

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 163879 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1465/82

(51) Int.Cl.5

C 09 D 5/14
C 09 D 5/22

(22) Indleveringsdag: 31 mar 1982

(41) Alm. tilgængelig: 03 okt 1982

(44) Fremlagt: 13 apr 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 02 apr 1981 GB 8110372

(71) Ansøger: *SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.; Carel van Bylandtlaan 30; Haag, NL

(72) Opfinder: Kenneth Maurice *Riches; GB, Edward Brian *Shone; GB

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Fremgangsmåde til mærkning af undersøiske dele af marine strukturer

(56) Fremdragne publikationer

GB pat.nr. 1581727

US pat.nr. 3702778

Andre publikationer: Chemical Abstracts, vol 88
(1978) abstract no. 122747 m.

(57) Sammendrag:

1465-82

Fremgangsmåde til mærkning af undersøiske dele af marine strukturer.

Markering af undervandsdele af marine strukturer sker ved lokal påføring på den ydre overflade af strukturen af et overtræk indeholdende en vulkaniseret silikonegummi og et fluorescerende pigment. Fortrinsvis indeholder overtrækket også en organisk forbindelse som er flydende ved den temperatur der hersker i havvand. Overtrækket kan have form af et bøjeligt eller stift ark med blandingen af den vulkaniserede silikonegummi og det fluorescerende pigment samt eventuelt den flydende organiske forbindelse på overfladen.

DK163879 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde af den i krav 1's indledning angivne art til mærkning af undersøiske dele af marine strukturer.

Identifikation af de enkelte områder af undersøiske dele af marine strukturer såsom skibe, bøjler, brændselstanke, flydende og faststående offshore platforme og rørledninger giver ofte anledning til problemer. Farvekoder og/eller malede tal eller andre tegn er uegnet i de fleste tilfælde på grund af forurening eller tilgroning med sådanne organismer som græsser, alger, rankefødder, rørrorme, serpulider, muslinger, sækdyr, mosdyr og lignende, hvorved koderne, tallene og tegnene ikke længere er identificerbare efter forholdsvis kort tids forløb.

Det er af den grund ofte vanskeligt, fx for dykkere, at lokalisere givne dele og områder af undervandsstrukturer som det ellers ofte kunne være nødvendigt at identificere af hensyn til vedligeholdelse og reparationer.

Det er nu lykkedes at finde frem til en metode til mærkning af undervandsdele af marine strukturer, der giver mærker eller markeringer som let kan opdages og identificeres, som ikke er tilbøjelig til hurtigt at blive forurenet eller tilgroet og som derfor bliver identificerbare i lang tid.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte. Det påførte overtræksmateriale indeholder således et fluorescerende pigment, indeholdende en organisk harpiks hvori der er inkorporeret 1-5 vægt% farvestof.

Fra britisk patentskrift nr. 1.581.727 kendes der en marin struktur, fx et skibsskrog, der er forsynet med en belægning dannet ved påføring af en blanding indeholdende en silikonegummi og en flydende metalfri og siliciumfri organisk forbindelse og vulkanisering af silikonegummien. Formålet er at nedsætte

strukturens begroning og dermed dens friktion mens den bevæger sig gennem vandet.

Fra US patentskrift nr. 3.702.778 kendes der en begronings- og forureningsmodvirkende belægning på
5 skibsskrog, som indeholder en hærdet silikonegummi.

Fra japansk Kokai 77.128.928 (se Chemical Abstracts bind 88 (1978), abstract nr. 122.747) kendes der en maling til mærkning af en skibsbund, i hvilken der i en blanding af en syntetisk harpiks, en naturhar-
10 piks og et pigment, eventuelt blandet med fx et blødgøringsmiddel og/eller et tørremiddel, er inkorporeret et forurenings-modvirkende middel og et glaspulver, hvorhos malingen er opløst i et organisk opløsningsmiddel.

Denne maling, der ikke er baseret på en silikonegummi, har synliggørelse til formål i modsætning til
15 de belægninger der kendes fra de to andre patentskrifter.

