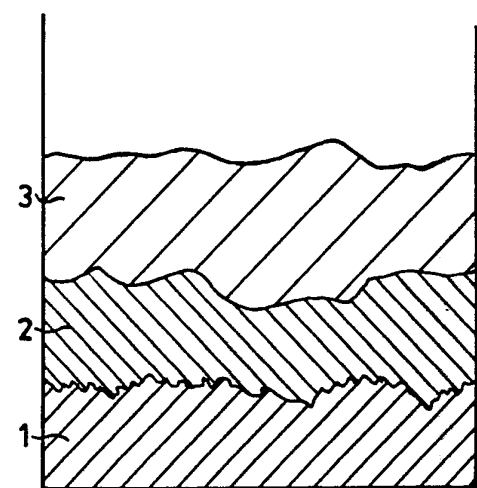


FIG. 2C.

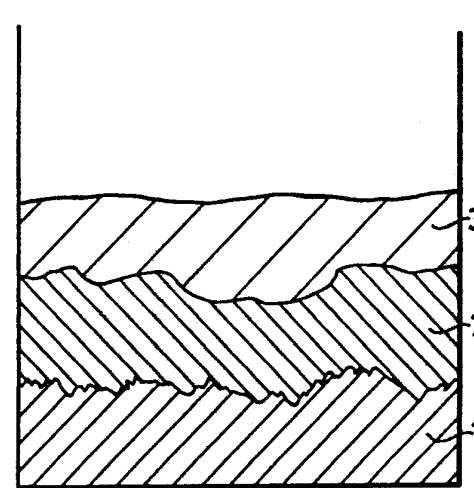
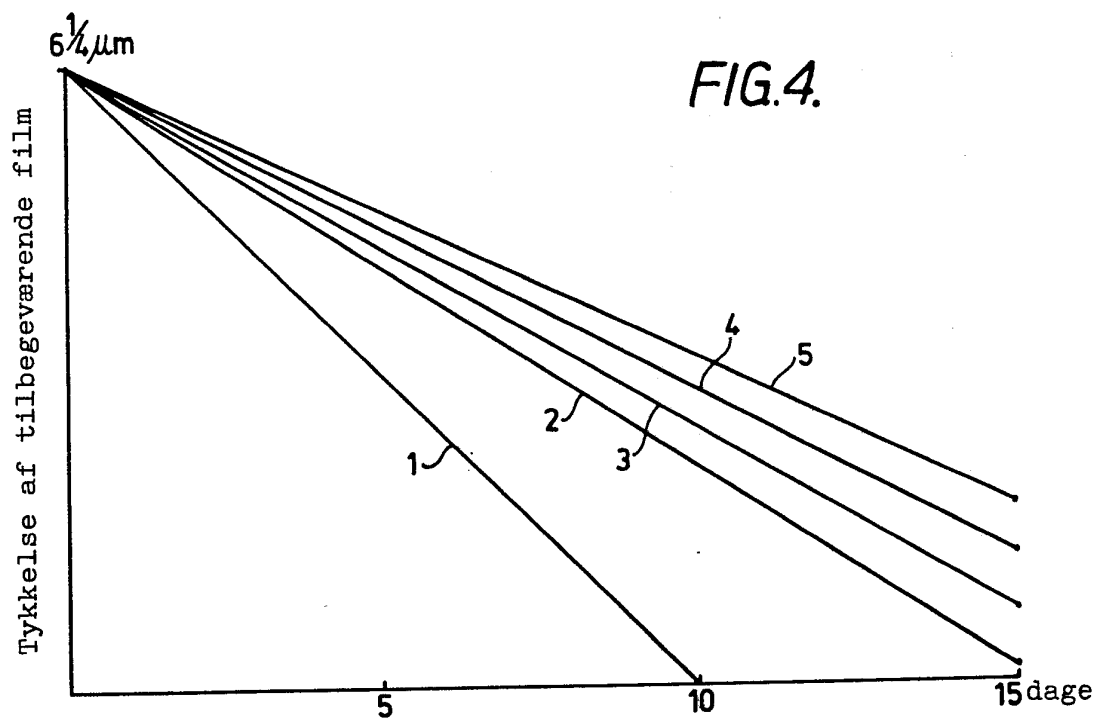
