



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 313419

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 09 D 5/16

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19971727	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	1997.04.15	søknadsnummer	
(24) Løpedag	1997.04.15	(85) Videreferingsdag	
(41) Alm. tilgj.	1997.10.20	(30) Prioritet	1996.04.17, JP, 95028/96
(45) Meddelt dato	2002.09.30		

(71) Patenthaver	BASF NOF Coatings Co Ltd, Yokohama-shi, Kanagawa, JP
(72) Oppfinner	Nitto Kasei Co Ltd, 17-14, Nishiawaji 3-chome, Higashiyodogawa-ku, Osaka, JP Masayasu Itoh, Yokohama-shi, Kanagawa, JP Shigeo Fukuda, Yokohama-shi, Kanagawa, JP Yoshihisa Kawakami, Yokohama-shi, Kanagawa, JP Yoshiro Matsubara, Yokohama-shi, Kanagawa, JP Yasushi Kawamura, Yokohama-shi, Kanagawa, JP Shigeru Masuoka, Yokohama-shi, Kanagawa, JP Yoshihiro Honda, Yokohama-shi, Kanagawa, JP
(74) Fullmektig	J.K. Thorsens Patentbureau AS, 0134 Oslo

(54) Benevnelse **Begroingshindrende belegningsblanding**

(56) Anførte publikasjoner EP A 608132

(57) Sammendrag

En belegningsblanding omfattende en kollofoniumforbindelse, en polymer inneholdende organosilylestergrupper, og et grohemmende middel som essensielle komponenter omhandles. Denne kollofoniumbaserte belegningsblanding gir en belegningsfilm som ikke danner noe restlag på overflaten derav ved langtids nedsenking, og som derfor er fri for fysiske defekter slik som sprekker og avflaking og i stand til å opprettholde en tilstrekkelig høy grad av filmerosjon og å hindre fastgjøring av marine organismer over lang tid, ha en tilfredsstillende egnethet for fornyet belegning, og har en tilfredsstillende evne til å hindre fastgjøring av marine organismer i løpet av virkeperioden.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en belegningsblanding som kan brukes til å hindre fastgjøring av organismer til overflatene av strukturer som er nedsenket i sjøvann.

5 Overflatene av strukturer som er nedsenket i sjøvann slik som skipsbunner, bøyer, fiskegarn, (f.eks. fastgjorte garn og oppdrettsgarn), grohemmende filmer for bruk under vann, og forskjellige tappe- og avløpsrør for kjøling undergår ulike problemer som et resultat av fastgjøring av rur, mytilider, 10 rørrormer, alger og liknende. Det er velkjent å belegge overflaten av nedsenkede strukturer med malinger som er i stand til å hindre fastgjøring av slike marine organismer for å hindre begroing av disse organismer. De harpikser som for tiden anvendes i malinger for å hindre fastgjøring av marine 15 organismer er grovt sett inndelt i hydrolyserbar polymertype og kolofoniumtype.

De mest typiske hydrolyserbare polymerer er organotinnpolymerer. Malinger basert på en organotinnpolymer fungerer 20 som følger. Belegningsfilmen dannet derfra eroderer som et resultat av hydrolysen i sjøvann av organotinngrupper bundet til polymeren, hvorved belegningsfilmen bibeholder sin overflateaktivitet. Organotinnforbindelsen som resulterer fra hydrolysen fungerer også som et grohemmende middel. Belegningsfilmen er således i stand til å hindre fastgjøring av 25 marine organismer over en lang tidsperiode. Siden organotinnforbindelser har tendens til å akkumulere i miljøet, er imidlertid anvendelse derav begrenset ut fra det standpunkt å unngå miljøforurensning. Det har blitt fremsatt mange forslag på hydrolyserbare polymerer som erstatninger for slike 30 organotinnpolymerer i f.eks. JP-A-60-500452 (som tilsvarer WO 84/02915, PCT/US84/00068), JP-A-63-215780 og JP-A-7-102193 (som tilsvarer US patent 5.436.284). (Betegnelsen "JP-A" som anvendt heri betyr en "ikke-gransket publisert japansk 35 patentsøknad").

På den annen side, er malinger basert på et kolofoniumfordelaktige på den måten at siden kolofoniumet er tungt oppløselig i alkaliske oppløsninger og oppløses i sjøvann,

som er svakt alkalisk (pH = 7,8-8,2) (oppløselighet i sjøvann med en pH på 8,1: $8,6 \times 10^{-5}$ mol/l), kan et grohemmende middel effektivt og gradvis frigjøres i sjøvann. På grunn av deres tunge oppløselighet i sjøvann er kolofoniumer omfattende
5 brukt i grohemmende malinger for å hindre fastgjøring av marine organismer. Metoder for anvendelser derav er beskrevet i mange publikasjoner inkluderende f.eks. "Shikizai Kogaku Handobukk (Colorant Engineering Handbook)" (side 821-, utgitt av Colorant Society) og "Senpaku No Toso To Toryo
10 (Coating and Paints for Ships)" (side 70-, skrevet av Manabu Nakao, Ship Technology Society).

Kolofoniumer i seg selv er imidlertid fysisk sprø (har betydelig dårlig filmdannende evne på grunn av sine lave
15 molekylvekter) og bør anvendes som blandinger med andre syntetiske harpikser eller lignende for å kompensere for sprøheten. Bestanddelene av blandingen anvendt for å kompensere for sprøheten bør være polymerer med tilfredsstillende forlikelighet med kolofoniumer. Hvis et kolofonium
20 blandes med en polymer som er dårlig forlikelig dermed, separerer kolofoniumet og polymeren fra hverandre og den resulterende kolofoniumfase utviser sin fysiske sprøhet.

Hva angår blandingen av kolofoniumer med andre polymerer er
25 det fremsatt forslag i JP-A-50-135125. Videre ble det rapportert i JP-A-60-28456 at anvendelse av en blandingspolymer med tilfredsstillende forlikelighet letter kontrollen av belegningsfilm-eroderbarhet (selvpolerende egenskaper).

30 Det ble imidlertid funnet at selv når en blanding av kolofonium med en polymer som er tilfredsstillende forlikelig dermed anvendes i en grohemmende maling, vil belegningsfilmen dannet fra malingen oppleve ulemper etter lang tids nedsenkning, slik som en reduksjon i belegningsfilm-eroderbarhet,
35 utvikling av fysiske defekter i belegningsfilmen, og en reduksjon i hindring av fastgjøring av marine organismer, skjønt tilfredsstillende i de initiale egenskaper derav. Videre, siden særlig skip belegges på ny etter en viss periode (omtrent fra ett til tre år) i tjeneste, er det

påkrevet at de gamle belegningsfilmer er egnet for fornyet belegning, dvs. evnen til å belegges med en ny maling. Belegningsfilmer dannet fra de tidligere kjente grohemmende malinger inneholdende en blanding av et kolofonium og en
5 polymer som er forlikelig dermed ble imidlertid funnet å være uegnet for denne fornyede belegning.

Disse ulemper og defekter skyldes dannelsen av et overflate-restlag som resulterer fra oppløsningen (utvaskingen) av det
10 grohemmende middel sammen med kolofoniumet på belegningsfilm-overflaten fremfor den kolofonium-forlikelige polymer på grunn av oppløseligheten i sjøvann av selve polymeren, som er lavere enn oppløseligheten for kolofonium eller er nesten null.

15 Blandingspolymerer er påkrevet å ha en høyere filmdannende evne enn kolofoniumer, dvs. å ha en høyere molekylvekt enn kolofoniumer, fordi de anvendes for å kompensere for den fysiske sprøheten av kolofoniumer. Denne forskjellen i
20 molekylvekt mellom kolofoniumer og blandingspolymerer resulterer i en forskjell i oppløselighet derimellom. Siden tykkelsen av restlageret øker med nedsenkningstid resulterer dette i en reduksjon i belegningsfilm-eroderbarhet og utvikling av fysiske belegningsfilmdefekter på grunn av indre
25 kohesjon i restlaget. Som et resultat av disse minskes virkningen til å hindre fastgjøring av marine organismer og egnetheten for fornyet belegning reduseres.

Som beskrevet i det foregående, på tross av den tunge
30 oppløseligheten av kolofoniumer i sjøvann idet denne egenskap er en opptreden som gjør kolofoniumene overordentlig egnet for anvendelse i malinger for å hindre fastgjøring av marine organismer, har det så langt ikke vært noen belegningsblanding som kontinuerlig drar fordel av den opptreden over
35 en lang tidsperiode.

De hydrolyserbare polymerer foreslått som erstatninger for organotinpolymerer i JP-B-5-32433 (som svarer til JP-A-60-500452) og JP-A-63-215780, som har organosilisium-

grupper som hydrolyserbare grupper, ble dessuten funnet å ha defekter som f.eks. at belegningsfilmene omfattende disse polymerer er uegnet for å hindre fastgjøring av marine organismer fordi de ikke oppløses i sjøvann eller de skaller av under nedsenking i sjøvann. (Betegnelsen "JP-B" som 5 anvendt heri betyr en "nyhetsgransket japansk patent publikasjon".) I den foreliggende oppfinnelses sammenheng er det utført omfattende undersøkelser for å eliminere de defekter og, som et resultat, funnet at defektene kunne 10 elimineres ikke kun ved innlemmelse av organosilylgrupper, men med polymerene beskrevet i JP-A-7-102193 (som svarer til U.S. patent 5.436.284).

En undersøkelse utført deretter åpenbarte imidlertid at selv 15 polymerene foreslått i referansen anført rett ovenfor er utilfredsstillende ikke bare i yteevne etter langtidsnedsenking i sjøvann, særlig egnethet for fornyet belegning, men også i å hindre fastgjøring av marine organismer over en periode som svarer til utrustningsperioden, hvilken yteevne 20 er påkrevet for utrustning.

Betegnelsen "utrustningsperiode" betyr den periode i skipskonstruksjon hvori i et skrog konstruert i en dokk flyter på sjøvannet utenfor dokken og utstyres for seiling. Denne 25 perioden er vanligvis omtrent 3 måneder.

Siden skroget utsettes i en oppankret tilstand for sjøen nær verftet (dvs. utsettes for en sjøområde hvor alvorlig begroing av organismer forekommer til forskjell fra i havet) 30 under utrustningsperioden, er det påkrevet at den grohemmende maling for bruk i utrustningsperioden har en høyere-ennvanlig grad av yteevne til å hindre fastgjøring av marine organismer i løpet av utrustningsperioden.

35 Skipet som har blitt utrustet settes inn i tjeneste som det er eller etter å ha blitt bragt i dokk på ny og gjort ferdig. Hvis fastgjøring av organismer forekommer under utrustningsperioden kan ikke skipet med de fasthengende organismer settes inn i tjeneste fordi skipet har en redusert

drivstoffeffektivitet fra det første trinn i tjeneste. I tilfellet skipet på ny bringes i dokk er det nødvendig å fjerne de fasthengende organismer før service. Hvis bruk av en grohemmende maling har resultert i slike problemer var malingen tiltenkt for å hindre fastgjøring av marine organismer fullstendig ineffektiv i å utføre sin funksjon, dvs. at påføring derav tilsvarte å ikke bruke den.

