



**NORGE**

**[NO]**

**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 133255**

(51) Int. Cl.<sup>2</sup> B 05 D 3/10, C 09 D 3/58,  
C 09 D 3/82

(21) Patentsøknad nr. 4456/69

(22) Inngitt 11.11.69

(23) Løpedag 11.11.69

(41) Alment tilgjengelig fra 12.05.71

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 29.12.75

(30) Prioritet begjært Ingen.

(54) Oppfinnelsens benevnelse Forbedring av vedheftningen av et nytt strøk epoxymaling på en utherdet film av maling av samme type.

(71)(73) Søker/Patenthaver MITSUBISHI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA,  
10, Marunouchi 2-chome,  
Chiyoda-ku, Tokyo, Japan.

(72) Oppfinner HIROTA, Nobuyoshi,  
Nagasaki-shi, Nagasaki-ken,  
Japan.

(74) Fullmektig Siv.ing. Erling Quande,  
Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Alment tilgjengelig norsk søknad nr. 743753  
BRD patent nr. 831965 (75c-5/01), 1277481 (22h-3)  
BRD utl. skrift nr. 1519409 (75c-5/04)  
Ole Thome: "Korrosjon og skipsmaling", Oslo 1969,  
s. 75-77.

Oppfinnelsen anviser en løsning av den oppgave å hindre avflaking av visse belegningsfilmer.

Nærmere bestemt omhandler oppfinnelsen anvendelsen av en oppløsning av en organosiloxanforbindelse med formel  $R-Si \equiv X_3$ , hvor R betegner en vinyl-, aryl-, epoxy-, acryl- eller glycidyl-gruppe, og X betegner en hydroxy-, alkoxy- eller silanolgruppe eller klor, idet det anvendes en blanding av minst to forskjellige oppløsningsmidler, til forbedring av vedheftningen av et nytt strøk epoxymaling på en utherdet film av maling av samme type.

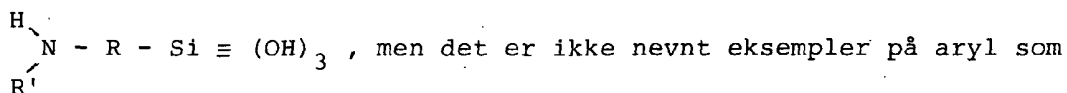
Tjæreepoxyharpikser er i det siste blitt meget anvendt i store mengder for anti-rustbelegning av oljetanker og ballast-tanker i tankskip (jfr. f.eks. O. Thome: "Korrosjon og skipsmaling", Oslo 1969, s. 75-77). Dette belegningsmateriale består av en blanding av epoxyharpiks med bituminøst materiale (kulltjære, tjærebek og kulloppsluttet tjærebek etc.) som hovedbestanddel, og når det påføres etter tilsetning av et herdemiddel av polyamin og/eller polyamid, herdner det ved at hovedbestanddelen reagerer med herdemidlet. Den herdede belegningsfilm er meget stabil mot organiske oppløsningsmidler og andre kjemiske midler fordi den kjemisk er en forbindelse med høy molekylvekt og tredimensjonalt nettverk. En slik tilstand for belegningsfilmen nås ved vanlige temperaturer ca. 5-7 dager etter belegningen. Dette fører imidlertid til alvorlige vanskeligheter ved påføring av overstrøksmalingen. Dersom det på en belegningsfilm som er blitt helt eller nesten helt herdet, påføres et belegningsmateriale av samme eller forskjellig type, ødelegges tiltrekningen mellom belegningsfilmene, hvorved vedheftningen mellom belegningsfilmene avtar og filmavflaking forekommer ved ytre mekanisk påvirkning, og dette nedsetter sterkt filmenes varighet og rustbeskyttende virkning. For å hindre denne avflaking er det blitt anvendt forbehandlinger, som oppruing av filmoverflaten med en sandslipeskive eller ved