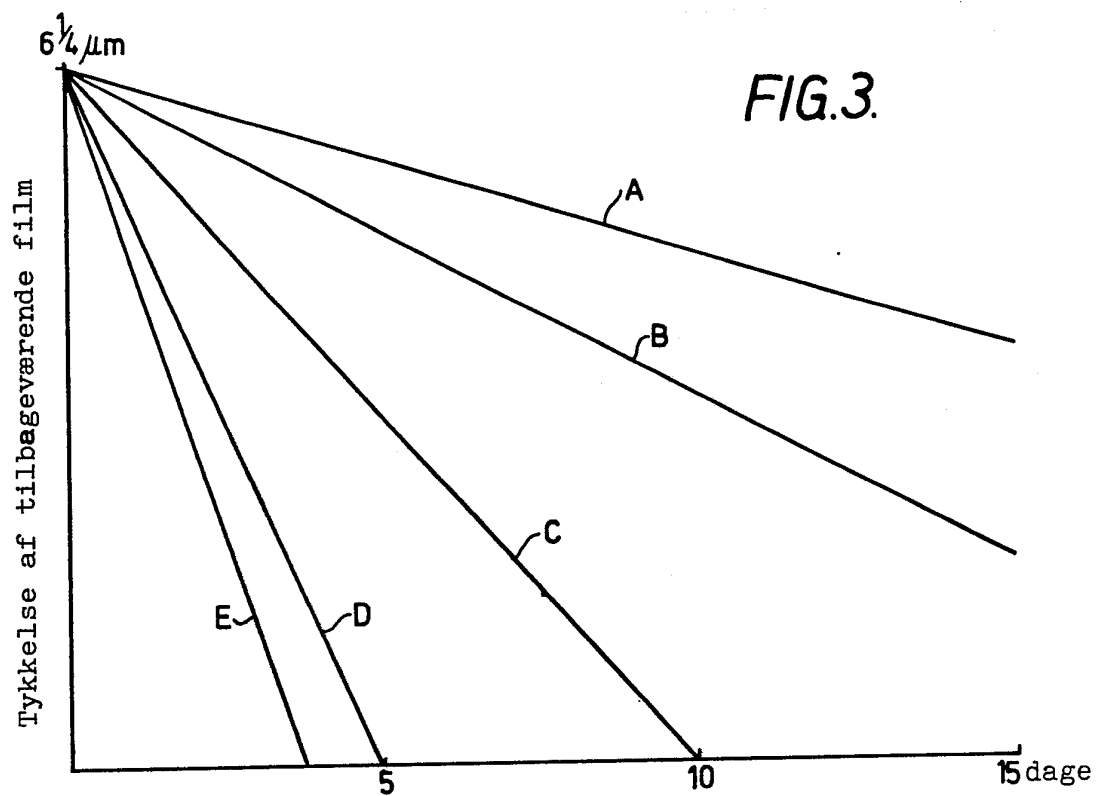
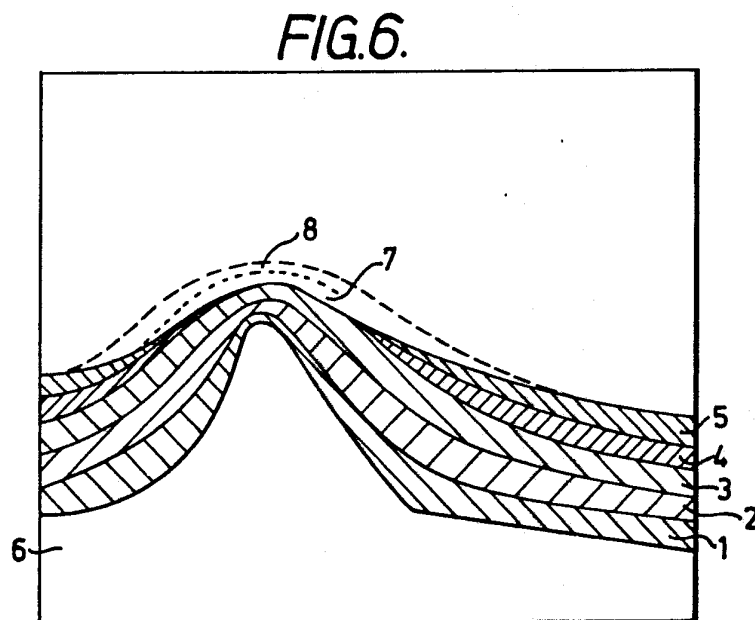
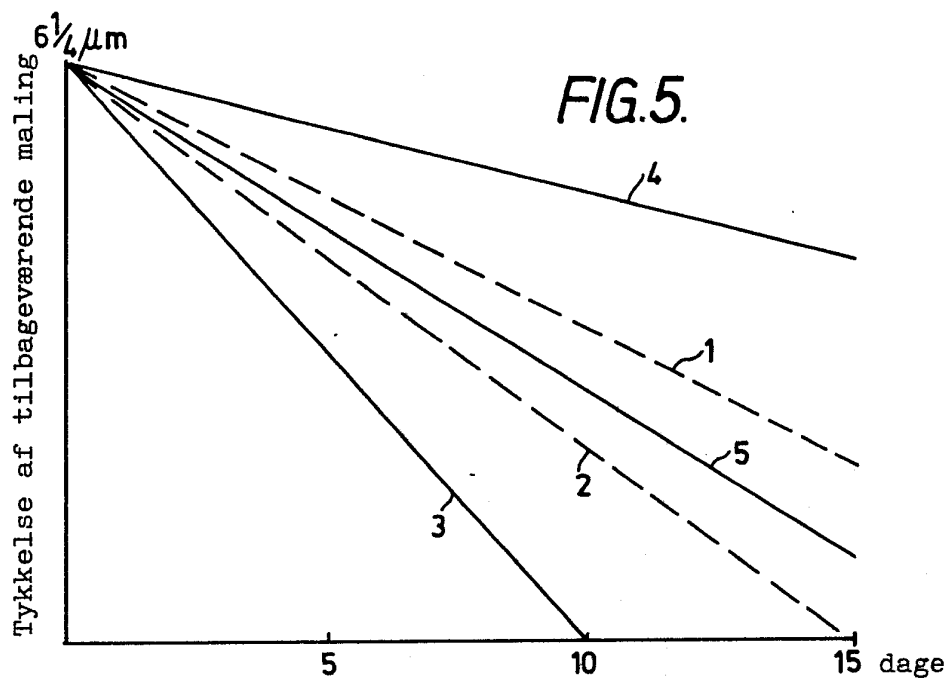