Det ble i oppfinnelsens sammenheng utformet en testmetode for å evaluere evnen til å hindre fastgjøring av marine organismer i løpet av utrustningsperioden. Denne forbedrede testen ble spesifikt utført i sjøvannet i Owase Bay, Mie, Japan, hvor begroing av marine organismer er mere alvorlig enn i Aioi Bay, Hyogo, Japan, et sjøområde vanligvis anvendt av oppfinnerene i den foreliggende søknad for evaluering av evnen til å hindre fastgjøring av marine organismer, i tre måneder fra juli til september 1996, på en slik måte at teststykker ble nedsenket idet de holdes horisontalt for således å være mer påvirket av sollys, i motsetning til den vanlige nedsenking hvori teststykker holdes vinkelrett på vannoverflaten. Nedsenkingstesten ble således innledet om sommeren, når begroing av organismer er på det alvorligste (siden et grohemmende middel for å hindre fastgjøring av marine organismer ikke blir utvasket umiddelbart ved nedsenking, men blir utvasket etter en viss tidsperiode, er muligheten for fastgjøring av organismer høy umiddelbart etter innledning av nedsenkingen når teststykkene nedsenkes i sesongen når begroing av organismer er alvorlig). Som et resultat av evalueringen ved hjelp av denne testmetoden ble polymerene beskrevet i JP-A-7-102193 (som svarer til U.S. patent 5.436.284) funnet å være utilfredsstillende med hensyn til evnen til å hindre fastgjøring av marine organismer i løpet av utrustningsperioden.

I EP-A-608132 beskrives det en begroingshindrende maling som omfatter kopolymerer av anhydrid og bl.a. silylestere av (met)akrylsyre. Denne malingen kan videre inneholde kolofonium og begroingshindrende midler.

Et formål ved oppfinnelsen er å utvikle en kolofoniumbasert belegningsblanding som gir en belegningsfilm som ikke danner noe restlag på overflaten derav under langtidsnedsenking, som således er fri for fysiske defekter slik som sprekker og avflaking og som er i stand til å opprettholde en tilstrekkelig høy grad av filmbelegg-erosjon og å hindre fastgjøring av marine organismer over en lang tidsperiode, og som har tilfredsstillende egnethet for fornyet belegning og en tilfredsstillende evne til å hindre fastgjøring av marine organismer i løpet av utrustningsperioden.

Oppfinnerene i den foreliggende søknad rettet oppmerksomheten mot følgende punkter for å utvikle den ønskede belegningsblanding. For utvikling av den ønskede belegningsblanding er det nødvendig å muliggjøre dannelsen av en belegningsfilm som ikke danner noe restlag på overflaten derav. For at en belegningsfilm skal tilfredsstillende dette kravet bør belegningsfilmen inneholde en kolofonium-forlikelig polymer som vil ha økt oppløselighet i sjøvann etter nedsenking deri. Kun polymerer som undergår en kjemisk forandring ved nedsenking i sjøvann kan utføre en slik funksjon. Dvs., slike polymerer som undergår en kjemisk forandring kan ha god forlikelighet med kolofoniumharpikser før nedsenking i sjøvann og bli hydrofile kun ved belegningsfilmoeverflaten etter nedsenking i sjøvann for derved å bibeholde en tilfredsstillende oppløsningshastighet.

Oppfinnerene i den foreliggende søknad rettet oppmerksomheten mot, som en blandingspolymer, en polymer inneholdende en karboksylsyre beskyttet med en organosilylgruppe. Denne polymeren er forlikelig med kolofoniumer (lav-polare) på grunn av den lave polaritet av organosilylgruppen og undergår, etter nedsenking i sjøvann, en kjemisk forandring på grunn av hydrolyserbarheten av organosilylgruppen. Polymerens oppløselighetsegenskaper i sjøvann forandrer seg således dramatisk fra uoppløselig til oppløselig. Organotinpolymerer som har liknende hydrolyserbarhet er dårlig forlikelig med kolofoniumer på grunn av deres høyere polaritet enn den silylerte polymer og er således ikke i

stand til å utføre funksjonen til den silylerte polymer. De viktigste egenskapene som kreves av en polymer for anvendelse som blandinger med kolofoniumer er lav polaritet og hydrolyserbarhet i sjøvann.

5

Som et resultat av omfattende undersøkelser utført av oppfinnerene i den foreliggende søknad med hensyn til de ovennevnte punkter, er blitt funnet at problemene i de tidligere kjente teknikker kan fullstendig elimineres ved anvendelse av en kolofoniumforbindelse slik som et kolofonium eller et derivat derav i kombinasjon med en polymer inneholdende organosilyl-estergrupper hvori organosilylgruppene virker som hydrolysesteder og med et grohemmende middel. Det vil si at de har lyktes i å utvikle en kolofoniumbasert belegningsblanding som gir en belegningsfilm som ikke danner noe restlag på overflaten derav under langtidsnedsenking, som således er fri for fysiske defekter slik som sprekker og avflaking og som er i stand til å opprettholde en tilstrekkelig høy grad av belegningsfilm-erosjon og å hindre fastgjøring av marine organismer over en lang tidsperiode, og som har tilfredsstillende egnethet for fornyet belegning og tilfredsstillende evne til å hindre fastgjøring av marine organismer i løpet av utrustningsperioden.

25 Den foreliggende oppfinnelse vedrører således en belegningsblanding omfattende, som essensielle komponenter,

(A) minst en kolofoniumforbindelse valgt fra kolofoniumer, kolofoniumderivater og kolofoniummetallsalter, og

(C) et grohemmende middel,

30 som er kjennetegnet ved at den også omfatter

(B) minst en polymer inneholdende en organosilylestergruppe som har en vektmidlere molekylvekt fra 1000 til 150000,

hvori den minst ene polymer består av:

35 i) en polymer oppnådd fra minst en av monomerer M representert ved formel (1),

8

R¹

|

X-Si-R²

(1)

|

R³

5

hvor R¹, R² og R³ er like eller forskjellige og hver representerer en alkylgruppe eller en arylgruppe, og X representerer en akryloyloksygruppe, en metakryloyloksygruppe, en maleinoyloksygruppe, en fumaroyloksygruppe, en itakonoyloksygruppe eller en citraconoyloksygruppe, eller

ii) en polymer oppnådd fra minst en av monomerene M og minst en av andre polymeriserbare monomerer enn monomerer M, idet slike andre polymeriserbare monomerer er valgt fra akrylsyre og akrylsyreestere, metakrylsyre og metakrylsyreestere, vinylestere, maleinsyreestere, fumarsyreestere, krotonsyreestere, itakonsyreestere, citraconsyreestere, styren, vinyltoluen, α-metylstyren og akrylnitril, eller

iii) en blanding av polymerene i) og ii), idet vektforholdet mellom den minste ene kolofoniumforbindelse og den minst ene polymer inneholdende en organosilyl-estergruppe er fra 1/99 til 99/1 på en faststoffbasis.

Kolofoniumforbindelsen i følge bestanddel A anvendt som en essensiell komponent i den foreliggende oppfinnelse er minst en som er valgt fra kolofoniumer, kolofoniumderivater og kolofoniummetallsalter. Eksempler på kolofoniumer inkluderer tallkolofonium, gummikolofonium og trekolofonium. Eksempler på kolofoniumderivater inkluderer hydrogenerte kolofoniumer, modifiserte kolofoniumer oppnådd ved å reagere kolofoniumer med maleinsyreanhydrid, formylerte kolofoniumer og polymeriserte kolofoniumer. Eksempler på kolofoniummetallsalter inkluderer sinkrosinater, kalsiumrosinater, kobberrosinater, magnesiumrosinater og produkter av reaksjonen av kolofoniumer med forbindelser av andre metaller.

Minst en valgt fra slike kolofoniumforbindelser anvendes i den foreliggende oppfinnelse i en slik mengde at vektforholdet mellom denne kolofoniumforbindelsen og polymeren inneholdende organosilylestergrupper i følge bestanddel B er fra 1/99 til 99/1, foretrukket fra 5/95 til 95/5, på en faststoffbasis. Hvis mengden av bestanddel A er for liten (dvs. forholdet mellom bestanddel A og bestanddel B er mindre enn 1:99), forventes ingen virkning med hensyn til å hindre fastgjøring av marine organismer, særlig virkning med hensyn til hindre fastgjøring av marine organismer i løpet av utrustningsperioden. Hvis mengden derav er for stor (dvs. forholdet mellom bestanddel A og bestanddel B er større enn 99:1), har belegningsblandingen redusert filmdannende evne og gir en belegningsfilm som har lett for å utvikle defekter slik som sprekker og avflaking og således vil være mindre effektiv med hensyn til å hindre fastgjøring av marine organismer.

Polymeren inneholdende organosilylestergrupper i følge bestanddel B anvendt som en annen essensiell komponent i belegningsblandingen i samsvar med den foreliggende oppfinnelse omfatter en polymer av minst en av monomerer M, som er representert ved formel (1) beskrevet i det foregående, og/eller en polymer av minst av monomerer M og minst en av andre polymeriserbare monomerer enn monomerer M.

Som det fremgår av formel (1), har monomerer M hver en molekylstruktur omfattende en akryloyloksygruppe, en meta-kryloyloksygruppe, en maleinoyloksygruppe [hovedsakelig en maleinoyloksygruppe monoforestret med en alkyl (med 1 til 6 karbonatomer)], en fumaroyloksygruppe [hovedsakelig en fumaroyloksygruppe monoforestret med en alkyl (med 1 til 6 karbonatomer)], en itakonoyloksygruppe [hovedsakelig en itakonoyloksygruppe monoforestret med en alkyl (med 1 til 6 karbonatomer)], eller en citrakonoyloksygruppe [hovedsakelig en citrakonoyloksygruppe monoforestret med en alkyl (med 1 til 6 karbonatomer)] som en umettet gruppe (X) og en triorganosilylgruppe.

I triorganosilylgruppen kan de tre alkyl- eller arylgrupper (R^1 til R^3) være like eller forskjellige. Eksempler derav inkluderer lineære eller forgrenede alkylgrupper med opp til 20 karbonatomer slik som metyl, etyl, propyl og butyl, cyklo-
5 alkylgrupper slik som cykloheksyl og substituert cykloheksyl, og arylgrupper og substituerte arylgrupper. Eksempler på substituerte arylgrupper inkluderer arylgrupper substituert med minst en substituent valgt fra halogener, alkylgrupper med 1 til 8 karbonatomer, acylgrupper, en nitrogruppe, en
10 aminogruppe og liknende.

Av slike monomerer M inkluderer de som har en (met)akryloyl- oksygruppe i molekylet trimetylsilyl(met)akrylat, trietyl- silyl(met)akrylat, tri-n-propylsilyl(met)akrylat, triiso-
15 propylsilyl(met)akrylat, tri-n-butylsilyl(met)akrylat, triisobutylsilyl(met)akrylat, tri-s-butylsilyl(met)akrylat, tri-n-amylsilyl(met)akrylat, tri-n-heksylsilyl(met)akrylat, tri-n-oktylsilyl(met)akrylat, tri-n-dodesylsilyl(met)akrylat, trifenylsilyl(met)akrylat, tri-p-metylfenylsilyl(met)akrylat,
20 og tribenzylsilyl(met)akrylat.

