

(19)



SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 773558 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **773558**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC²)
C09D 3/78
B63B 3/78

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **24.11.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **24.11.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **26.05.1978**

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

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

25.11.1976 SE 7613245 22.12.1976 SE 7613245

29.04.1977 SE 7613245

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • AB Extensor, Box 323 Lidingö, Sverige, SVERIGE, (SE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Bigner, Christian, Sverige, SVERIGE, (SE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Papula Oy, Mechelininkatu 1 a, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Laivanpohjamaali ja vastaava.

Skeppsbottenfärg och liknande.

AINEKOKOOMUS, JOLLA ON KASVUSTOA VASTUSTAVIA OMINAISUUKSIA - KOMPOSITION MED BEVAXNINGSMOTVERKANDE EGENSKAPER

Esillä olevan keksinnön kohteena on ainekokoomus, jolla on kasvustoa vastustavia ominaisuuksia ja joka on sopiva käytettäväksi laivan pohjamaalina tai sen tapaisena.

Keksinnölle tunnusomaisten seikkojen osalta viitataan patenttivaatimukseen.

Keksinnön mukainen ainekokoomus sisältää hiukkasmaista polytetrafluorieteeniä ja kasvustoa vastustavan aineen tai antifoulingaineen yhdistelmä. Antifouling-aineella tarkoitetaan aineita, jotka yhdistettäessä pinnoitteeseen estävät tai vastustavat vedessä elävien organismien tarttumisen pinnoitteeseen tai kasvua pinnoitteen päällä, kuten bakteeri- tai piilietettä, leviä, näkinkenkiä, simpukoita, putkimatoja, laivamatoja, sammalta, teredos'a, eliöyhteisöjä, martesiaa, sphaeromaa, ostereita, bryozoans'a, jne. Keksinnön mukaan tätä ainetta yhdistetään pinnoitteeseen siinä määrin, että se on riittävä estämään organismin tarttumisen tai kasvun vesipitoisessa ympäristössä, kuten järvissä, vesistöissä ja merivedessä sekä myös esim. putkijohdoissa ja teollisuuden laitteistoissa, esim. lämmönvaihtimissa, jäähdytystorneissa ja sen tapaisissa.

Polytetrafluorieteeni voi esiintyä hiukkasmaisessa muodossa, jolloin partikkelikoko on alle esim. 20 μm ja usein alle 10 μm tai 15 μm . Usein pääosalla tai osalla partikkeleista on raekoko yli 0,1 μm tai 1 μm . Tavallinen raekoko on keskimäärin noin 5 μm .

Polytetrafluorieteenin tiheys on edullisesti 2,14 - 2,20, erityisesti noin 2,16. Sulamispiste (kiiteinen) on sopivasti noin 280 - 330 °C, erityisesti noin 300 °C. Keskimolekyyllipaino voi vaihdella laajoissa rajoissa, esim. välillä 1000 - 20000 tai 2000 - 5000, edullisesti noin 3700. Pehmenemispiste (ASTM E-28-58-T) voi vaihdella esim. välillä 240 - 280 °C, esim. noin

1a

265 °C.

Polytetrafluorieteeniä on kaupan dispersioidina

sopivassa dispergointiaineessa, esin. klooratut tai fluoratut hiilivedyt, kuten fluoratut hiilivedyt, joita on kaupan kauppanimellä freon. Eräänä esimerkkinä on triklooritrifluorietaani.

- 5 Eräissä tapauksissa on myös edullista, jos liuotin- tai dispergointiaineella on tietty liuottava vaikutus tetrafluorieteeniin, se voi liuottaa siitä esim. 25 %, tai 1 - 15 %, edullisesti noin 10 %. Myös alhaisemmat liuotusasteet, esin. 0,1 - 1 % voivat antaa
10 tietyn edullisen efektin. Tämä liuottava efekti voi olla osittainen niin, että polymeeri vain turpoo tai muodostaa eräänlaisen kolloidin.

- Keksinnön mukaisten ainekokoomuksien kasvustoa vastustava komponentti voidaan valita moninaisten aineiden
15 joukosta, jotka ovat osoittautuneet sopiviksi vastustamaan kasvuston tarttumista pinnoitteisiin vedessä. Tällaisia aineita kuvataan monissa julkaisuissa, ja esimerkkeinä voidaan viitata patenttijulkaisuihin US 3 787 217, US 3 854 960 ja US 3 912 519. Esimerkkeinä
20 voidaan mainita erityisesti kuparimetalli jauhemuodossa, kuten kuparioksidi, esim. Cu_2O , kuten kuparisuolat, arsenikkisuolat, elohopeayhdisteet ja klooratut hiilivedyt, esim. heksakloorisykloheksaani, ja myös tinayhdisteet, erityisesti triorganotinayhdisteet, esim. tributyyli- ja trifenyylitinayhdisteet ja tributyyli-
25 tinaksiidi. Yhdessä näiden kanssa voidaan käyttää sellaisia aineita, kuten kolloidinen piidioksidigeeli, esim. sellainen, jota valmistetaan liekkihydrolyysillä piiyhdisteistä.