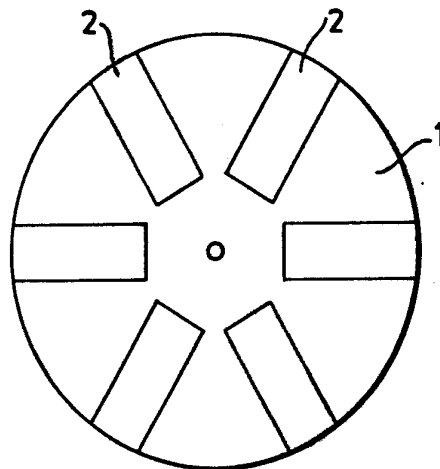
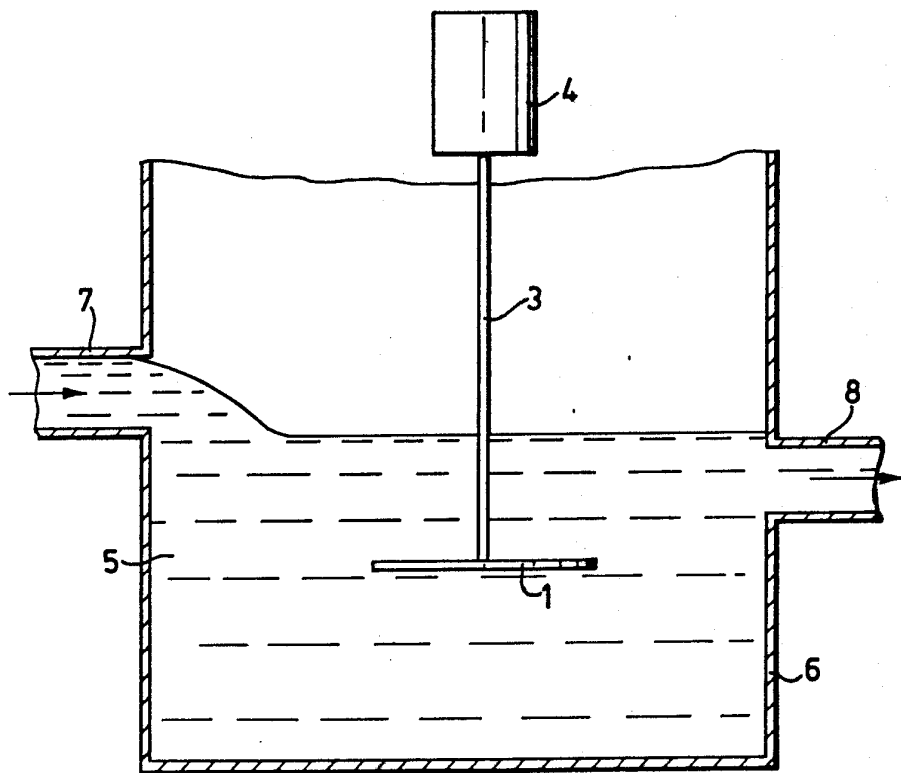


FIG. 2D.





*FIG. 7A.**FIG. 7B.*