børsting av filmoverflaten med et malingtynningsmiddel, men slike behandlinger har krevet et øket antall arbeidstimer og ikke gitt en tilfredsstillende virkning. Påføringen av tjæreepoxymaling er derfor begrenset av de krav som stilles til en planlegging av selve belegningen ved at den av produsenten spesifiserte tørketid strengt må overholdes og ved at man ved en vanlig anvendt skipsbygningsmetode bygger skroget opp ved i en dokk å sammenføye blokker etter at den nødvendige malingmengde hovedsakelig er blitt påført i et malerverksted på land eller i friluft på den tid skipsblokkene ble maskinbehandlet. Imidlertid kan malingfilmer under selve oppbygningen bli sterkt brent på grunn av sveising av tilbehør, utretting av de ytre plater og skjæring, og de kan også ødelegges ved støt av en eller annen gjenstand. Da det dessuten er klart at skjøtene mellom blokker utsettes for brenning under sveisingen, lar man deres endedeler forbli umalte over en viss bredde før blokkene sammenføyes, og når disse deler males, er det nødvendig å påføre en overstrøksmaling over en viss bredde av den på land påførte belegningsfilm. Denne belegningsfilm som er påført på land på disse deler som har vært lagret i forholdsvis lang tid etter påføringen, kan føre til den ovenfor angitte avflaking. Det var derfor nødvendig ved kjente metoder å utføre en forbehandling ved anvendelse av en slipeskive eller et tynningsmiddel før hele belegget ble påført. Da imidlertid disse forbehandlinger må utføres inne i en tank hvor det hersker ugunstige betingelser, som en komplisert konstruksjon, dårlig belysning og ventilasjon, begrenset stillasjeoppbygning og trange arbeidsforhold, er det meget vanskelig å utføre disse arbeider perfekt, og disse forbehandlinger krevet et sterkt øket antall arbeidstimer og ga likevel ikke et tilfredsstillende resultat.

Foreliggende problemløsning er helt forskjellig fra kjente løsninger, og det tas ved oppfinnelsen sikte på å tilveiebringe en kjemisk bindevirkning mellom den herdede belegningsfilm og overstrøksfilmen ved anvendelse av slike enkle midler som påsprøyting av et kjemisk middel eller påføring av dette med en kost på den første film. Derved oppnås en god vedheftning mellom de to filmer, hvorved vanskeligheter på grunn av den ovenfor angitte avflaking elimineres, og malingomkostningene nedsettes.

Oppløsninger av organosiloxanforbindelser i en blanding av oppløsningsmidler er i og for seg kjent fra tysk utlegningsskrift

nr. 1519402. Disse organosiloxaner tilsvarer f.eks. formelen



, men det er ikke nevnt eksempler på aryl som det toverdige hydrocarbon R. Dessuten foreligger forbindelsene i blanding med en epoxyforbindelse, med hvilken den kan være delvis omsatt, og oppløsningene anvendes som grunning på uorganiske forbindelser, særlig metall.