- 30 Kasvustoa vastustavien aineiden määrä voi vaihdella laajoissa rajoissa. Laskettuna valmiin pinnoitteen painosta voi ainekokoomus sisältää 90 - 95 p-% saakka kasvustoa vastustavaa ainetta, edullisesti 50 p-% saakka sekä erityisesti 25 p-% saakka. Myös alhaisemmat pitoisuudet, esim. 5 tai 10 p-% saakka, ovat
35 soveliaita tieytyissä tyypeissä. Alhaisin vaikuttava raja vaihtelee myös riippuen aineen tyypistä ja voi

olla esim. välillä 5 - 10 p-%. Myös alhaisemmat pitoisuudet, esim. 1 p-% tai 0,1 p-% saakka, ovat soveliaita.

Polytetrafluorieteenin määrä vaihtelee laajoissa rajoissa riippuen kasvustoa vastustavan aineen määrästä ja muista aineosista, esim. sideaineesta. Laskettuna valmiin pinnoitteen painosta voi polytetrafluorieteenin määrä kohota 90 - 95 p-% saakka, edullisesti 50 p-% saakka ja monissa tapauksissa 25 p-% saakka. Myös pitoisuudet 5 - 10 p-% saakka ovat käyttökelpoisia. Pitoisuuden alaraja vaihtelee samoin riippuen muista aineosista ja asetetuista vaatimuksista. Alaraja välillä 10 - 25 % on usein toivottava, mutta myös alhaisemmat pitoisuudet ovat käyttökelpoisia, esim. pitoisuudet 5 p-% saakka ja jopa 1 p-% saakka.

Paitsi polytetrafluorieteeniä ja kasvustoa vastustavia aineita voi päällysteainekokoomus myös sisältää esim. lisäksi sideaineita ja pigmenttiä sekä muita sen tapaisia lisäaineita. Sopivia sideaineita ovat esim. epoksihartsit ja muut lämpömuovia sisältävät tai kovettuvat sideaineet, jotka ovat käyttökelpoisia yhdessä polytetrafluorieteenin kanssa. Monia sellaisia aineita kuvataan kirjallisuudessa, esim. SE 219 806. Esimerkkeinä voidaan mainita sellaiset kovettuvat ja ei-kovettuvat muovit, kuten fenolihartsit, karbamidi-formaldehydimuovit, alkydimuovit, epoksimuovit, polyuretaanimuovit, alkyylipiimuovit ja silikonit.

Keksinnön mukaisilla ainekokoomuksilla on mahdollista myös pinnoittaa pinta, joka on ensin varustettu jossakin muodossa olevalla pohjakäsittelyaineella tai sinänsä tunnetun tyyppisellä pohjusteella, esim. fosfaattipäällysteellä, kromaattipäällysteellä, oksalaattipäällysteellä tai vastaavan tyyppisillä pintakäsittelyaineilla kuten myös maalityyppisillä pohjapinnoitteilla, jotka sisältävät sideainekomponentteja. Ennestään tunnetaan runsaasti tällaisia pohjusteaineita tai primeerinainekokoomuksia.

Paitsi mainittuja aineosia keksinnön mukaiset ainekokoomukset sisältävät edullisesti myös liuotinaineita, jotka poistuvat ainekokoomuksen levityksen jälkeen pinnalle höyrystymällä tai liukenemalla. Esimerkkinä liuotinaineista ovat halogenoidut hiilivedyt, kuten alkaani- ja alkeenihiiilivedyt, esim. klooratut ja/tai fluoratut hiilivedyt, esim. metyleenikloridi-, trikloorieteeni- ja freon-tyyppiset, esim. hiilivedyt, joissa on 1, 2, 3 tai 4 hiiliatomia ketjussa, jolloin olennainen osa hiiliatomeista on substituoitu fluorilla ja mahdollisesti kloorilla, edullisesti vähintään puolet tai kaikki hiiliatomit substituoituna fluorilla ja mahdollisesti kloorilla, erityisesti trifluoritrikloorieteeni. Myös aromaattisia liuotinainetyyppejä hiilivetyjä voidaan käyttää. Edelleen voidaan käyttää liuotinaineseoksia, jotka sisältävät mainitun tyyppisiä liuotinaineita, kuten triklooritrifluorieteeniä (esim. 50 %) yhdessä yhden tai useamman tolueenin, n-heptaanin ja edullisesti trikloorietaanin kanssa.