Det har nu overraskende vist sig muligt at blande et fluorescerende pigment indeholdende en organisk
20 harpiks, hvori der er inkorporeret 1-5 vægt% af et farvestof, intimt med en vulkaniserende silikonegummi og eventuelt en ekssuderende forbindelse til dannelsen af en homogen blanding, der kan påføres som en belægning der både udviser god synlighed ved belysning med fx en
25 dykkerlygte og tilvejebringer de ønskede anti-begroningsegenskaber og dermed overraskende kombinerer de beskrevne kendte teknikker.

Vulkaniserede silikonegummier kan fremstilles ud fra silikonegummier, der er i høj grad lineære høj-
30 molekulære organosiloxanpolymerer der i det væsentlige består af alternerende atomer af silicium og oxygen som polymert skelet og med organiske substituentter knyttet til polymerskelettets siliciumatomer. Vulkaniseret silikonegummi kan fremstilles ved varmhærdning med
35 forskellige katalysatorer (såsom peroxyder) eller med bestrålingshærdning af en silikonegummi som fx i ho-

vedsagen består af en poly-disubstitueret siloxan. Alle de organiske substituenten eller den dominerende part deraf kan være metylenheder, mens resten kan være vinyl- og/eller fenylenheder.

5 Vulkaniserede silikonegummier kan også fremstilles ved vulkanisering ved stuetemperatur af silikonegummier som indeholder silanol-endegrupper (de såkaldte RTV-gummier). Alle substituenten eller den overvejende del deraf i RTV-gummierne kan være kulbrintegrupper
10 (navnlig metylgrupper), mens de resterende kan være ætyl-, fenyl- eller substituerede kulbrintegrupper såsom klorfenyl-, fluorpropyl- eller cyanætylgrupper.

RTV-gummier, hvori de organiske substituenten indeholder eller består af siliciumfri segmenter, der
15 udgøres af tilbagevendende enheder (navnlig polymersegmenter) som beskrevet i europæisk patentpublikation nr. 0032597 er også meget velegnet til at blive vulkaniseret til silikonegummier.

De polymere segmenter er fortrinsvis koblet til
20 siliciumatomerne via alkylen- eller alkylidengrupper, og meget hensigtsmæssigt er de afledet af monomerer indeholdende ætylenisk umættethed. De nævnte monomerer kan fx bestå af umættede syrer eller derivater deraf (såsom estere, fx estere af akrylsyre og/eller meta-
25 krylsyre) og/eller omfatte styren. Polymere segmenter baseret på copolymerer af styren og butylakrylat er meget velegnede.

Fremstilling af vulkaniserede silikonegummier ud fra silikonegummier ved omgivelsernes temperatur kan
30 udføres ved to forskellige metoder, nemlig enpakke RTV-systemet og topakke RTV-systemet som beskrevet i britisk patentskrift nr. 1.581.727.

For at forlænge den periode i hvilken overtrækket ikke forurenes eller tilgros er det fordelagtigt at
35 overtrækket også omfatter en flydende organisk forbindelse som er flydende ved den temperatur der hersker

i havvand, og som fortrinsvis er metalfri. Udsvedning af en sådan flydende organisk forbindelse fra silikonegummien er fordelagtig. En sådan flydende organisk forbindelse skal have kogepunkt ved mindst 250°C ved atmosfæretryk for at undgå, at den fordampes eller udsendes med for stor hastighed fra overtrækket.

Meget velegnede flydende organiske forbindelser er silikonevæsker, der består af poly-dihydrokarbylsiloxaner, (hvor i kulbrintegrupperne kan være substitueret med heteroatomer). Kulbrintegrupperne kan være alkylgrupper (navnlig metylgrupper), eller alle eller en del deraf kan være arylgrupper (navnlig fenylogrupper). Silikonevæsker, hvor i kulbrintegrupperne dels udgøres af metylgrupper og dels af fenylogrupper har vist sig at være særlig velegnede.

En anden type meget velegnede flydende organiske forbindelser består af lavmolekylære polyolefiner såsom ætylen/propylen-copolymerer og navnlig polyisobuten med en molekylvægt på op til ca. 5000, fx fra 300 til 500.

Andre typer flydende organiske forbindelser som er velegnede er lavmolekylære polydiener, polyestere, polyisocyanater, polyuretaner, polyepoxyder, smøreløser såsom tekniske hvide løser samt blødgøringsmidler (fx estere af fedtsyrer, der kan være substitueret med heteroatomer eller -grupper, estere af fosforsyre og halogenerede kulbrinter).