Andre eksempler på monomerer M som har en (met)akryloyloksy- gruppe i molekylet inkluderer etyldimetylsilyl(met)akrylat, n-butyldimetylsilyl(met)akrylat, diisopropyl-n-butylsilyl-
25 (met)akrylat, n-oktyldi-n-butylsilyl(met)akrylat, diiso- propylstearylsilyl(met)akrylat, dicykloheksylfenylsilyl- (met)akrylat, t-butyldifenylsilyl(met)akrylat, lauryldi- fenylsilyl(met)akrylat og t-butyl-m-nitrofenylmetylsilyl- (met)akrylat.

30

Eksempler på monomerer M som har en maleinoyloksygruppe i molekylet inkluderer trimetylsilylmetylmaleat, trietylsilyl- etylmaleat, tri-n-propylsilyl-n-propylmaleat, tri-n-butyl- silyl-n-butylmaleat, tri-n-amylsilyl-n-amylnmaleat, tri-n-
35 heksyloktylsilylmaleat, tri-n-oktylsilyldodecylmaleat, tri- n-dodecylsilylmetylmaleat, trifenylsilylmetylmaleat, tri-p- tolylsilyletylmaleat, triisopropylsilylisoamylmaleat, triiso- butylsilylphenylmaleat, t-butyldimetylsilylmetylmaleat,

t-butyldifenylsilylmetylmaleat og n-oktyldi-n-butylysilylmetylmaleat.

Eksempler på monomerer M som har en fumaroyloksygruppe i
5 molekylet inkluderer trimetylsilylmetylfumarat, trietylsilyl-
etylfumarat, tri-n-propylsilyl-n-propylfumarat, tri-n-butyl-
silyl-n-butylfumarat, tri-n-amylsilyl-n-amylfumarat, tri-n-
heksylsilyl-n-heksylfumarat, tri-n-oktylsilyldodecylfumarat,
tri-n-dodecylsilylmetylfumarat, trifenylsilylmetylfumarat,
10 tri-p-metylfenylsilylmetylfumarat, triisopropylsilylmetyl-
fumarat, triisobutylsilylmetylfumarat, tri-2-klorisopropyl-
silylmetylfumarat, tri-t-butylysilylmetylfumarat, etyldimetyl-
silylmetylfumarat, n-butyldimetylsilylmetylfumarat og
n-oktyldi-n-butylysilylmetylfumarat.

15

Eksempler på monomerer M som har en itakonoyloksygruppe i
molekylet inkluderer trimetylsilylmetylitakonat, trietyl-
silyletylitakonat, tri-n-propylsilyl-n-propylitakonat, tri-n-
butylsilyl-n-butylitakonat, tri-n-amylsilyl-n-amylitakonat,
20 tri-n-heksylsilyl-n-heksylitakonat, tri-n-oktylsilyldodecyl-
itakonat, tri-n-dodecylsilylmetylitakonat, trifenylsilyl-
metylitakonat, tri-p-fluorfenylsilylmetylitakonat, triiso-
propylsilylmetylitakonat, triisobutylsilylmetylitakonat, tri-
2-cyanoisopropylsilylmetylitakonat, tri-t-butylysilylmetyl-
25 itakonat, etyldimetylsilylmetylitakonat, n-butyldimetylsilyl-
metylitakonat og n-oktyldi-n-butylysilylmetylitakonat.

Eksempler på monomerer M som har en citrakonoyloksygruppe i
molekylet inkluderer trimetylsilylmetylcitrakonat, trietyl-
30 silyletylcitrakonat, tri-n-propylsilyl-n-propylcitrakonat,
tri-n-butylsilyl-n-butylcitrakonat, tri-n-amylsilyl-n-amyl-
citrakonat, tri-n-heksylsilyl-n-heksylcitrakonat, tri-n-
oktylsilyldodecylcitrakonat, tri-n-dodecylsilylmetylcitra-
konat, trifenylsilylmetylcitrakonat, tri-p-hydroksyfenyl-
35 silylmetylcitrakonat, triisopropylsilylmetylcitrakonat,
triisobutylsilylmetylcitrakonat, tri-2-bromisopropylsilyl-
metylcitrakonat, tri-t-butylysilylmetylcitrakonat, etyl-
dimetylsilylmetylcitrakonat, n-butyldimetylsilylmetyl-
citrakonat og n-oktyldi-n-butylysilylmetylcitrakonat.

De polymeriserbare monomerer bortsett fra monomerer M er monomerer som er kopolymeriserbare med monomerer M.

Eksempler derav inkluderer akrylsyre og akrylsyreestere slik som metylakrylat, etylakrylat, n-butylakrylat, t-butylakrylat, s-butylakrylat, 2-etylheksylakrylat, cykloheksylakrylat, 2-hydroksyetylakrylat, 2-hydroksypropylakrylat, glycidylakrylat, 2-metoksyetylakrylat og 2-etoksyetylakrylat, og metakrylsyre og metakrylesterer slik som metylmetakrylat, n-butylmetakrylat, t-butylmetakrylat, s-butylmetakrylat, 2-etylheksylmetakrylat, cykloheksylmetakrylat, 2-hydroksyetylmetakrylat, 2-hydroksypropylmetakrylat, glycidylmetakrylat, 2-metoksyetylmetakrylat og 2-etoksyetylmetakrylat.

Andre eksempler på polymeriserbare monomerer inkluderer vinylestere slik som vinylacetat, vinylpropionat, vinylbutyrat, vinylbenzoat og VeoVa 9 og VeoVa 10 (handelsnavn; produsert av Showa Shell Kagaku K.K., Japan), maleinsyreestere slik som dimetylmaleat, dietylmaleat, di-n-propylmaleat, diisopropylmaleat og di-2-metoksyetylmaleat, fumarisyreestere slik som dimetylfumarat, dietylfumarat, di-n-propylfumarat, diisopropylfumarat og di-2-metoksyetylfumarat, krotonsyreestere, itakonsyreestere, citrakonsyreestere, styren, vinyltoluen, α -metylstyren, og akrylnitril.

Ved fremstilling av polymeren inneholdende organosilylestergrupper i følge bestanddel B, kan forholdet mellom minst en av monomerer M representert ved formel (1) til minst en annen polymeriserbar monomer enn monomerer M passende bestemmes i samsvar med anvendelsen av belegningsblandingen. Generelt er imidlertid andelen av minst en av monomerer M foretrukket fra 1 til 100 vekt% og andelen av minst en annen monomer er foretrukket fra 99 til 0 vekt%.

Polymeren inneholdende organosilylestergrupper i følge bestanddel B kan oppnås ved polymerisering av en slik monomerblanding i nærvær av en polymeriseringskatalysator ved hjelp av hvilken som helst av ulike metoder slik som oppløsningspolymerisering, bulkpolymerisering, emulsjonspolymerisering og suspensjonspolymerisering på vanlig måte. Ved

fremstilling av en belegningsblanding under anvendelse av denne polymeren inneholdende organosilylestergrupper i følge bestanddel B, fortynnes polymeren foretrukket med et organisk løsningsmiddel til å gi en polymeroppløsning som har en
5 passende viskositet. Fra dette synspunkt er det ønskelig å benytte oppløsningspolymerisering eller bulkpolymerisering.

Eksempler på polymeriseringskatalysator inkluderer azoforbindelser slik som azobisisobutyronitril og trifenylmetylazo-
10 benzen og peroksyder slik som benzoylperoksyd, di-t-butylperoksyd, t-butylperoksybenzoat og t-butylperoksyisopropylkarbonat.

Eksempler på organisk løsningsmiddel inkluderer aromatiske
15 hydrokarboner slik som xylen og toluen, alifatiske hydrokarboner slik som heksan og heptan, estere slik som etylacetat og butylacetat, alkoholer slik som isopropylalkohol og butylalkohol, etere slik som dioksan og dietyleter, og ketoner slik som metyletylketon og metylisobutylketon. Disse for-
20 bindelsene anvendes alene eller som en blanding av to eller flere derav.

Den således oppnådde polymer inneholdende organosilylestergrupper i følge bestanddel B har en vektmidlere molekylvekt
25 fra 1000 til 150.000. Hvis molekylvekten derav er for lav (dvs. mindre enn 1000) er det vanskelig å danne en normal film. Hvis molekylvekten derav er for høy (dvs. mer enn 150.000) har belegningsblandingen oppnådd ved anvendelse av polymeren en for høy viskositet og bør således fortynnes med
30 en tynner. En slik fortynnet belegningsblanding er ufordelaktig på den måten at siden tykkelsen av belegningsfilm som er oppnåelig pr. belegningsoperasjon er liten, er et stort antall belegningsoperasjoner nødvendig. Oppløsningen av polymeren i følge bestanddel B har ønskelig en viskositet på
35 150 P eller lavere ved 25°C. For å oppnå en slik viskositet er det ønskelig at polymeroppløsningen i følge bestanddel B reguleres til å ha et faststoffinnhold fra 5 til 90 vekt%, foretrukket fra 15 til 85 vekt%.

Bestanddel (C) anvendt som den siste essensielle komponent i belegningsblandingen i samsvar med den foreliggende oppfinnelse er et grohemmende middel. Denne bestanddelen kan velges fra en rekke forskjellige alminnelig kjente gro-

5 hemmende forbindelser, som er grovt inndelt i tre grupper, dvs. uorganiske forbindelser, organometalliske forbindelser og metallfrie organiske forbindelser. Eksempler på de uorganiske forbindelser inkluderer kobberpulver, kobberforbindelser slik som kuprooksyd, kuprotiocyanat, kobberkarbonat, kobberklorid, og kobbersulfat, sinksulfat, sinkoksyd,

10 nikkelsulfat og kobber-nikkel-legeringer.

De organometalliske forbindelser inkluderer f.eks. organokobberforbindelser, organonikkelforbindelser og organosinkforbindelser. Også anvendelig er maneb, manzeb, propineb og liknende. Eksempler på organokobberforbindelser inkluderer oksinkobber, kobbernonylfenolsulfonat, kobber-bis(etylen-

15 diamin)bis(dodecylbensensulfonat), kobberacetat, kobbernaftenater, kobber-bis(pentaklorfenolat)er og kobberpyrition.

20 Eksempler på organonikkelforbindelsene inkluderer nikkelacetat og nikkeldimetylditiokarbamat. Eksempler på organosinkforbindelsene inkluderer sinkacetat, sinkkarbamat, sinkdimetylditiokarbamat, sinkpyrition og sinketylenbisditiokarbamat.

25 De metallfrie organiske forbindelser inkluderer f.eks. N-trihalometyltioftalimider, ditiokarbaminsyrer, N-arylmaleimider, 3-(substituert amino)-1,3-tiazolidin-2,4-dioner, ditiocyanoforbindelser, triazinforbindelser og andre.

30 Eksempler på N-trihalometyltioftalimidene inkluderer N-triklormetyltioftalimid og N-fluordiklormetyltioftalimid. Eksempler på ditiokarbaminsyrene inkluderer bis(dimetyltiokarbamoyl)disulfid, ammonium-N-metylditiokarbamat, ammonium-

35 etylenbis(ditiokarbamat) og milneb.

Eksempler på N-arylmaleimidene inkluderer N-(2,4,6-triklorfenyl)maleimid, N-4-tolylmaleimid, N-3-klorfenylmaleimid,

N-(4-n-butylfenyl)maleimid, N-(anilinfenyl)maleimid og
N-(2,3-xylyl)maleimid.