Oppløsningen som anvendes ifølge den foreliggende oppfinnelse, kan fremstilles ved innføring av 1-30 vekt% av en organosiloxanforbindelse med den ovenfor angitte formel  $\text{R-Si}\equiv\text{X}_3$  i et blandet oppløsningsmiddel inneholdende mer enn to oppløsningsmidler fra minst to grupper organiske oppløsningsmidler, som halogenerte hydrocarboner, aromatiske hydrocarboner, estere eller ketoner. Anvendelsen av et blandet oppløsningsmiddel inneholdende mer enn to oppløsningsmidler fra minst to av de nevnte grupper sikrer en høy gjennomtrengningsevne overfor den herdede malingfilm som ellers har en meget god motstandsevne overfor oppløsningsmidler. Som de ovenfor angitte forbindelser med den generelle formel  $\text{R-Si}\equiv\text{X}_3$ , kan anvendes f.eks. paraaminofenyl-trihydroxysilan, vinyl-triklorsilan, aryltriklorsilan,  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilan, vinyl-tris-( $\beta$ -methoxyethoxy)-silan, vinyltriethoxysilan,  $\beta$ -(3,4-epoxycyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan eller  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilan. (Det vil ses at R også kan være substituert aryl.) Denne organosilanforbindelse bør, som angitt ovenfor, innføres i det blandede oppløsningsmiddel i et forhold av 1-30 vekt%. Dersom dette forhold er under 1 vekt%, vil den forbedrede vedheftning mellom den første og annen film ikke oppnås, og dersom forholdet er høyere enn 30 vekt%, er det vanskelig å påføre oppløsningen på den første belegningsfilm på vanlig måte (ved påsprøyting eller med en pensel). Som drypphindrende middel er det gunstigst å anvende kolloidalt siliciumdioxypulver. Dette pulver gir filmklebemidlet drypphindrende og signingshindrende egenskaper på overflaten av belegningsfilmen. Den egnede tilsetningsmengde av pulveret er 1-5%. Det kan også om nødvendig tilsettes fargemidler.

Når oppløsningen påføres den utherdede malingfilm, trenger først det blandede oppløsningsmiddel inn og oppløser overflaten, hvorved denne aktiveres. Da malingen, selv om den er fullstendig herdet, inneholder molekyler med polare grupper, som ureagerte

epoxygrupper og hydroxylgrupper som ikke er blitt omsatt eller som er blitt dannet under reaksjonen, vil disse grupper orienteres på overflaten av belegningsfilmen under innvirkning av det blandede oppløsningsmiddel og derefter reagere med en reaktiv gruppe bundet til siliciumatomet i organosiloxanforbindelsen, og dette fører til at den første belegningsfilm kjemisk bindes til det påførte middel. Når et belegningsmateriale av samme type påføres for å danne den annen belegningsfilm, vil den reaktive gruppe i organosiloxanforbindelsen som ikke tok del i reaksjonen med den første belegningsfilm, reagere med en reaktiv gruppe i den annen belegningsfilm, hvorved den første og den annen film vil bindes kjemisk til hverandre under den brodannende virkning av organosiloxanforbindelsen.

I eksemplene er alle deler basert på vekt dersom intet annet er angitt.

#### Eksempel I

|                                                 |          |
|-------------------------------------------------|----------|
| $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilan.....   | 20 deler |
| Methylenklorid.....                             | 68 deler |
| Methylalkohol.....                              | 5 deler  |
| "Cellosolve" (ethylenglycolmonoethylether)..... | 5 deler  |
| Kolloidalt siliciumdioxypulver.....             | 2 deler  |

Den ovenfor angitte blanding ble ved anvendelse av en sprøyte-pistol påført på en tjæreepoxybelegningsfilm (den første film) som var blitt eksponert utendørs i 2,5 måneder etter belegningen, og tørket i den tilstand i 24 timer ved vanlig temperatur. En maling av samme type som den første film ble derefter påført i en tykkelse av 150  $\mu$ m ved påsprøyting med luft, holdt i 48 timer ved 35°C og herdet. Derefter ble vedheftningsgraden mellom begge filmer målt ved kryss-skjæremetoden. Vedheftningsgraden var 100%, dvs. meget god.

For sammenlignings skyld ble det på den første film påført en annen film på samme måte som angitt ovenfor, men uten å anvende midlet ifølge oppfinnelsen, og i dette tilfelle var vedheftningsgraden mellom begge filmer bare 3%, og vedheftningen mellom disse var derfor meget dårlig.