I tilfælde af at den flydende organiske forbindelse ikke er tilstrækkeligt forenelig med silikonegummien til at sikre en meget lang periode af anti-forurenings-virkning inkorporeres den flydende organiske forbindelse meget hensigtsmæssigt i silikonegummien i indkapslet form, fx som beskrevet i britisk patentskrift nr. 1.581.727.

Den tilstedeværende mængde flydende organiske forbindelse kan variere inden for vide grænser. Mængder

på fra 0,1-100 vægtdele pr. 100 vægtdele vulkaniseret silikonegummi er meget hensigtsmæssige.

Fluorescerende farvestoffer eller pigmenter er uorganiske eller organiske forbindelser som omdanner indfaldende lys med en vis bølgelængde (excitationslyset) til lys med længere bølgelængde der udsendes efter kortere tids forløb (fx mindre end 10^{-2} sek.). I almindelighed består excitationslyset af ultraviolet lys eller synligt lys i spektrets blå ende, mens det lys, der udsendes har bølgelængder i spektrets synlige del. I de foretrukne tilfælde har det udsendte lys samme farve som det lys, der reflekteres af farvestoffet, eftersom den reflekterede farve derved forstærkes med den udsendte farve, hvorved der fremkaldes et farveindtryk som forekommer øjet usædvanlig klart.

Denne effekt opnås ved at det fluorescerende pigment indeholder en organisk harpiks hvori der indgår 1-5% af et fortrinsvis organisk farvestof. Det er fordelagtigt, at det farvestof som inkorporeres fluorescerer under indflydelse af excitationslyset i spektrets synlige del (med andre ord: udviser fluorescens ved dagslys), fordi de mærkede områder af overfladen af den marine struktur ved bestråling med en elektrisk lampe som dem der bruges ved undervandsarbejde (fx af dykkere), er klart synlige og identificerbare.

Pigmenter til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er tilgængelige i handelen. Valget af det pigment, der skal anvendes vil afhænge af typen af farve og den intensitet deraf, som ønskes under de herskende omstændigheder ved vedkommende marine strukturs undersøiske dele.

Den mængde fluorescerende pigment, der kan være til stede i det omhandlede overtræk, kan være 0,1-20 vægt%, regnet på den vulkaniserede silikonegummi.

Selv om den vulkaniserede silikonegummi kan påføres som sådan (eventuelt i blanding med det fluore-

scerende pigment) på den marine strukturs ydre overflade, foretrækkes det at behandle denne overflade med en blanding som indeholder den til vulkanisering værende silikonegummi, det fluorescerende pigment og eventuelt andre komponenter, og at vulkanisere silikonegummi-
5 en in situ.

Overtrækket (eller den blanding, hvorefter overtrækket skal dannes in situ), kan påføres på den marine struktur på en hvilken som helst hensigtsmæssig måde,
10 fx ved påføring med pensel, sprøjtning og deslige.

Eventuelt kan der også inkorporeres materialer som forhøjer silikonegummiens styrke. Som eksempel herpå kan nævnes fibrøse materialer (fx glasfibre, glasflager og nylonfibre) og pulveriserede polymerer som
15 polytetrafluorætylen. Det vil forstås at mærkningen ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen ikke behøver at udføres under vandet. Det foretrækkes at mærke de marine strukturers undervandsdele før disse strukturer anbringes i vand. For at beskytte andre dele af den marine
20 struktur end dem der skal mærkes mod forurening eller tilgroning er det naturligvis muligt at påføre et passende overtræk på disse dele, og dette overtræk kan fx indeholde samme komponenter som det ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendte overtræksmateriale undtagen
25 det fluorescerende pigment.

Den overflade, som skal overtrækkes i henhold til opfindelsen kan være blevet forbehandlet for at fjerne vedhængningen af det anvendte overtræk dertil, fx med sandblæsning og/eller påføring af et klæbemiddel-
30 lag. Der kan også være blevet påført andre overtræk, fx et antikorrosions-overtræk og/eller et kendt overtræk til modvirkning af tilgroning. Overtrækket kan også indeholde i og for sig kendte metalholdige antibegrønningsmidler.