Eksempler på de 3-(substituert amino)-1,3-tiazolidin-
5 2,4-dioner inkluderer 3-benzylidenamino-1,3-tiazolidin-
2,4-dion, 3-(4-metylbenzylidenamino)-1,3-tiazolidin-2,4-dion,
3-(2-hydroksybenzylidenamino)-1,3-tiazolidin-2,4-dion,
3-(4-dimetylaminobenzylidenamino)-1,3-tiazolidin-2,4-dion og
3-(2,4-diklorbenzylidenamino)-1,3-tiazolidin-2,4-dion.

10

Eksempler på ditiocyanoforbindelsene inkluderer ditio-
cyanometan, ditiocynoetan og 2,5-ditiocyanotiofen.

Eksempler på triazinforbindelsene inkluderer 2-metyltio-4-
15 t-butylamino-6-cyklopropylamino-s-triazin.

20

Eksempler på de andre metallfrie organiske metaller inklu-
derer 2,4,5,6-tetraklorisofthalonitril, N,N-dimetyl-N'-
diklorfenylurea, 4,5-diklor-2-n-oktylisotiazolin-3-on, N,N-
dimetyl-N'-fenyl(N-fluordiklormetyltio)sulfamid, tetrametyl-
tiuramdisulfid, 3-jod-2-propynylbutylkarbamat, 2-(metoksy-
karbonylamino)benzimidazol, 2,3,5,6-tetraklor-4-(metyl-
sulfonyl)pyridin, dijodmetyl-p-tolylsulfon, fenyl(bis-
pyridin)vismutdiklorid, 2-(4-tiazolyl)benzimidazol og
25 pyridintrifenylboran.

30

Minst ett element valgt fra slike ulike grohemmende midler
anvendes i den foreliggende oppfinnelse i en mengde på
vanligvis fra 0,1 til 80 vekt%, foretrukket fra 1 til 60
30 vekt%, basert på den totale mengde av alle faste bestanddeler
i belegningsblandingen. Hvis mengden av grohemmende middel
er for liten (dvs. mindre enn 0,1 vekt%) kan ikke en gro-
hemmende virkning forventes. Hvis mengden derav er for stor
(dvs. mer enn 80 vekt%) har belegningsfilmen dannet fra
35 belegningsblandingen lett for å utvikle defekter slik som
sprekker og avflaking og være mindre effektiv i å hindre
begroing.

Forskjellige additivbestanddeler kan passende være innlemmet i den således fremstilte belegningsblanding i samsvar med den foreliggende oppfinnelse. Eksempler på de eventuelle bestanddeler inkluderer fargestoffer slik som pigmenter, 5 f.eks. rødt jernoksyd, sinkoksyd og talk, og farger, avfuktingsmidler, og additiver alminnelig anvendt i malinger slik som antisisigemidler, myknere, f.eks. klorerte paraffiner, dioktylfthalat og trikresylfosfat, ultrafiolett-absorpsjonsmidler, f.eks. benzofenonforbindelser og benzotriazolforbind- 10 elser, antipigmentoppflytningsmidler, bunnsatshemmende midler, antiskummidler, silanoler, polysiloksaner og alkoksylsilaner.

For dannelselse av en grohemmende belegningsfilm fra belegnings- 15 blandingen i samsvar med den foreliggende oppfinnelse på overflaten av en struktur som skal nedsenkes i sjøvann, kan det anvendes en metode hvor belegningsblandingens påføres på overflaten på en passende måte og løsningsmiddelet fjernes ved avdampning ved vanlig temperatur eller med varming. Ved 20 hjelp av denne metoden kan det enkelt dannes en tørr belegningsfilm på overflaten av strukturen.

Den foreliggende oppfinnelse vil forklare i det etterfølgende i mer detalj ved referanse til fremstillings- 25 eksempler, eksempler og sammenligningseksempler. I disse eksemplene er alle deler på vektbasis, og molekylvekter er gitt som vektmidlere molekylvekt målt ved GPC (gelgjennomtrengningskromatografi; gel permeation chromatography) og beregnet for standard polystyren. Videre er monomerer M_1 til 30 M_9 , anvendt i fremstillingseksemplene, monomerer M representert ved formel (1) hvor R^1 til R^3 og X er som vist i tabell 1.

Tabell 1

Organiske grupper i formel (1)				
	R ¹	R ²	R ³	X
5 Monomer M ₁	CH ₃	CH ₃	t-C ₄ H ₉	CH ₂ =CHCOO
Monomer M ₂	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₂ =CHCOO
Monomer M ₃	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	CH ₂ =C(CH ₃)COO
Monomer M ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	t-C ₄ H ₉	CH ₂ =C(CH ₃)COO
Monomer M ₅	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₂ =C(CH ₃)COO
10 Monomer M ₆	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₅ H ₁₁ OOCCH=CHCOO (maleinoyloksygruppe)
Monomer M ₇	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	t-C ₄ H ₉	CH ₃ OOCCH=CHCOO (fumaroyloksygruppe)
Monomer M ₈	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	CH ₂ =C(CH ₂ COO-n-C ₅ H ₁₁)COO (itakonoyloksygruppe)
Monomer M ₉	n-C ₂₀ H ₄₁	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	m-Cl-C ₆ H ₄	n-C ₆ H ₁₃ OOCCH(CH ₃)=CHCOO (citrakonoyloksygruppe)

15

FREMSTILLINGSEKSEMPLER 1 TIL 4

I samsvar med formuleringene vist i tabell 2 ble et løsningsmiddel a innført i en kolbe utstyrt med en rører og deretter varmet til en gitt reaksjonstemperatur, og en blanding av en monomer M, en eller flere andre monomerer, og en polymerisasjonskatalysator a ble tilsatt dråpevis til løsningsmiddelet i kolben under omrøring i løpet av en periode på 3 timer. Etter fullføring av tilsetningen ble reaksjonsblandingen holdt ved denne temperaturen i 30 minutter. Deretter ble en blanding av et løsningsmiddel b og en polymerisasjonskatalysator b tilsatt dråpevis dertil i løpet av en periode på 20 minutter, og den resulterende blanding ble kontinuerlig omrørt ved denne temperatur i 2 timer for å fullføre polymerisasjonsreaksjonen. Et fortynnende løsningsmiddel ble til slutt tilsatt for fortynning. Polymeroppløsninger S₁ til S₄ ble således oppnådd.

FREMSTILLINGSEKSEMPLER 5 TIL 8

Inn i en varme- og trykkbestandig beholder ble det innført en monomer M, andre monomerer og en polymerisasjonskatalysator i samsvar med formuleringene vist i tabell 3. Beholderen var

35

fullstendig lukket, og innholdet ble varmet til en gitt reaksjonstemperatur under rysting og ble deretter kontinuerlig rystet ved denne temperatur i 8 timer for å fullføre reaksjonen. Deretter ble et fortynnende løsningsmiddel tilsatt og den resulterende blanding ble rystet i 1 time for å oppløse reaksjonsproduktet. Polymeroppløsninger S_5 til S_8 ble således oppnådd.

FREMSTILLINGSEKSEMPLER 9 TIL 16

I en kolbe utstyrt med en rører ble det innført et løsningsmiddel, en eller flere monomerer M, andre monomerer, og en polymerisasjonskatalysator i samsvar med formuleringene vist i tabell 4 og 5. Innholdet ble varmet til en gitt temperatur under omrøring og deretter kontinuerlig omrørt ved denne temperatur i 6 timer for å fullføre reaksjonen. Deretter ble reaksjonsblandingen fortynnet med et fortynnende løsningsmiddel. Polymeroppløsninger S_9 til S_{16} ble således oppnådd.

I tabeller 2 til 5 er VeoVa 9 og VeoVa 10 (handelsnavn tilhørende Showa Shell Kagaku K.K) hver en vinylestermonomer, og Perbutyl I (registrert varemerke i Japan tilhørende NOF CORPORATION) er et organisk peroksyd.

Tabell 2

			Fremstillingseksempel			
Formulering (deler)			1	2	3	4
	Løsningsmiddel a	Xylen butylacetat	40 -	40 10	- 40	30 -
	Monomerer M	monomer M ₁	50	-	-	-
		monomer M ₂	-	30	-	-
		monomer M ₃	-	-	50	-
		monomer M ₄	-	-	-	10
		monomer M ₅	-	-	-	-
		monomer M ₆	-	-	-	-
		monomer M ₇	-	-	-	-
		monomer M ₈	-	-	-	-
		monomer M ₉	-	-	-	-
	Andre monomerer	metylmetakrylat	-	70	40	-
		n-butylmetakrylat	30	-	-	-
		2-metoksyetylmetakrylat	-	-	-	5
		n-butylakrylat	-	-	-	5
2-etylheksylakrylat		10	-	-	-	
2-metoksyetylakrylat		-	-	-	-	
akrylsyre		-	-	-	-	
vinylacetat		-	-	-	30	
vinylpropionat		-	-	-	-	
vinylbenzoat		-	-	-	-	
Veova 9		-	-	-	10	
Veova 10		-	-	-	-	
dimetylmaleat		-	-	-	10	
di-2-metoksyetylmaleat		-	-	-	-	
styren	-	-	-	30		
α-metylstyren	10	-	10	-		
Polymerisasjons- katalysator a	azobisisobutyronitril Perbutyl I	- 2	- 1	- 2	5 -	
Løsningsmiddel b	xylen	10	10	10	10	
Polymerisasjons- katalysator b	azobisisobutyronitril Perbutyl I	- 1	- 1	- 1	1 -	
Fortynnende løsningsmiddel	xylen butylacetat	47 -	38 -	16 31	54 -	
Reaksjonstemperatur (°C)			140	135	126	80
Faststoff-konsentrasjon (vekt%)			50	50	50	50
Molekylvekt av polymer (x 1.000)			35	42	96	40
Symbol for polymeroppløsning			S ₁	S ₂	S ₃	S ₄

Tabell 3

			Fremstillingseksempel			
			5	6	7	8
Formulering (deler)	Monomerer M	monomer M ₁	-	-	-	-
		monomer M ₂	-	-	-	60
		monomer M ₃	-	-	-	-
		monomer M ₄	-	-	-	-
		monomer M ₅	80	-	-	-
		monomer M ₆	-	50	-	-
		monomer M ₇	-	-	20	-
		monomer M ₈	-	-	-	5
		monomer M ₉	-	-	-	-
	Andre monomerer	metylmetakrylat	15	-	10	25
		n-butylmetakrylat	-	-	-	-
		2-metoksyetylmetakrylat	-	-	-	-
		n-butylakrylat	-	-	-	-
		2-etylheksylakrylat	5	-	-	-
		2-metoksyetylakrylat	-	-	50	10
		akrylsyre	-	-	-	-
		vinylacetat	-	10	-	-
		vinylpropionat	-	5	-	-
		vinylbenzoat	-	-	20	-
		Veova 9	-	-	-	-
		Veova 10	-	5	-	-
		dimetylmaleat	-	20	-	-
		di-2-metoksyetylmaleat	-	-	-	-
		styren	-	-	-	-
	α-metylstyren	-	10	10	-	
Polymerisasjons- katalysator	azobisisobutyronitril	-	-	2	2	
	Perbutyl I	2	2	-	-	
Fortynnende løsningsmiddel	xylen	98	70	98	63	
	butylacetat	-	28	-	35	
Reaksjonstemperatur (°C)			120	120	80	80
Faststoff-konsentrasjon (vekt%)			50	50	50	50
Molekylvekt av polymer (x 1.000)			32	15	8	6
Symbol for polymeroppløsning			S ₅	S ₆	S ₇	S ₈