Liuotin- ja/tai dispergointiaineen määrä laskettuna kokonaispainosta voi kohota 95 p-% saakka, edullisesti 75 p-% tai 50 p-% saakka, tietyissä tapauksissa 25 p-% saakka, mutta on edullisesti vähintään 10 p-%, erityisesti vähintään 20 p-% ja varsinkin vähintään 40 p-%. Maaliainekokoomuksien liuotin- tai dispergointiaineena voidaan käyttää myös muita polaarisia tai ei-polaarisia nesteitä, esim. hiilivetyjä, alkoholeja, ketoneja, joissa on 2 - 8 hiiliatomia, sekä myös vettä, jolloin ainekokoomuksen aineosat voidaan dispergoida veteen erillään tai sekoittaa dispersioksi tai liuokseksi veteen liukenevaan tai ei-liukenevaan nesteeseen, joka dispergoidaan veteen.

Muodostettavan pinnoitteen paksuus voi vaihdella. Tavallaisesti käytetään pinnoitepaksuutta alle 50 μm , edullisesti alle 25 μm , esim. alle 10 tai alle 5 μm . Tavallinen alaraja kerrospaksuudelle on 1 - 5 μm ja edullinen kerroksen paksuusväli 5 - 15 μm . Kasvus-

toa vastustavan aineen määrä, esim. kuparijauhe tai kuparioksidi, voi tällöin nousta esim. 50 g/m² saakka, edullisesti 25 g/m² saakka, esim. 10 tai 15 g/m² saakka. Sopiva alaraja on usein välillä 1 - 5 g/m², mutta
 5 myös alhaisemmat pitoisuudet, esim. 0,1 g/m² ovat käytökelpoisia. Pitoisuus noin 25 - 75 p-%, edullisesti noin 50 p-% sideaineen painosta on usein sopiva, esim. kuparijauheelle ja vastaavalle.

Esimerkkinä sopivasta pigmentistä, jolla on
 10 erityisiä ominaisuuksia, voidaan mainita kerroskidestruktuurin muodostavat pigmentit, esim. molybdeenidisulfidi, MoS₂ tai grafiitti. Tämän aineen sopiva pitoisuus on välillä 0,1 - 5 tai 10 p-%. MoS₂ antaa polytetrafluorieteenin kanssa erityisen efektin ja myötävaikuttaa
 15 myös kitkan alenemiseen sekä vauhdin lisääntymiseen. Grafiittia voidaan käyttää myös korvaamaan MoS₂ tai yhdessä tämän kanssa.

Keksinnön mukaisia ainekokoomuksia voidaan käyttää eri tavoin, esim. yksikomponenttisina ainekokoomuksina, mutta myös useampikomponenttisina ainekokoomuksina. Eräs sopiva tyyppi on kaksikomponenttinen ainekokoomus, johon kuuluu juokseva komponentti sisältäen polytetrafluorieteeniä dispergoituna liuotinaineeseen ja mahdollisesti sideainetta sekä pigmenttikomponentti
 25 sisältäen kasvustoa vastustavaa ainetta sekä mahdollisesti muita lisäaineita ja mahdollisesti dispergointiainetta. Pigmenttiosa on edullisesti kiinteä ja jauhemainen, ja se sekoitetaan nestepitoisen komponentin kanssa ennen käyttöä. Esim. juokseva komponentti on edullinen
 30 sisältäen pääaineosina polytetrafluorieteeniä esim. noin 20 - 80 p-% ja loppu juoksevia dispergointiaineita, esim. freon-tyyppisiä, sekä noin 80 p-% muita liuotinaaineita, esim. trikloorieteeniä tai vastaavaa (esim. CHLOROTHENE NUR, jota Dow Chemical myy). Juokseva komponentti voi sisältää sitäpaitsi myös muun tyyppisiä
 35 sideaineita, esim. niitä, jotka on mainittu edellä. Pigmenttiosa voi sisältää kuparijauhetta esim. 50 - 90

- p-% ja molybdeenidisulfidia määrin 10 - 50 p-%, esim. noin 70 p-% kuparijauhetta ja 25 p-% molybdeenidisulfidia. Painomäärien suhde juoksevan komponentin ja pigmenttikomponentin välillä voi olla noin 25 - 200 g pigmenttiä 5 800 - 975 g juoksevaa komponenttia kohden, jolloin kokonaispaino on 1000 g. Sopiva määrä on noin 875 g juoksevaa komponenttia ja noin 125 g pigmenttiä yhdessä edellä mainitun kokoomuksen kanssa juoksevaa polytetrafluori-eteenipitoista komponenttia ja pigmenttikomponenttia.
- 10 Kuparijauheen tavallinen koko on noin 300 - 30 mesh, esim. 50 p-% "fine" ja 50 p-% "superfine". Edullisesti käytetään hiutalemaisia partikkeleita, joiden suhde paksuus/halkaisija on 1/10 - 1/100, edullisesti 1/20 - 1/50, jolloin edullisesti vähintään 15 50 p-% ja erityisesti vähintään 80 p-% partikkeleilla on sellainen koko, että halkaisija on alle 10 µm.
- Pinnoitteet voidaan muodostaa eri tavoin, esim. pensselillä, valsseilla, ruiskuttamalla, kastamalla, valamalla.
- 20 Pinnoitteet voidaan myös sulattaa pohjan päälle kuumentamalla polytetrafluorieteeniä, esim. yli 280 °C, kuten 300 - 315 °C, 1 - 20 min ajan, esim. 5 - 10 min ajan, tai liekkiruiskuttamalla, esim. plasma-ruiskuttamalla.
- 25 Keksinnön mukaisia ainekokoomuksia voidaan käyttää erilaisten pintojen päällystämiseen, esim. teräksen, sinkin, alumiinin, ruostumattoman teräksen, muovin, betonin, kiven, (silikaatti-) lasin, posliinin, keinokiven, tiilen, puun, pohjusteiden kanssa tai ilman, 30 jotka muodostuvat maaleista, lakasta, vernissasta, fosfaattikerroksesta, kromaattikerroksesta, jne.
- Ainekokoomukset voivat sisältää myös syövyttäviä aineosia, kuten fosforihappoa ja muita happamia aineosia, jotka tarttuvat alustaan ja parantavat tarttumista. Nämä aineosat voivat olla wash-primer-tyyppisiä 35 ja ne voivat myös sisältää esim. sinkkikromaattia tai muita kromaatteja ja polyvinyylibutyyraalia ja wash-pri-