35 Det er også muligt at påføre overtræksmaterialet på den ydre overflade af den marine struktur ved påfø-

ring på nævnte ydre overflade af et bøjeligt ark, hvis yderste lag indeholder en vulkaniseret silikonegummi og et fluorescerende pigment. Det bøjelige ark kan meget hensigtsmæssigt bestå af et tekstilstof, der fx kan være en vævet vare af fx glas-, polypropylen-, nylon- eller polyesterergarn, og det vævede stof kan være blevet imprægneret med en vulkaniseret silikonegummi, eller det bøjelige ark kan bestå af en sej plastfilm af fx orienteret polyester- eller polypropylenfilm. Det overtrukne bøjelige ark fastgøres meget hensigtsmæssigt til den marine struktur ved at blive anbragt på eller viklet om en undervandsoverflade deraf og fastgjort med hvilke som helst hensigtsmæssige midler, fx med klemmer, spænder, spændbånd og/eller rammer. Overtrukket kan også anbringes på ikke bøjelige ark såsom glas- eller metalark, der meget hensigtsmæssigt fastgøres til den marine struktur med hensigtsmæssige midler såsom de foran nævnte. De kan også være selvspændende.

20 Eksempel 1

Følgende ingredienser blandedes grundigt:

En kommerciel organopolysiloxan som indeholdt	
podede polymere segmenter baseret på styren	
(ca. 20-25 vægt%) og butylakrylat (omkring	
25 30-40 vægt%	100 vægtdele
En kommerciel katalysator bestående af en	
blanding af et tinsalt og ætylsilikat	4 vægtdele
En kommerciel dimetylpolysiloxanolie	20 vægtdele
Et kommercielt dagslysfluorescerende orange	
30 pigment indeholdende en organisk harpiks	
hvor der er inkorporeret 1-5 vægt% farvestof	10 vægtdele

Denne blanding påførtes på et fiberglaspanel som i forvejen var overtrukket med et konventionelt anti-rustsystem.

Det resulterende overtræk udviste overordentlig god synlighed undervands ved belysning.

Eksempel 2

Følgende ingredienser blandedes grundigt:

- | | | |
|----|--|--------------|
| | En kommerciel RTV-silikonegummi | 100 vægtdele |
| 5 | En kommerciel katalysator bestående af en pasta indeholdende dibutyltindilaurat | 20 vægtdele |
| | En kommerciel dimetylpolysiloxanolie | 20 vægtdele |
| | Et kommercielt dagslysfluorescerende orange pigment indeholdende en organisk hapriks | |
| 10 | hvor i der er inkorporeret 1-5 vægt% af et farvestof | 10 vægtdele |

Denne blanding påførtes på et fiberglaspanel som beskrevet i eksempel 1, og overtrukket udviste særdeles god synlighed under vandet ved belysning.

15

Eksempel 3 og 4

- Disse eksempler svarende til henholdsvis eksempel 1 og eksempel 2, men med den forskel, at der i stedet for en kommerciel dimetylpolysiloxanolie anvendtes
- 20 en polyisobuten med en molekyelvægt på 350. Der opnåedes samme resultater som i eksempel 1 og 2.

P A T E N T K R A V

- 25 1. Fremgangsmåde til mærkning af undersøiske dele af marine strukturer, ved hvilken et overtræksmateriale indeholdende en vulkaniserbar silikonegummi og eventuelt en flydende organisk forbindelse som er væskeformig ved den temperatur der hersker i havvand og
- 30 har kogepunkt ved atmosfæretryk på mindst 250°C, påføres lokalt på strukturens udvendige overflade eller på en bøjelig plade eller lignende organ, som derefter fastgøres til strukturens udvendige overflade, k e n d e t e g n e t ved at det overtræksmateriale som påføres
- 35 res tillige indeholder et fluorescerende pigment indeholdende en organisk harpiks, hvor i der er inkorporeret 1-5 vægt% af et farvestof.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e -
t e g n e t ved at farvestoffet er et organisk farve-
stof.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e -
5 t e g n e t ved at det organiske farvestof udviser
dagslysfluorescens.