Tabell 4

			Fremstillingseksempel			
			9	10	11	12
Formulering (deler)	Løsningsmiddel	Xylen butylacetat	44 -	50 -	25 10	40 -
	Monomerer M	monomer M ₁	-	1	-	-
		monomer M ₂	-	-	100	-
		monomer M ₃	-	-	-	20
		monomer M ₄	-	-	-	-
		monomer M ₅	-	-	-	-
		monomer M ₆	-	-	-	-
		monomer M ₇	-	-	-	-
		monomer M ₈	50	-	-	30
		monomer M ₉	5	-	-	-
Andre monomerer	metylmetakrylat	-	-	-	-	
	n-butylmetakrylat	-	30	-	-	
	2-metoksyetylmetakrylat	-	-	-	-	
	n-butylakrylat	20	-	-	-	
	2-etylheksylakrylat	-	-	-	-	
	2-metoksyetylakrylat	-	-	-	-	
	akrylsyre	-	-	-	-	
	vinylacetat	-	40	-	-	
	vinylpropionat	-	-	-	-	
	vinylbenzoat	-	-	-	30	
	Veova 9	10	-	-	-	
	Veova 10	15	-	-	-	
	dimetylmaleat	-	-	-	-	
	di-2-metoksyetylmaleat	-	-	-	20	
styren	-	10	-	-		
α-metylstyren	-	19	-	-		
Polymerisasjons- katalysator	azobisisobutyronitril	-	-	-	-	
	Perbutyl I	1	2	1	2	
Fortynnende løsningsmiddel	xylen	55	36	64	48	
	butylacetat	-	12	-	10	
Reaksjonstemperatur (°C)			120	110	135	140
Faststoff-konsentrasjon (vekt%)			50	50	50	50
Molekylvekt av polymer (x 1.000)			125	11	21	40
Symbol for polymeroppløsning			S ₉	S ₁₀	S ₁₁	S ₁₂

Tabell 5

			Fremstillingseksempel			
			13	14	15	16
Formulering (deler)	Løsningsmiddel	Xylen butylacetat	44 -	30 10	35 -	40 -
	Monomerer M	monomer M ₁	-	-	5	-
		monomer M ₂	5	-	10	-
		monomer M ₃	-	-	-	10
		monomer M ₄	-	25	10	-
		monomer M ₅	5	-	-	-
		monomer M ₆	-	-	-	50
		monomer M ₇	-	25	-	-
		monomer M ₈	-	-	-	10
		monomer M ₉	-	-	-	5
	Andre monomerer	metylmetakrylat	50	-	25	-
		n-butylmetakrylat	5	-	-	-
		2-metoksyetylmakrylat	5	-	19	-
		n-butylakrylat	-	20	30	-
		2-etylheksylakrylat	10	-	-	-
		2-metoksyetylakrylat	20	-	-	5
		akrylsyre	-	-	1	-
		vinylacetat	-	-	-	-
		vinylpropionat	-	30	-	-
		vinylbenzoat	-	-	-	-
		Veova 9	-	-	-	10
		Veova 10	-	-	-	-
		dimetylmaleat	-	-	-	-
		di-2-metoksyetylmaleat	-	-	-	-
		styren	-	-	-	10
		α-metylstyren	-	-	-	-
	Polymerisasjons- katalysator	azobisisobutyronitril Perbutyl I	- 5	- 5	0,5 -	2 -
	Fortynnende løsningsmiddel	xylen butylacetat	51 -	55 -	52 12,5	58 -
Reaksjonstemperatur (°C)			120	143	70	80
Faststoff-konsentrasjon (vekt%)			50	50	50	50
Molekylvekt av polymer (x 1.000)			5	1	147	102
Symbol for polymeropløsning			S ₁₃	S ₁₄	S ₁₅	S ₁₆

EKSEMPLER 1 TIL 20

Polymeroppløsninger S_1 til S_{16} ble hver blandet med ulike bestanddeler i samsvar med formuleringene vist i tabeller 6 til 10 (tallene som indikerer bestanddel-mengder er gitt som vekt%). De resulterende blandinger ble hver homogenisert med en homoblander ved 2000 opm. 20 belegningsblandinger ble således fremstilt.

SammenligningSEKSEMPLER 1 TIL 6

10 Laroflex MP-15 (handelsnavn tilhørende BASF AG; vinylklorid-harpiks), Pliolite S-5B (handelsnavn tilhørende The Goodyear Tire & Rubber Company; styren-butadiengummi), Toyoparax A-70 (handelsnavn tilhørende Tosoh Corp., Japan; klorert paraffin-harpiks) og Polysol EVA-AD-3 (handelsnavn tilhørende Showa
15 Highpolymer Co., Ltd., Japan; etylen/vinylacetatkopolymer) ble hver blandet med forskjellige bestanddeler i samsvar med formuleringene vist i tabell 11 (tallene som indikerer bestanddel-mengder er gitt som vekt%). De resulterende blandinger ble hver homogenisert med en homoblander ved 2000
20 opm. Tre belegningsblandinger ble således fremstilt.

I tabeller 6 til 11 er Dimerex (handelsnavn tilhørende Hercules Inc.) et polymerisert kolofonium, Disparlon A630-20X og Disparlon 4300 (handelsnavn tilhørende Kusumoto Chemicals
25 Ltd., Japan) og Bentone SD-2 ((handelsnavn tilhørende Rheox, Inc.) er hver et antisigemiddel, KMP590 (handelsnavn tilhørende Shin-Etsu Chemical Co., ltd., Japan) er et silikon-harpikspulver, og Tinuvin 900 (handelsnavn tilhørende Ciba-Geigy Ltd.) er et ultrafiolett-absorpsjonsmiddel.

Tabell 6

		Eksempel			
		1	2	3	4
Bestanddel A	tallkolofonium	10	-	-	-
	gummikolofonium	-	-	10	30
	trekolofonium	-	5	-	-
	Dimerex	-	-	-	-
	hydrogenert kolofonium	-	-	-	-
Bestanddel B	polymeroppløsning S ₁	20	10	-	-
	polymeroppløsning S ₂	-	-	45	20
	polymeroppløsning S ₃	-	20	-	-
	polymeroppløsning S ₄	-	-	-	-
	polymeroppløsning S ₅	-	-	-	20
	polymeroppløsning S ₆	-	-	-	-
	polymeroppløsning S ₇	-	-	-	-
	polymeroppløsning S ₈	-	-	-	-
	polymeroppløsning S ₉	-	-	-	-
Bestanddel C	kuprooksyd	5	-	36	5
	kobbertiocyanat	-	20	-	-
	Cu-Ni-fastoppløsningslegering	-	-	-	5
	N,N-dimetylklorfenylurea	-	10	-	-
	4,5-diklor-2-n-oktylisotiazolin-3-on	10	-	-	-
	2,3,5,6-tetraklor-4-(metylsulfonyl)pyridin	-	10	-	-
	2-pyridintiol-1-oksyd-sinksalt	-	-	2	-
	2,4,6-triklorfenylmaleimid	3	-	-	-
	3-jod-2-propynylbutylkarbamat	5	-	-	-
Mykner	klorert paraffin	-	-	-	-
	trikresylfosfat	-	-	-	-
Pigment	talk	-	-	-	2
	rødt jernoksyd	3	5	2	1
	sinkoksyd	-	3	-	1
	titandioksyd	-	1	1	1
Antisige- middel	Disparlon A630-20X	2	2	2	3
	Bentone SD-2	1	-	-	-
Additiv	trimetylsilanol	-	-	-	-
	KMP590	-	-	-	-
	Tinuvin 900	-	-	-	-
Løsnings- middel	xylene	31	14	2	12
	butylacetat	10	-	-	-
Total		100	100	100	100

Tabell 7

		Eksempel			
		5	6	7	8
Bestanddel A	tallkolofonium	-	-	-	-
	gummikolofonium	-	5	-	12
	trekolofonium	-	10	-	-
	Dimerex	20	-	-	-
	hydrogenert kolofonium	-	-	55	-
Bestanddel B	polymeroppløsning S ₁	-	-	-	-
	polymeroppløsning S ₂	-	-	-	-
	polymeroppløsning S ₃	-	-	-	-
	polymeroppløsning S ₄	40	-	-	-
	polymeroppløsning S ₅	-	30	5	-
	polymeroppløsning S ₆	-	-	-	25
	polymeroppløsning S ₇	-	-	-	-
	polymeroppløsning S ₈	-	-	10	-
	polymeroppløsning S ₉	-	-	-	-
Bestanddel C	kuprooksyd	-	30	-	20
	kobbertiocyanat	10	10	-	-
	Cu-Ni-fastoppløsningslegering	-	-	-	-
	2,4,5,6-tetraklorisophtalonitril	10	-	-	-
	N-(fluordiklormetyltio)phtalimid	-	-	-	20
	2,3,5,6-tetraklor-4-(metylsulfonyl)pyridin	10	-	-	-
	2-pyridintiol-1-oksyd-sinksalt	-	-	2	-
	2-pyridintiol-1-oksyd-koppersalt	-	2	-	-
	3-jod-2-propynylbutylkarbamat	-	-	2	-
Mykner	klorert paraffin	3	-	-	-
	trikresylfosfat	-	-	-	-
Pigment	talk	-	-	8	2
	rødt jernoksyd	-	-	2	2
	sinkoksyd	-	-	5	-
	titandioksyd	1	-	3	1
Antisigemiddel	Disparlon A630-20X	4	3	3	2
	Bentone SD-2	-	-	-	1
Additiv	trimetylsilanol	-	-	-	-
	KMP590	-	-	-	-
	Tinuvin 900	-	-	-	-
Løsningsmiddel	xylene	2	10	5	15
	butylacetat	-	-	-	-
Total		100	100	100	100

Tabell 8

		Eksempel			
		9	10	11	12
Bestanddel A	tallkolofoonum	1	-	-	20
	gummikolofoonum	-	-	20	15
	trekolofoonum	-	-	-	15
	Dimerex	-	20	-	20
	hydrogenert kolofoonum	-	-	-	-
Bestanddel B	polymeroppløsning S ₁	-	30	-	-
	polymeroppløsning S ₂	-	-	-	-
	polymeroppløsning S ₃	-	-	-	-
	polymeroppløsning S ₇	30	-	-	-
	polymeroppløsning S ₈	-	-	-	-
	polymeroppløsning S ₉	-	5	-	-
	polymeroppløsning S ₁₀	-	-	25	-
	polymeroppløsning S ₁₁	-	-	5	-
	polymeroppløsning S ₁₂	-	-	-	2
Bestanddel C	kuprooksyd	-	-	10	20
	kobbertiocyanat	-	-	10	-
	Cu-Ni-fastoppløsningslegering	50	-	-	-
	2,4,5,6-tetraklorisophtalonitril	-	-	-	-
	N,N-dimetylklorfenylurea	-	-	-	-
	4,5-diklor-2-n-oktylisotiazolin-3-on	-	-	-	-
	2-pyridintiol-1-oksyd-sinksalt	-	-	15	-
	2-pyridintiol-1-oksyd-kobbersalt	-	-	5	-
	2-(tiocyanometyltio)benzotiazol	-	30	-	-
Mykner	klorert paraffin	1	-	-	-
	trikresylfosfat	1	-	-	-
Pigment	talk	-	-	1	-
	rødt jernoksyd	-	-	-	2
	sinkoksyd	-	3	1	-
	titandioksyd	-	1	-	-
Antisigemiddel	Disparlon A630-20X	3	3	3	3
	Bentone SD-2	-	-	-	-
Additiv	trimetylsilanol	-	-	-	-
	KMP590	-	-	-	-
	Tinuvin 900	-	-	-	-
Løsningsmiddel	xylene	9	8	5	3
	butylacetat	5	-	-	-
Total		100	100	100	100