mer'sta tunnettuja aineosia. Muita käyttökelpoisia aineosia, esim. vettä dispergointi- tai emulointiaineena sisältävissä ainekokoomukaissa, ovat termoplastiset aineosat, polyakrylaatit sisältäen akryylimonomeerien yhteispolymeraatteja muiden tyydyttämättömien monomeerien kanssa, polyvinyyliasetaatti, polystyreeni, 5 vinyylidikloridi-vinyylideenidikloridikopolymeraatti, muut vinyylipolymeerit, styreenibutadienikopolymeraatit, kloorikautsu, colfonium-hartsit, lineaariset polyesterit, kuten polyetyleenitereftalaatti, polybutyleenitereftalaatti ja vastaavat. 10

Lisäesimerkkeinä pigmenteistä ja täyteaineista voidaan mainita ruostumista estävät lisäaineet, kuten lyijymönjä, sinkkikromaatti, sinkkimetallijauhe, alumiiniummetallijauhe, alumiiniumpronssijauhe ja vastaavat.

15 Lisäesimerkkeinä kasvustoa vastustavista aineista, tehokkaista erityisesti balanideja, meritulppaaneja, simpukoita, putkimatoja ja vastaavia vastaan, voidaan mainita Cu_2O - ja HgO -seokset.

Keksinnön mukaisesti käyttökelpoiset silikonit 20 (piiorgaanisia yhdisteitä) voivat olla öljy- tai hartsi-tyyppisiä tai kovettuvia tai ei-kovettuvia, suoria tai haarautuneita. Silikoneja kuvataan tarkasti esim. teoksessa W. Noll: "Chemie und Technologie der Silicone", 2. painos, Verlag Chemie, Weinheim, BRD, 1968, 25 sekä teoksessa "Chemie und Technologie der Kunststoffe", Band II, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K-G, Leipzig, 1963, s. 789 - 858. Myös sopivia silaaneja, edullisesti sellaisia, jotka voivat muodostaa silikonipolymeerejä tai siloksaaneja (polysiloksaaneja), 30 voi kuulua keksinnön mukaisiin ainekokoomuksiin.

Käytettyjen piiorgaanisten yhdisteiden molekyylipaino voi vaihdella laajoissa rajoissa, esim. välillä 20 - 100000, esim. 100 - 10000.

Piiorgaanisen yhdisteen määrä (sisältäen polymeerejä) voi vaihdella, laskettuna kiinteään aineen painosta välillä 0 - 5 p-%, edullisesti 0,01 p-% läh- 35

tien, erityisesti 0,1 p-% lähtien ja varsinkin 0,3 p-% lähtien 3 p-% saakka, erityisesti 1 p-% saakka.

Piiorgaaniset yhdisteet voivat myös kokonaan tai osittain korvata polytetrafluorieteenin keksinnön mukaisissa ainekokoomuksissa. Tätä tarkoitusta varten käytetyt piiorgaaniset yhdisteet voivat koostua yllä mainituista silaaneista, silikoneista, siloksaaneista ja vast. näiden lineaarisista tai haarautuneista polymeereistä.