Dessuten ble det for sammenlignings skyld påført en annen film på den første film på samme måte som i eksempel I under anvendelse av et middel lignende det som er angitt i eksempel I, men

med den unntagelse at det blandede oppløsningsmiddel var erstattet med et enkelt oppløsningsmiddel (xylen, white spirit eller "Cellosolve"). Vedheftningsgraden mellom begge filmer varierte i dette tilfelle lite, sammenlignet med det ovenfor angitte tilfelle hvor det ikke ble anvendt et middel ifølge oppfinnelsen, og det kunne knapt iakttas noen forbedring av vedheftningen.

#### Eksempel II

|                                     |          |
|-------------------------------------|----------|
| Para-aminofenyltrihydroxysilan..... | 5 deler  |
| Methylenklorid.....                 | 80 deler |
| Methylalkohol.....                  | 5 deler  |
| "Cellosolve".....                   | 8 deler  |
| Kolloidalt siliciumdioxypulver..... | 2 deler  |

Blandingen ovenfor ble ved påsprøyting påført en tjæreepoxy-belegningsfilm (første film) som var blitt utendørs eksponert i 2,5 måneder etter belegning, og tørket i denne tilstand i 4 timer ved vanlig temperatur. En maling (annen film) sammensatt av en harpiks av den samme type som den første film, ble derefter påført ved påsprøyting i en tykkelse av 150  $\mu$ m og tørket i denne tilstand i 7 dager ved vanlig temperatur. Derefter ble vedheftningsgraden mellom begge filmer målt ved kryss-skjæremetoden. Vedheftningsgraden var 100%.

#### Eksempel III

|                                                  |          |
|--------------------------------------------------|----------|
| $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilan..... | 30 deler |
| Methylisobutylketon.....                         | 20 deler |
| Methylalkohol.....                               | 20 deler |
| Toluen.....                                      | 15 deler |
| Monoklorbenzen.....                              | 13 deler |
| Kolloidalt siliciumpulver.....                   | 2 deler  |

Vedheftningsgraden mellom to filmer dannet på samme måte som i eksempel II, men ved anvendelse av den ovenfor angitte blanding som middel for å hindre avflaking, viste seg å være 100% ved anvendelse av samme målemetode som angitt ovenfor.

Det kolloidale siliciumdioxypulver anvendt i eksemplene I-III kan under visse omstendigheter utelates.

Eksempel IV

Midlet ifølge eksempel I ble anvendt i forbindelse med følgende kombinasjoner av belegg:

|     | (Første belegningsfilm)      |   | (Annen belegningsfilm)  |
|-----|------------------------------|---|-------------------------|
| (1) | Epoxymaling                  | / | Epoxymaling             |
| (2) | Epoxymaling                  | / | Tjæreepoxymaling        |
| (3) | Umettet polyester-<br>maling | / | Umettet polyestermaling |
| (4) | Tjæreepoxymaling             | / | Alkydmaling             |

I alle disse tilfeller ble den første belegningsfilm eksponert utendørs i 3 måneder etter belegning, og den annen belegningsfilm ble tørket i 7 dager ved værelsetemperatur. Samme metode som i de ovenfor angitte eksempler ble anvendt for å måle vedheftningen. Det fremgår av den nedenstående tabell at det i alle disse tilfeller ble oppnådd en forbedring av vedheftningen.

| Beleggekombinasjon | Middel I    |        |
|--------------------|-------------|--------|
|                    | Ikke påført | Påført |
| (1)                | 30          | 100    |
| (2)                | 25          | 100    |
| (3)                | 20          | 100    |
| (4)                | 50          | 100    |

P a t e n t k r a v

Anvendelse av en oppløsning av en organosiloxanforbindelse med formel  $R-Si\equiv X_3$ , hvor R betegner en vinyl-, aryl-, epoxy-, acryl- eller glycidylgruppe, og X betegner en hydroxy-, alkoxy- eller silanolgruppe eller klor, idet det anvendes en blanding av minst to forskjellige oppløsningsmidler, til forbedring av vedheftningen av et nytt strøk epoxymaling på en utherdet film av maling av samme type.