Tabell 9

		Eksempel			
		13	14	15	16
Bestanddel A	tallkolofonium	-	-	-	20
	gummikolofonium	13	-	-	-
	trekolofonium	-	-	5	-
	Dimerex	-	5	-	-
	hydrogenert kolofonium	-	5	-	-
Bestanddel B	polymeroppløsning S ₁	-	-	-	5
	polymeroppløsning S ₂	4	-	-	-
	polymeroppløsning S ₃	-	3	-	-
	polymeroppløsning S ₁₁	-	-	20	-
	polymeroppløsning S ₁₂	-	-	-	5
	polymeroppløsning S ₁₃	4	-	15	-
	polymeroppløsning S ₁₄	-	60	-	-
	polymeroppløsning S ₁₅	-	-	20	-
	polymeroppløsning S ₁₆	-	-	-	20
Bestanddel C	kuprooksyd	68	-	20	-
	kobbertiocyanat	-	-	-	20
	Cu-Ni-fastopløsningslegering	-	-	-	-
	2,4,5,6-tetraklorisophtalonitril	-	-	-	-
	N,N-dimetylklorfenylurea	-	-	-	-
	pyridintrifenylboran	-	3	-	-
	2,3,5,6-tetraklor-4-(metylsulfonyl)pyridin	2	-	-	-
	2-pyridintiol-1-oksyl-kobbersalt	-	-	1	-
	sinkdimetyltiokarbamat	-	2	-	-
Mykner	klorert paraffin	-	-	-	5
	trikresylfosfat	-	-	2	-
Pigment	talk	-	-	-	2
	rødt jernoksyd	-	-	-	-
	sinkoksyd	-	1	1	5
	titandioksyd	-	-	-	-
Antisigemiddel	Disparlon A630-20X	2	3	3	3
	Bentone SD-2	1	-	-	-
Additiv	trimetylsilanol	-	-	1	-
	KMP590	-	-	1	-
	Tinuvin 900	-	-	1	-
Løsningsmiddel	xylene	6	18	10	15
	butylacetat	-	-	-	-
Total		100	100	100	100

Tabell 10

		Eksempel			
		17	18	19	20
Bestanddel A	gummikolofonium	-	-	-	0,5
	trekolofonium	-	-	2	-
	kobber-rosinat	3	-	-	-
	kalsium-rosinat	-	30	-	-
	sink-rosinat	-	30	-	-
Bestanddel B	polymeroppløsning S ₂	60	-	-	-
	polymeroppløsning S ₄	-	-	-	40
	polymeroppløsning S ₅	-	-	-	40
	polymeroppløsning S ₆	-	-	-	-
	polymeroppløsning S ₇	-	-	-	-
	polymeroppløsning S ₈	-	27,4	-	-
	polymeroppløsning S ₉	-	-	-	-
	polymeroppløsning S ₁₀	-	-	-	-
	polymeroppløsning S ₁₁	-	-	70	-
Bestanddel C	kuprooksyd	5	-	15	5
	kobbertiocyanat	3	-	-	-
	Cu-Ni-fastoppløsningslegering	-	-	2	-
	2,4,5,6-tetraklorisophtalonitril	-	0,2	-	1
	N,N-dimetylklorfenylurea	-	-	-	-
	4,5-diklor-2-n-oktylisotiazolin-3-on	-	-	-	5
	N-(fluordiklormetyltio)phtalimid	-	-	-	-
	pyridintrifenyloboran	5	-	-	-
	2-pyridintiol-1-oksyd-kobbersalt	5	-	2	1
Mykner	klorert paraffin	-	-	-	-
	trikresylfosfat	-	-	-	-
Pigment	talk	2	-	-	-
	rødt jernoksyd	3	1	1	2
	sinkoksyd	1	-	-	-
	titandioksyd	3	-	1	-
Antisige- middel	Disparlon A630-20X	2	1	2	3
	Bentone SD-2	1	-	-	-
Additiv	trimetylsilanol	-	-	-	-
	KMP590	-	-	-	-
	Tinuvin 900	-	-	-	-
Løsnings- middel	xylene	7	0,4	5	2,5
	butylacetat	-	10	-	-
Total		100	100	100	100

Tabell 11

		Sammenligningseksempel					
		1	2	3	4	5	6
Bestanddel A	tallkolofonium	-	-	-	-	-	-
	gummikolofonium	20	20	20	-	5	20
	trekolofonium	-	-	-	-	-	-
	Dimerex	-	-	-	-	-	-
	hydrogenert kolofonium	-	-	-	-	-	-
Blandings- polymer	Laroflex MP-15	10	-	-	-	-	-
	Pliolite S-5B	-	10	-	-	-	-
	Toyoparax A-70	-	-	10	-	-	-
	polymeroppløsning S ₇	-	-	-	70	-	-
	polyisobutylene	-	-	-	-	5	-
	Polysol EVA-AD-3 (50% oppløsning)	-	-	-	-	-	10
Bestanddel C	kuprooksyd	30	30	30	20	37	37
	kobbertiocyanat	-	-	-	-	-	-
	Cu-Ni-fastoppløsningslegering	-	-	-	-	-	-
	2,4,5,6-tetraklorisophtalonitril	-	-	-	-	-	-
	N,N-dimetylklorfenylurea	-	-	-	-	-	-
	4,5-diklor-2-n-oktylisotiazolin-3-on	-	-	-	-	-	-
	N-(fluordiklormetyltio)phtalimid	-	-	-	-	-	-
	pyridintrifenyloboran	-	-	-	-	-	-
	2,3,5,6-tetraklor-4-(metylsulfonyl)pyridin	-	-	-	-	-	-
	2-pyridintiol-1-oksyd-sinksalt	-	-	-	-	-	-
	2-pyridintiol-1-oksyd-kobbersalt	-	-	-	-	-	-
	2,4,6-triklorfenylmaleimid	-	-	-	-	-	-
	3-jod-2-propynylbutylkarbammat	-	-	-	5	-	-
	sinkdimetylditiokarbamat	-	-	-	-	-	-
	2-(tiocyanometyltio)benzotiazol	-	-	-	-	-	-
Mykner	klorert paraffin	-	-	-	-	-	-
	trikresylfosfat	-	-	-	-	-	-
Pigment	talk	2	2	2	-	-	-
	rødt jernoksyd	2	2	2	-	-	3
	sinkoksyd	-	-	-	-	-	-
	titandioksyd	1	1	1	-	-	-
Antisige- middel	Disparlon A630-20X	2	2	2	3	-	-
	Disparlon 4300	-	-	-	-	-	10
	Bentone SD-2	1	1	1	-	-	-
Additiv	trimetylsilanol	-	-	-	-	-	-
	KMP590	-	-	-	-	-	-
	Tinuvin 900	-	-	-	-	-	-
Løsnings- middel	xylene	32	32	32	2	45	20
	oppløsende nafta	-	-	-	-	5	-
	MIBK	-	-	-	-	3	-
	butylacetat	-	-	-	-	-	-
Total		100	100	100	100	100	100

Hver av belegningsblandingene fremstilt i eksempler 1 til 20 og sammenligningseksempler 1 til 6 gitt i det foregående ble underkastet en test for å undersøke dannelse av restlag på filmoverflaten, filmerosjonstest, grohemmende yteevne-test, adhesjonstest, sprekingsbestandighet-test, fornyet belegning-test og test for evaluering av evnen til å hindre fastgjøring av marine organismer i løpet av utrustningsperioden, ved hjelp av metodene beskrevet i det etterfølgende. De oppnådde resultater er vist i tabeller 12 til 20 i det etterfølgende.

Test for undersøkelse av dannelse av restlag på filmoverflaten

Sandblåste stålplater (100 mm x 200 mm x 1 mm) ble sprøytebelagt to ganger med en tjære-epoksykorrosjonshemmende maling i en tykkelse på 125 μm på tørr basis for hver påføring, og ytterligere belagt med et tjære-vinylseisbelegg i en tykkelse på 70 μm på tørr basis. Stålplatene ble deretter sprøytebelagt to ganger med hver belegningsblanding i en tykkelse på 100 μm ved hver påføring. De således belagte stålplater ble tørket i 1 uke i et termo-hygrostatisk kammer ved 20°C og en fuktighet på 75 %. Seks teststykker ble således fremstilt for hver belegningsblanding.

De således fremstilte teststykker ble nedsenket i kunstig sjøvann. Etter nedsenkning i hver av 3, 6, 12, 18 og 24 måneder ble teststykkene tatt ut av vannet og kuttet. De kuttete overflater ble polert og deretter undersøkt med et stereomikroskop for å måle tykkelsen av eventuelt restlag dannet på hver belegningsfilmoverflate.

Filmerosjon-test

Stålplater (100 mm x 100 mm x 1 mm) som hver var blitt belagt på begge sider med en korrosjonshemmende maling ble sprøytebelagt, på forsiden, med hver belegningsblanding to ganger i en tykkelse på 200 μm på tørrbasis ved hver påføring. De således belagte stålplater ble tørket innendørs ved 20°C i en uke til å gi teststykker.

Disse teststykkene ble festet til den ytre omkretsoverflate av en sylindrisk trommel med en diameter på 50 cm. Denne trommelen ble nedsenket i sjøvannet i Yura Bay, Sumoto, Hyogo, Japan ved en dybde på 1 m fra havflaten og rotert med en motor ved en slik hastighet at periferihastigheten av trommelen var 16 knop. Reduksjonen i belegningsfilmtykkelse forårsaket av erosjon ble målt ved et mellomrom på 3 måneder over en periode på 24 måneder. Den gjennomsnittlige film-erosjonshastighet ($\mu\text{m}/\text{måned}$) for de første 6 måneder og den for perioden fra den 6. til 24. måned ble beregnet. En gjennomsnittlig filmerosjonshastighet på $3 \mu\text{m}/\text{måned}$ eller høyere korrelerer med tilfredsstillende grohemmende yteevne. For teststykker hvor den gjennomsnittlige filmerosjonshastighet for perioden 6. til 24. måned var inne området $\pm 1 \mu\text{m}/\text{måned}$ basert på den gjennomsnittlige filmerosjonshastighet for de første 6 måneder, var hastigheten for filmerosjon konstant.

Grohemmende yteevne-test

Sandblåste stålplater (100 mm x 200 mm x 1 mm) belagt på forhånd med en tjære-vinylkorrosjonshemmende maling ble sprøytebelagt på begge sider med hver belegningsblanding to ganger i en tykkelse på $240 \mu\text{m}$ på tørr basis for hver side. De belagte platene ble tørket i en uke i et termo-hygrostatisk kammer ved 20°C og en fuktighet på 75 % til å gi teststykker. Disse teststykkene ble nedsenket i sjøvannet i Aioi Bay, Aioi, Hyogo, Japan i 24 måneder for å undersøke forandringen over tid av delen av det området av belegningsfilmen som var dekket med marine organismer fastgjort dertil.