Esimerkkeinä antifouling-aineista voidaan myös mainita: niiden alkuaineiden orgaaniset ja epäorgaaniset yhdisteet, jotka kuuluvat periodisen järjestelmän ryhmiin

2a (Be, Mg, Ca, Sr, Ba), 3b (Sc, Y, La, Ce, Th),
4b (Ti, Zr, Hf), 5b (V, Nb, Ta, U), 6b (Cr, Mo, W),
7b (Mn, Tc, Re), 8 (Fe, Ni, Co), 1b (Cu, Ag, Au),
2b (Zn, Cd, Hg), 3a (B, Al, Ga, In, Tl), 4a (C, Si, Ge, Sn, Pb),
5a (P, As, Sb, Bi), 6a (S, Se, Te), 7a (F, Cl, Br, J),

sekä muut lantanidit, ja myös nämä alkuaineet elementaarisessa muodossa. Esimerkkeinä orgaanisista ja epäorgaanisista raskasmetalliyhdisteistä voidaan mainita Zn-oksidit, Zn-tiokarbamaatti, Zn-karbonaatti, Zn-metalli, Pb-metalli, -asetaatti, fenyyli-lyijy-yhdisteet, fenoli- ja fenyyliyhdisteet, esim. fenyyli-metalliyhdisteet, esim. fenyyli-raskasmetalliyhdisteet, fenyylikarbamidihdisteet, esim. patentin SE 7106810-0 mukaiset yhdisteet, triatsiinijohdannaiset, esim. kombinoitunut tina- ja/tai sinkkiyhdisteillä, trifenyyliarsatsinokloridi, kinoksaliinijohdannaiset, klooratut hiilivedyt, esim. DDT, pentakloorifenoli, tri-n-butyylifluoridi, naftenaatit, esim. Cu-, Zn-, Fe-naftenaatti, formaldehydi, paraformaldehydi.

Lisää esimerkkejä on patenttijulkaisuissa
US 3 676 388, US 3 266 913, US 3 885 039, US 3 100 718, US 3 100 719, US 3 794 501, SE 334 613, SE 140

806, SE 213 824, SE 353 343, SE 381 275, SE 7206111-2, SE 370 082. Lisäksi N-dimetyyli-N'-fenyyli-(N'fluoridi-kloorimetyylitio)-sulfamidi.

Esimerkkeinä voidaan mainita: kuparioksidi, kuparijauhe, elohopeaoksidi, kuparioksidi-elohopeaoksidi
 5 (esim. 3:1 elohopeakloridi), orgaaniset tinayhdisteet sisältäen trifenyylitinakoridia, trifenyylitinabromidia, tri-p-kresyyli-tinakloridia, trietyylitinakloridia, tributyylitinakloridia, fenyyli-dietyyli-tinafluoridia, tri-(p-kloorifenyyli-tina)-kloridia, tri-(m-kloorifenyyli-tina)-kloridia, dibutyylidietyylitinakloridia, dibutyyl-
 10 oktyyli-tinabromidia, trisykloheksyylitinakloridia, trietyylitinastearaattia, tributyylitinastearaattia, trietyylitinafluoridia, tributyylitinafluoridia, difenyylitinakloridia, difenyyli-dietyylitinafluoridia, trifenyylitinahydroksidia, trifenyylitinatiosyanaattia, trifenyylitinatriklooriasetaattia, tributyylitina-asetaat-
 15 tia, tributyylitinadekanaattia, tributyylitinaneopentanaattia, trioktyylitinadekanaattia, tributyylitinaoksidia, trioktyylitinaoksidia, trifenyylitinafluoridia, tributyylitinaoleaattia, tripropyylitinaneodekanaattia, tributyylitinalauraattia, tributyylitinaoktanaattia, tributyyli-
 20 tinadimetyyli-karbamaattia, tributyylitinahartsia, tributyylitinakromaattia, amyylidietyylitinadekanaattia, tributyylitina-aftenaattia, tributyylitinaiso-oktyyli-
 25 merkaptosetaattia, bis-(tri-butyylitina)-oksalaattia, bis-(tri-butyylitina)-malonaattia, bis-(tributyylitina)-adipaattia, bis(tributyylitina)-karbonaattia, orgaaniset lyijy-yhdisteet, esim. trifenyyli-lyijyasetaatti, tri-
 30 fenyyli-lyijystearaatti, trifenyyli-lyijyneodekanaatti, trifenyylilyijyoleaatti, trifenyyli-lyijy-kloridi, trifenyyli-lyijylaureaatti, trifenyyli-lyijyoleaatti, trifenyyli-lyijyasetaatti, trietyyli-lyijystearaatti, trimetyyli-lyijystearaatti, trifenyyli-lyijybromidi, trifenyyli-lyijyfluoridi, orgaaniset yhdisteet kuten
 35 10,10'-oksibisfenoksaatsiini, (SA-546), 1,2,3,-trikloori-4,6,-dinintrobenseeni, heksaklorofeeni, diklorodifenyy-

li-trikloroetaani (DDT), fenolielohopea-asetaatti, tetraklorisofthalonitriili, bis-(n-propyyilisulfonyyli)-eteeni, jne.