Adhesjonstest

Sandblåste stålplater ble sprøytebelagt to ganger med en tjære-epoksykorrosjonshemmende maling i en tykkelse på $125 \mu\text{m}$ på tørr basis for hver påføring, og ytterligere belagt med en tjære-vinylseisbelegning i en tykkelse på $70 \mu\text{m}$ på tørrbasis. De belagte stålplatene ble sprøytebelagt to ganger med hver belegningsblanding i en tykkelse på $100 \mu\text{m}$ på tørrbasis for hver påføring og deretter tørket i 1 uke i et termo-hygro-

statisk kammer ved 20°C og en fuktighet på 75 % til å gi teststykker.

Disse teststykkene ble nedsenket i kunstig sjøvann. Etter
5 nedsenkning i hver av 3, 6, 12, 18 og 24 måneder ble test-
stykkene tatt ut av vannet og underkastet en kryss-skjærings-
tapetest hvor belegningsfilmen ble snittet ved mellomrom på 2
mm. Adhesjon ble evaluert som følger: teststykkene hvor
antallet avflakede firkanter var 0 pr 25 angis med 0
10 (akseptabelt), og dem hvor antallet var 1 eller mer pr 25
indikeres med x (ikke-akseptabelt).

Sprekkingsbestandighet-test

Når teststykkene var tatt ut av det kunstige sjøvannet i
15 adhesjonstesten ble hver belegningsfilm visuelt undersøkt med
hensyn på sprekker. De teststykker som ikke har noen
sprekker angis med 0 (akseptabelt), mens de som har sprekker
angis med x (ikke-akseptabelt).

20 Fornytt belegning-test

Stålplater (100 mm x 100 mm x 1 mm) som hver var blitt belagt
på begge sider med en korrosjonshemmende maling ble sprøyte-
belagt, på forsiden, med hver belegningsblanding to ganger i
en tykkelse på 100 µm på tørrbasis for hver påføring. De
25 således belagte stålplater ble tørket innendørs ved 20°C i en
uke. To teststykker ble således fremstilt for hver
belegningsblanding.

Disse teststykkene ble nedsenket i kunstig sjøvann. Etter
30 nedsenkning i hver av 12 og 24 måneder ble teststykkene tatt
ut av vannet, vasket med destillert vann, og deretter tørket
innendørs ved 20°C i 1 uke. Deretter ble hvert teststykke
sprøytebelagt to ganger med den samme belegningsblanding som
den som teststykket var blitt belagt med, i en tykkelse på
35 100 µm på tørrbasis for hver påføring. De på ny belagte
teststykkene ble tørket innendørs ved 20°C i 1 uke. Disse
teststykkene ble festet til den ytre omkretsoverflate av en
sylindrisk trommel med en diameter på 50 cm. Denne trommelen
ble nedsenket i sjøvannet i Yura Bay, Sumoto, Hyogo, Japan,

ved en dybde på 1 m fra havflaten, og rotert med en motor ved en slik hastighet at periferihastigheten av trommelen var 16 knop. Etter nedsenkning i 1 uke ble teststykkene tatt ut av sjøvannet og undersøkt med hensyn på avskalling av den ferske belegningsfilmen fra den gamle. Teststykkene som ikke hadde noen avskalling angis med 0 (akseptabelt), mens de som hadde avskalling angis med x (ikke-akseptabelt).

Test for vurdering av evnen til å hindre fastgjøring av marine organismer i løpet av utrustningsperioden.

Sandblåste stålplater (100 mm x 300 mm x 1 mm) belagt på forhånd med en tjære-vinylkorrosjonshemmende maling ble sprøytebelagt på begge sider med hver belegningsblanding to ganger i en tykkelse på 240 µm på tørr basis for hver side. De belagte platene ble tørket i en uke i et termo-hygrostatisk kammer ved 20°C og en fuktighet på 75 % til å gi teststykker. Disse teststykkene ble nedsenket i sjøvannet i Owase Bay, Mie, Japan, i en periode på 3 måneder fra juli til september 1996 mens de ble holdt parallelt med vannflaten ved en dybde på 1 m fra havflaten for å undersøke forandringen over tid av delen av det området av belegningsfilmen som var dekket med marine organismer fastgjort dertil.

Videre, for det formål å foreta en sammenligning mellom Owase Bay og Aioi Bay med hensyn til graden av begroing av organismer under denne perioden, og for det formål å utføre en sammenligning mellom vertikal nedsenkning og horisontal nedsenkning, ble teststykker kun belagt med den tjære-vinylkorrosjonshemmende maling nedsenket i begge havområdene for å sammenlikne teststykkene basert på vekten av organismene som ble fastgjort dertil.

Tabell 12

	Test for undersøkelse av dannelse av restlag på filmooverflaten				
	Tykkelse av restlag på filmooverflaten (µm)				
	3 måneder	6 måneder	12 måneder	18 måneder	24 måneder
Eksempel 1	0	0	0	0	0
Eksempel 2	0	0	0	0	0
Eksempel 3	0	0	0	0	0
Eksempel 4	0	0	0	0	0
Eksempel 5	0	0	0	0	0
Eksempel 6	0	0	0	0	0
Eksempel 7	0	0	0	0	0
Eksempel 8	0	0	0	0	0
Eksempel 9	0	0	0	0	0
Eksempel 10	0	0	0	0	0
Eksempel 11	0	0	0	0	0
Eksempel 12	0	0	0	0	0
Eksempel 13	0	0	0	0	0
Eksempel 14	0	0	0	0	0
Eksempel 15	0	0	0	0	0
Eksempel 16	0	0	0	0	0
Eksempel 17	0	0	0	0	0
Eksempel 18	0	0	0	0	0
Eksempel 19	0	0	0	0	0
Eksempel 20	0	0	0	0	0
Sammenlignings- eksempel 1	5	5	10	10	10
Sammenlignings- eksempel 2	20	50	70	100	100
Sammenlignings- eksempel 3	5	10	30	70	100
Sammenlignings- eksempel 4	0	0	5	5	10
Sammenlignings- eksempel 5	15	50	90	120	140
Sammenlignings- eksempel 6	10	30	70	90	100

Tabell 13

		Filmerosjon-test							
		Reduksjon av filmtykkelse (μm)							
		3 måneders	6 måneders	9 måneders	12 måneders	15 måneders	18 måneders	21 måneders	24 måneders
Eksempel	1	15	31	44	61	77	88	103	125
	2	28	60	88	115	151	181	212	243
	3	12	25	36	49	58	74	86	99
	4	8	18	29	38	48	57	65	76
	5	36	72	108	144	180	216	252	288
	6	20	41	66	82	102	128	149	171
	7	26	50	70	95	119	148	172	195
	8	30	65	102	130	168	201	233	267
	9	18	37	56	74	95	112	129	144
	10	39	76	117	150	191	230	269	309
	11	13	29	46	62	71	91	105	121
	12	26	55	81	106	136	165	191	219
	13	27	53	83	102	133	161	189	216
	14	44	89	133	179	222	273	316	362
	15	23	48	71	99	118	142	169	195
	16	46	95	142	193	240	289	338	386
	17	31	59	90	118	152	179	212	235
	18	11	23	38	50	58	70	85	101
	19	35	70	103	142	182	214	250	285
	20	24	47	72	98	121	140	170	189
Sammen- lignings- eksempel	1	8	15	17	18	20	22	23	23
	2	0	0	1	2	2	2	2	2
	3	20	59	77	82	85	87	90	91
	4	7	19	27	37	44	52	52	52
	5	0	1	2	4	5	5	5	5
	6	29	59	78	92	95	100	102	103

Tabell 14

	Filmerosjon-test	
	Gjennomsnittlig filmerosjonshastighet ($\mu\text{m}/\text{måned}$)	
	første 6 måneder	fra 6. til 24. måned
Eksempel 1	5,3	5,1
Eksempel 2	10,7	10,3
Eksempel 3	4,3	4,1
Eksempel 4	3,3	3,2
Eksempel 5	12,0	12,0
Eksempel 6	7,0	7,2
Eksempel 7	8,0	8,2
Eksempel 8	11,7	11,2
Eksempel 9	6,3	6,0
Eksempel 10	12,3	12,9
Eksempel 11	5,3	5,0
Eksempel 12	9,7	9,2
Eksempel 13	8,7	9,0
Eksempel 14	15,0	15,2
Eksempel 15	8,3	8,1
Eksempel 16	16,3	16,2
Eksempel 17	9,3	9,9
Eksempel 18	4,0	4,1
Eksempel 19	11,7	12,0
Eksempel 20	7,7	7,9
Sammenlignings- eksempel 1	2,3	0,5
Sammenlignings- eksempel 2	0,0	0,1
Sammenlignings- eksempel 3	13,0	1,5
Sammenlignings- eksempel 4	4,0	2,0
Sammenlignings- eksempel 5	0,3	0,2
Sammenlignings- eksempel 6	10,0	2,2

Tabell 15

	Grohemmende yteevne-test				
	Del av område dekket med marine organismer (%)				
	3 måneder	6 måneder	12 måneder	18 måneder	24 måneder
Eksempel 1	0	0	0	0	0
Eksempel 2	0	0	0	0	0
Eksempel 3	0	0	0	0	0
Eksempel 4	0	0	0	0	0
Eksempel 5	0	0	0	0	0
Eksempel 6	0	0	0	0	0
Eksempel 7	0	0	0	0	0
Eksempel 8	0	0	0	0	0
Eksempel 9	0	0	0	0	0
Eksempel 10	0	0	0	0	0
Eksempel 11	0	0	0	0	0
Eksempel 12	0	0	0	0	0
Eksempel 13	0	0	0	0	0
Eksempel 14	0	0	0	0	0
Eksempel 15	0	0	0	0	0
Eksempel 16	0	0	0	0	0
Eksempel 17	0	0	0	0	0
Eksempel 18	0	0	0	0	0
Eksempel 19	0	0	0	0	0
Eksempel 20	0	0	0	0	0
Sammenlignings- eksempel 1	10	20	100	100	100
Sammenlignings- eksempel 2	5	30	60	100	100
Sammenlignings- eksempel 3	0	20	50	90	100
Sammenlignings- eksempel 4	0	0	0	0	30
Sammenlignings- eksempel 5	10	30	100	100	100
Sammenlignings- eksempel 6	0	0	30	100	100