5 Kasvustoa vastustavat aineet ovat edullisesti liukenemattomia veteen.

Pinnoiteainekokoomukseen tai pinnoitteeseen voidaan lisätä täyteaineita, esim. partikkeleita, jotka parantavat pinnoitteen kulumiskestävyyttä tai pysyvyyttä. Orgaanista tai epäorgaanista ainetta voidaan käyttää, esim. sulatettuja tai sintrattuja vedessä pysyviä
10 aineita, kuten lasia, keraamisia aineita, metalleja, jne. Partikkeleilla voi olla säännöllinen muoto, esim. kuulamainen muoto, kuten lasikuulat, tai säännötön muoto, esim. hiutalemuoto, kuitumuoto, murskaamalla saatu muoto, jne. Täyteaine voi myös sisältää kasvustoa
15 vastustavaa ainetta ja/tai hiili-fluori-polymeeriä lisättynä tai liitettynä täyteaineen partikkeleiden pinnalle. Täyteaineella voi olla myös pigmenttivaikutus tai se voi muodostua pigmentistä.

20 Käytettäessä lasikuulia tai keinohartsia, esim. vinyylityyppeistä, akryylityyppeistä tai tyypiltään elastista, kuten kumia, on halkaisija noin 1 - 100 µm, edullisesti 5 - 50 µm tai edullisesti 5 - 30 µm. Kuulia voidaan lisätä ainekokoomukseen parantamaan
25 päällysteen kitkaominaisuuksia vedessä.

Esimerkki

Valmistettiin pinnoite, jolla oli seuraava kokoomus: 100 g polytetrafluorieteeniä keksimolekyyli-
30 paino noin 5000, 100 g kuparijauhetta 30 - 300 mesh, 30 g molybdeenisulfidia, jolloin polytetrafluorieteeni dispergoitiin 779 g seokseen, jossa oli 200 g trifluoritrikloorieteeniä ja 570 g trikloorietaania, jonka jälkeen muut aineosat dispergoitiin tähän dispersioon. Tämä
35 ainekokoomus levitettiin, filminpaksuus noin 5 - 10 µm laivojen pohjiin, jotka oli valmistettu muovista, alumiinista ja teräksestä maalikerroksen päälle ja

ilman alla olevaa mallikerrosta, jolloin saatiin hyvä pitkäaikainen vaikutus kasvustoa vastaan merivedessä.

Pinnoitteen kiinnittymistä alustaan voidaan myös parantaa sinänsä tunnetuilla tavoilla, esim. primeeripäällysteellä, esim. epoksityyppisellä, jolloin antifouling-päällyste levitetään silloin, kun primeeripäällyste muodostaa vielä kiinnittymisvaikutuksen antifouling-päällysteelle. Kokeessa yllä mainittu antifouling-aine levitettiin amidikövetetusta epoksihatsista koostuvan primeeripäällysteen päälle, joka oli saatu sekoittamalla yhteen EPON 1001 (Shell) ja VERSAMID (General Mills), joka levitettiin alustan päälle, joka oli rautaa, alumiinia, sinkkiä ja muovia (polyesteriä), jolloin saavutettiin hyvä teho. Edelleen voidaan tarttumista parantaa lisäten sideaineita, kuten edellä on selostettu. Yllä mainittuun ainekokoomukseen voidaan lisätä, laskettuna mainituissa määräosissa, 30 sekä 60 osaa EPON 1001:n ja VERSAMID:n seosta. Myös tätä ainekokoomusta kokeiltiin alustan päälle, joka muodostui raudasta, alumiinista, sinkistä ja muovista (polyesteri) hyvällä tuloksella.

Lisäkokeissa päällystettä kuumennettiin tämän sintraamiseksi alustoilla, jotka olivat rautaa, alumiinia ja sinkkiä.

Yllä esitetyn mukaiset kokeet toistettiin käyttäen lisäksi 10 p-% lasihelmiä, joiden keskihalkaisija oli 5 μ m vast. 30 μ m, laskettuna ainekokoomuksen kiintoaineesta.

Esimerkin mukaiset kokeet toistettiin, jolloin puolet ja vast. koko kuparimetallin määrä korvattiin CuO_2 :lla, jolloin saatiin tyydyttäviä tuloksia.

UTFÖRINGSEXEMPEL 2

Försök har genomförts med användning av beväxningsmotverkande medel: Cu-acetylacetat, Cu-tiocyanat, Zn-resinat, Cu-resinat, metylisotiazolin, diklorfluormetyltiosulfamid, trifenyloblyacetat, tetrametyltiuramdisulfid, tiadiazin och diklorisotiazolon. Dessa medel användes i en komposition innehållande partikelformig polytetrafluoreten och dispergeringsmedel samt påfördes i form av tunna skikt och gav effektiv beväxningsmotverkande verkan, som visar att kompositioner enligt uppfinningen generellt ger en god beväxningsmotverkande effekt trots ringa tjocklek vid användning av beväxningsmotverkande gifter av mycket varierande typ.

µm laivojen pohjiin, jotka oli valmistettu muovista, alumiinista ja teräksestä maalikerroksen päälle ja ilman alla olevaa mallikerrosta, jolloin saatiin hyvä pitkäaikainen vaikutus kasvustoa vastaan merivedessä.