Tabell 16

	Adhesjonstest				
	3 måneder	6 måneder	12 måneder	18 måneder	24 måneder
Eksempel 1	o	o	o	o	o
Eksempel 2	o	o	o	o	o
Eksempel 3	o	o	o	o	o
Eksempel 4	o	o	o	o	o
Eksempel 5	o	o	o	o	o
Eksempel 6	o	o	o	o	o
Eksempel 7	o	o	o	o	o
Eksempel 8	o	o	o	o	o
Eksempel 9	o	o	o	o	o
Eksempel 10	o	o	o	o	o
Eksempel 11	o	o	o	o	o
Eksempel 12	o	o	o	o	o
Eksempel 13	o	o	o	o	o
Eksempel 14	o	o	o	o	o
Eksempel 15	o	o	o	o	o
Eksempel 16	o	o	o	o	o
Eksempel 17	o	o	o	o	o
Eksempel 18	o	o	o	o	o
Eksempel 19	o	o	o	o	o
Eksempel 20	o	o	o	o	o
Sammenlignings- eksempel 1	x	x	x	x	x
Sammenlignings- eksempel 2	x	x	x	x	x
Sammenlignings- eksempel 3	x	x	x	x	x
Sammenlignings- eksempel 4	o	o	o	o	x
Sammenlignings- eksempel 5	x	x	x	x	x
Sammenlignings- eksempel 6	x	x	x	x	x

Tabell 17

	Sprekkingsbestandighet-test				
	3 måneder	6 måneder	12 måneder	18 måneder	24 måneder
Eksempel 1	o	o	o	o	o
Eksempel 2	o	o	o	o	o
Eksempel 3	o	o	o	o	o
Eksempel 4	o	o	o	o	o
Eksempel 5	o	o	o	o	o
Eksempel 6	o	o	o	o	o
Eksempel 7	o	o	o	o	o
Eksempel 8	o	o	o	o	o
Eksempel 9	o	o	o	o	o
Eksempel 10	o	o	o	o	o
Eksempel 11	o	o	o	o	o
Eksempel 12	o	o	o	o	o
Eksempel 13	o	o	o	o	o
Eksempel 14	o	o	o	o	o
Eksempel 15	o	o	o	o	o
Eksempel 16	o	o	o	o	o
Eksempel 17	o	o	o	o	o
Eksempel 18	o	o	o	o	o
Eksempel 19	o	o	o	o	o
Eksempel 20	o	o	o	o	o
Sammenligningseksempel 1	x	x	x	x	x
Sammenligningseksempel 2	x	x	x	x	x
Sammenligningseksempel 3	x	x	x	x	x
Sammenligningseksempel 4	o	o	o	o	x
Sammenligningseksempel 5	x	x	x	x	x
Sammenligningseksempel 6	x	x	x	x	x

Tabell 18

	Fornytt belegning-test	
	Nedsenkingsperiode av gammel film, 12 måneder	Nedsenkingsperiode av gammel film, 24 måneder
Eksempel 1	o	o
Eksempel 2	o	o
Eksempel 3	o	o
Eksempel 4	o	o
Eksempel 5	o	o
Eksempel 6	o	o
Eksempel 7	o	o
Eksempel 8	o	o
Eksempel 9	o	o
Eksempel 10	o	o
Eksempel 11	o	o
Eksempel 12	o	o
Eksempel 13	o	o
Eksempel 14	o	o
Eksempel 15	o	o
Eksempel 16	o	o
Eksempel 17	o	o
Eksempel 18	o	o
Eksempel 19	o	o
Eksempel 20	o	o
Sammenligningseksempel 1	x	x
Sammenligningseksempel 2	x	x
Sammenligningseksempel 3	x	x
Sammenligningseksempel 4	x	x
Sammenligningseksempel 5	x	x
Sammenligningseksempel 6	x	x

Tabell 19

	Test for vurdering av evnen til å hindre fastgjøring av marine organismer i løpet av utrustningsperioden		
	Del av område dekket med marine organismer (%)		
	1 måned	2 måneder	3 måneder
Eksempel 1	0	0	0
Eksempel 2	0	0	0
Eksempel 3	0	0	0
Eksempel 4	0	0	0
Eksempel 5	0	0	0
Eksempel 6	0	0	0
Eksempel 7	0	0	0
Eksempel 8	0	0	0
Eksempel 9	0	0	0
Eksempel 10	0	0	0
Eksempel 11	0	0	0
Eksempel 12	0	0	0
Eksempel 13	0	0	0
Eksempel 14	0	0	0
Eksempel 15	0	0	0
Eksempel 16	0	0	0
Eksempel 17	0	0	0
Eksempel 18	0	0	0
Eksempel 19	0	0	0
Eksempel 20	0	0	0
Sammenligningseksempel 1	50	100	100
Sammenligningseksempel 2	40	60	100
Sammenligningseksempel 3	100	100	100
Sammenligningseksempel 4	10	40	100
Sammenligningseksempel 5	80	100	100
Sammenligningseksempel 6	30	80	100

Tabell 20

Sammenligning av graden av belegning av organismer med teststykker som ikke er belagt med grohemmende maling for å hindre fastgjøring av marine organismer.

5

	Vekt av fastgjorte marine organismer (kg)		
	1 måned	2 måneder	3 måneder
Owase (horisontal nedsenking)	1,5	2,2	3,2
Owase (vertikal nedsekning)	0,4	1,0	1,8
Aioi (horisontal nedsenking)	0,3	0,7	1,2
Aioi (vertikal nedsekning)	0,2	0,5	1,0

10

Den del av området som var dekket med marine organismer var 100 % i hvert tilfelle.

*Owase: Owase Bay, Mie, Japan

15 Aioi : Aioi Bay, Hyogo, Japan

Som det fremgår av resultatene gitt i tabeller 12 til 20 ga alle sammenligningsblandingene inneholdende tidligere kjente kolofonium-blandingspolymerer, nemlig blandingen ifølge sammenligningseksempel 1 som inneholdt Laroflex MP-15 (handelsnavn tilhørende BASF AG; vinylkloridharpiks), blandingen ifølge sammenligningseksempel 2 (som svarer til et eksempel i JP-A-60-28456) som inneholdt Pliolite S-5B (handelsnavn tilhørende The Goodyear Tire & Rubber Company; styren-butadiengummi), blandingen ifølge sammenligningseksempel 3 (som svarer til et annet eksempel i JP-A-60-28456) som inneholdt Toyoparax A-70 (handelsnavn tilhørende Tosoh Corp; klorert paraffinharpiks), blandinger ifølge sammenligningseksempel 5 (som svarer til et eksempel i JP-A-50-135125) som inneholdt polyisobutylene, og blandingen ifølge sammenligningseksempel 6 (som svarer til et ytterligere eksempel i JP-A-60-28456) som inneholdt Polysol EVA-AD-3 (handelsnavn tilhørende Showa Highpolymer Co., Ltd.; etylen/vinylacetat-kopolymer, 50% oppløsning), og belegningsblandingen ifølge sammenligningseksempel 4 (som svarer til et eksempel i U.S. patent 5.436.284) som ikke inneholder bestanddel A ifølge den foreliggende oppfinnelse ga belegningsfilmer på hvilke det ble dannet et restlag ved langstidsnedsenkning og som var

40 utilfredsstillende både med hensyn til filmerosjonshastighet

og grohemvende yteevne, selv om belegningsfilmene oppnådd fra noen av disse sammenligningsblandingene viste tilfredsstillende eroderbarhet i flere måneder fra begynnelsen av nedsenkningen. Sammenlignings-belegningsblandingene var også
5 mangelfulle med hensyn til sprekkingsbestandighet, adhesjon, egnethet for fornyet belegning, etc.

Resultatene viser videre at i motsetning til sammenligningsblandingene ga belegningsblandingene i følge eksempler 1 til
10 20, som inneholdt hvilken eller hvilke som helst av forskjellige kolofoniumforbindelser i kombinasjon med hvilken eller hvilke som helst av oppløsninger S_1 til S_{12} av hydrolyserbare polymerer inneholdende organosilylestergrupper, belegningsfilmer som var fri for dannelse av et restlag derpå
15 ved langtids nedsenkning og var tilfredsstillende i alle av filmerosjonshastighet, grohemvende yteevne, sprekkingsbestandighet, adhesjon, egnethet for fornyet belegning, og evne til å hindre fastgjøring av marine organismer i løpet av utrustningsperioden. Det vil si, resultatene viser at
20 belegningsblandingene i samsvar med den foreliggende oppfinnelse kombinerte fremragende yteevner.

Som vist i det foregående, var belegningsblandingen i samsvar med den foreliggende oppfinnelse anvendbar for undervanns-
25 strukturer som må beskyttes mot begroing og skade av marine organismer, slik som skipsbunner, fiskegarn og kjølevannsrør, og er videre anvendelig for å hindre slamdiffusjon i byggetekniske anlegg til havs og for andre formål. Belegningsfilmen oppnådd fra blandingen danner ikke et restlag derpå
30 ved langtids nedsetning, og er således fri for fysiske defekter slik som sprekker og avflaking og er i stand til å opprettholde en tilstrekkelig høy filmerosjonshastighet og å hindre fastgjøring av marine organismer over lang tid. Særlig har belegningsfilmen den tilfredsstillende evne å
35 hindre fastgjøring av marine organismer over utrustningsperioden. Belegningsfilmen har videre tilfredsstillende egnethet for fornyet belegning.

PATENKRAV

1. Belegningsblanding omfattende, som essensielle komponenter,

(A) minst en kolofoniumforbindelse valgt fra kolofoniumer, kolofoniumderivater og kolofoniummetallsalter, og

(C) et grohemmende middel,

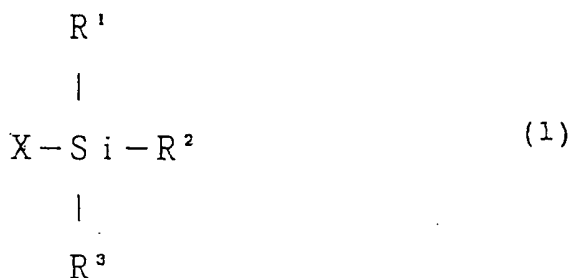
karakterisert ved at den også omfatter

(B) minst en polymer inneholdende en organosilylestergruppe

som har en vektmidlere molekylvekt fra 1000 til 150000,

hvor den minst ene polymer består av:

i) en polymer oppnådd fra minst en av monomerer M representert ved formel (1),



hvor R^1 , R^2 og R^3 er like eller forskjellige og hver representerer en alkylgruppe eller en arylgruppe, og X representerer en akryloyloksygruppe, en metakryloyloksygruppe, en maleinoyloksygruppe, en fumaroyloksygruppe, en itakonoyloksygruppe eller en citraconoyloksygruppe, eller

ii) en polymer oppnådd fra minst en av monomerene M og minst en av andre polymeriserbare monomerer enn monomerer M, idet slike andre polymeriserbare monomerer er valgt fra akrylsyre og akrylsyreestere, metakrylsyre og metakrylsyreestere, vinylestere, maleinsyreestere, fumarsyreestere, krotonsyreestere, itakonsyreestere, citraconsyreestere, styren, vinyltoluen, α -metylstyren og akrylnitril, eller

iii) en blanding av polymerene i) og ii), idet vektforholdet mellom den minste ene kolofoniumforbindelse og den minst ene polymer inneholdende en organosilylestergruppe er fra 1/99 til 99/1 på en faststoffbasis.

2. Belegningsblanding som angitt i krav 1, hvori det grohemmmende middel er anvendt i en mengde fra 0,1 til 80 vekt% basert på den totale mengde av alle faste bestanddeler i belegningsblandingen.

5

3. Belegningsblanding som angitt i krav 1, hvori den minst ene polymer (B) inneholder monomerene M i en mengde på 1 til 100 vekt% og den minst ene av andre polymeriserbare monomerer enn monomerene M i en mengde på 99 til 0 vekt%.

10