Pinnoitteen kiinnittymistä alustaan voidaan myös parantaa sinänsä tunnetuilla tavoilla, esim. primeeripäällysteellä, esim. epoksityyppisellä, jolloin antifouling-päällyste levitetään silloin, kun primeeripäällyste muodostaa vielä kiinnittymisvaikutuksen antifouling-päällysteelle. Kokeessa yllä mainittu antifouling-aine levitettiin amidikövetetusta epoksihatsista koostuvan primeeripäällysteen päälle, joka oli saatu sekoittamalla yhteen EPON 1001 (Shell) ja VERSAMID (General Mills), joka levitettiin alustan päälle, joka oli rautaa, alumiinia, sinkkiä ja muovia (polyesteriä), jolloin saavutettiin hyvä teho. Edelleen voidaan tarttumista parantaa lisäten sideaineita, kuten edellä on selostettu. Yllä mainittuun ainekokoomukseen voidaan lisätä, laskettuna mainituissa määräosissa, 30 sekä 60 osaa EPON 1001:n ja VERSAMID:n seosta. Myös tätä ainekokoomusta kokeiltiin alustan päälle, joka muodostui raudasta, alumiinista, sinkistä ja muovista (polyesteri) hyvällä tuloksella.

Lisäkokeissa päällystettä kuumennettiin tämän sintraamiseksi alustoilla, jotka olivat rautaa, alumiinia ja sinkkiä.

Yllä esitetyn mukaiset kokeet toistettiin käyttäen lisäksi 10 p-% lasihelmiä, joiden keskihalkaisija oli 5 µm vast. 30 µm, laskettuna ainekokoomuksen kiintoaineesta.

Esimerkin mukaiset kokeet toistettiin, jolloin puolet ja vast. koko kuparimetallin määrä korvattiin CuO_2 :lla, jolloin saatiin tyydyttäviä tuloksia.

Esimerkki 2

Koe suoritettiin käyttäen kasvustoa vastustavana aineena: Cu-asetyyliasetaatia, Cu-tiosyanaattia,

22.12.86

Zn-resinaattia, Cu-resinaattia, metyyli-isotiatsolinia, dikloorifluorimetyylitiosulfamidia, trifenyylilyijyasettaattia, tetrametyyliuramdisulfidia, tiadiatsinia ja dikloori-isodiatsolinia. Näitä aineita käytettiin ainekokoomuksessa, joka sisälsi hiukkasmaista polytetrafluorieteeniä ja dispergointiainetta ja joka levitettiin ohuena kerroksena muodostaen tehokkaan kasvustoa vaikuttavan suojan. Kokeet osoittivat, että keksinnön mukaiset ainekokoomukset antavat yleisesti hyvän kasvustoa vastustavan tehon huolimatta ohuesta kerrospaksuudesta käytettäessä hyvin eri tyyppisiä kasvustoa vastustavia aineita.

Esimerkit 3 - 12

Valmistettiin joukko ainekokoomuksia, jotka olivat tyypiltään samanlaisia kuin esimerkissä 1 ja sisältäen esimerkeissä annettuja kasvustoa vastustavia aineita. Lisäksi ainekokoomuksia kokeiltiin ilman kasvustoa vastustavia aineita. Tutkitut ainekokoomukset levitettiin lasikuituvahvisteisen polyestetrihartsimateriaalin pinnoille, ja niitä kokeiltiin upottamalla näytteet meriveteen Floridassa, USA.

Levy, jossa ei ollut kasvustoa vastustavaa ainetta sisältävää ainekokoomusta, kasvoi 100 % umpeen levyn pinnan alueella 1 kk kuluessa. Käytettäessä ainekokoomuksia, joissa oli kasvustoa vastustavaa ainetta levy kasvoi 20 % umpeen pinnalta alla olevassa taulukossa esitettyjen ajanjaksojen kuluessa.

Taulukko 1

Polytetrafluorieteenipartikkeleita sisältävä ainekokoomus ja kasvustoa vastustava lisäainee

Esi-	Kasvustoa	Määrä, %/	Aika/kk
merkki	vastustava	päällysteen	20 % pinnan
	aine	kuivapaino	umpeen-
			kasvu

3	Sinkkiresi- naatti	10-20	4
4	Kupari- resinaatti	10-20	5
5	Kupariasety- laatti	5-10	7
6	Kuparitio- syanaatti	5-10	6
7	Trifenyyli- lyijyasetaatti	2-4	10
8	Tetrametyyli- tiuramdisulfidi	2-4	5
9	Tiadiatsini	0,5-2	5
10	Dikloori-iso- diatsoloni	0,5-2	4
11	Dikloorifluorime- tyylitiosulfamidi	0,5-2	4
12	Metyyli-isotia- solini	0,5-2	5
100%/1kk			

Esimerkit 13 - 25

Suoritettiin kokeita vastaten esimerkeissä 3-12 suoritettuja kokeita käyttäen kasvustoa vastustavien aineiden seoksia (paitsi esimerkissä 16).

Taulukossa 2 on esitetty kasvustoa vastustavien aineiden seoksien ainekokoomukset sekä umpeen kasvanut osa käsittelypinnasta/ % koeaikana merivedessä Floridassa, USA.

Taulukko 2

Esi- merkki	Kasvustoa vastustava aine	Määrä/% pääl- lysteen kuiva- paino	Koe- aika/ kk	Umppeen- kasvanut pinta/%
13	Cu-pulveri	14	5	10
	Tributyylitina	3		

14	Cu-pulveri	14	5	3
	Tributyylitina	13		
15	Cu-pulveri	14	5	1
	Tributyylitina	15		
16	Tributyylitina	16	5	12
17	Zno	1,8	3	4
	Tributyylitina	5,7		
18	Cu ₂ O	10	5	7
	ZnO	1,8		
	Tributyylitina	8		
19	Cu-pulveri	14	5	3
	Vismutti	1		
20	Cu-pulveri	18	5	3
	Pronssipulveri	4		
	Tributyylitina	12		
21	Cu-pulveri	14	5	1
	Trifenyylilyijy	1,3		
22	Cu-pulveri	14	5	5
	Maleinihappo	0,5		
23	Cu-pulveri	14	5	3
	Tiram	1,3		
24	Cu-tiosyanaatti	7	4	10
	Tributyylitina	3,5		
25	Trifeenylilyijy	2,1	4	2
	Tributyylitina	0,15		
	Tiram	1,3		

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Ainekokoomus, jolla on kasvustoa vastustavia ominaisuuksia ja joka on sopiva käytettäväksi laivanpohjamaalina tai sen tapaisena, t u n n e t t u siitä, että ainekokoomus sisältää hiukkasmaista polytetrafluorieteeniä ja, laskettuna valmiin pinnoitteen painosta, vähintään 0,1 p-% kasvustoa vastustavaa ainetta sekä mahdollisesti muita aineosia, kuten dispergointi- ja liuotinaaineita, sideaineita, täyteaineita, pigmenttejä ja pigmenttiä, jolla on kerroskiderakenne.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen ainekokoomus, t u n n e t t u siitä, että ainekokoomus sisältää polytetrafluorieteeniä vähintään 1 ja mahdollisesti vähintään 5 tai 10 p-% laskettuna valmiin pinnoitteen painosta, jolloin partikkelikoko on edullisesti alle 20 μm .

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen ainekokoomus, t u n n e t t u siitä, että kasvustoa vastustava aine, laskettuna valmiin pinnoitteen painosta, sisältää kuparimetallijauhetta, edullisesti hiutalemuotoista, Cu-yhdisteitä, erityisesti kuparioksidia, edullisesti Cu_2O , edullisesti vähintään 5 tai vähintään 10 p-%, tai Sn-yhdisteitä, erityisesti triorganotinayhdisteitä, esim. tributyyli- tai trifenyylitinayhdisteitä, sekä mahdollisesti muita kasvustoa vastustavia aineita.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen ainekokoomus, t u n n e t t u siitä, että dispergointi- ja/tai liuotinaaine sisältää halogeenihiilivetyjä, erityisesti fluori- ja/tai kloorihiilivetyjä, joissa on 1, 2, 3 tai 4 hiiliatomia ketjussa, edullisesti ainakin puolet tai kaikki hiiliatomeista substituoitu fluorilla ja mahdollisesti kloorilla, esim. freonihiiilivedyt, kuten trifluoritrikloorietaani, trikloorietaani ja trikloorieteeni, edullisesti vähintään 10 p-% laskettuna kokonaispainosta.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 4 mukainen ainekokoomus, t u n n e t t u siitä, että kokonaispainoltaan 1000 g ainekokoomusta sisältää 800 - 975 g juoksevaa komponenttia, joka sisältää polytetrafluori-
5 eteenisuspension liuottimessa sekä 25 - 200 g kasvustoa vastustavaa ainetta, edullisesti kuparijauhetta.

6. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 5 mukaisen ainekokoomuksen käyttö kasvustoa vastustavana pinnoitteena pinnalla, joka on tarkoitettu olemaan kosketuksessa veden kanssa, erityisesti veneen pinnalla.
10

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että pinnoite levitetään siten, että sen paksuus kuivana on alle 50 μm ja edullisesti alle 25 μm ja erityisesti paksuudeltaan 5 - 25 μm .

8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että kasvustoa vastustavan aineen määrä, erityisesti kuparipulverin ja kuparioksidin määrä levitetyssä pinnoitteessa on alle 50 g/m^2 , edullisesti alle 25 tai 10 g/m^2 sekä edullisesti vähintään 0,1 g/m^2 .
15
20



Missing part

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI P - 48 936 (CC9D 1/04) H - 3008/74 (CC9D 1/04)
H - 3009/74 (B32B 27/18)

CH

DE K - 1494 819 (C08F 29/16)

DK

FR H - 2157074 (B44D 1/00)

GB

NO

SE

US

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

22.10.86

Kaari Valman

Allekirjoitus