



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 21 280 T2** 2005.10.13

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 013 727 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 21 280.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 308 336.9**

(96) Europäischer Anmeldetag: **21.10.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.06.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **20.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.10.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C09D 5/16**
C09D 163/00

(30) Unionspriorität:

216773 21.12.1998 US

(73) Patentinhaber:

General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

(74) Vertreter:

**Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189
Wiesbaden**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**Harblin, Owen Manard, Clifton Park, New York
12065, US**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Veränderung von Epoxybeschichteten Oberflächen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung eines mit einem Epoxidharz beschichteten metallischen Substrats, wie z.B. eines Schiffsrumpfs, mit einem Epoxy-Silicon-Haftanstrich als Zwischenhaftschrift zur Bindung von nachfolgend aufgetragenen doppelten Silicon-Ablagerungsablöseschichten.

[0002] In Meerwasser eingetauchte metallische Strukturen, wie z.B. ein Schiffsboden, sind im Allgemeinen mit Organismen bewachsen, wie z.B. Rankenfußkrebse, Röhrenschalen und Algen, die sich an die Oberfläche dieser Strukturen anheften und in Folge eines erhöhten Fahrtwiderstands einen größeren Treibstoffverbrauch verursachen. Routinemäßig werden zur Behandlung der Oberfläche dieser exponierten Substrate Antihaffanstriche aufgetragen, um eine Korrosion möglichst klein zu halten. Silicone waren schon in den 70er Jahren als wirksame Antihaffbeschichtungen bekannt, wie dies in den US-Patenten 4,025,693; 4,080,190 und 4,227,929 gezeigt wird.

[0003] Im US-Patent 5,449,553 von Griffith, welches hiermit als Referenz eingeführt wird, wird ein nicht-toxisches Antihaffsystem beschrieben, wobei eine bei Raumtemperatur vulkanisierbare (RTV) kondensationshärtbare Zusammensetzung aus Silicon, wie z.B. GE RTV-11, als oberste Schicht, welche zum Meerwasser eine Grenzfläche bildet, aufgetragen wird und auf einer halb gehärteten siliciumorganischen kondensationshärtbaren RTV-Bindeschicht verankert. Ein Beispiel für eine halb gehärtete kondensationshärtbare RTV-Bindeschicht ist Silgan J-501 der Wacker Silicones Corporation of Adrian, MI, wie dies im obigen US-Patent 5,449,553 von Griffith ausgeführt wird. Die halb gehärtete kondensationshärtbare RTV-Bindeschicht wird direkt aufgetragen und ist in Kontakt mit dem epoxybehandelten metallischen Substrat, wie z.B. einem Schiffsrumpf, und kann als Anker für die nachfolgend aufgetragene kondensationshärtbare oberste RTV-Schicht aus Silicon dienen.

[0004] Es wurde gefunden, dass diese kondensationshärtbaren RTV's als doppeltes nicht-toxisches Silicon-Ablagerungsablösesystem wirksam sind, wenn sie korrekt auf einem Schiffsrumpf angebracht werden. Das Auftragen des doppelten nicht-toxischen Silicon-Ablagerungsablösesystems erfolgt vorzugsweise unter Umgebungsbedingungen auf ein epoxidbeschichtetes metallisches Substrat, beispielsweise einen Schiffsrumpf, der sorgfältig gereinigt worden ist, wobei das metallische Substrat sandgestrahlt und sodann frisch mit einem Epoxidharz beschichtet wird.

[0005] Die Erfahrung hat gezeigt, dass, obwohl die Haftung zwischen der Silicon-RTV-Zusammensetzung, welche mit dem Meerwasser eine Grenzfläche

bildet, und der zuvor genannten siliciumorganischen Bindeschicht im doppelten Silicon-Ablagerungsablösesystem allgemein zufriedenstellend ist, die Haftung zwischen der Silicon-Bindeschicht und der Epoxidbeschichtung auf dem Metalls substrat oft ungenügend ist.

[0006] Ein zur Verbesserung der Haftung zwischen der Silicon-Bindeschicht und der Epoxidharzschicht auf einem metallischen Substrat wie einem Schiffsrumpf entwickeltes Verfahren beruht auf der Verwendung einer Mischung aus gleichen Teilen Butanol und einer Mischung aus einem härtbaren Epoxidharz, welche manchmal als „Epoxidschleier“ bezeichnet wird. Bei Herstellung des Epoxidschleiers wird in Kombination mit Butanol ein Epoxidharz-Anstrich verwendet, der Epom 828-Harz und ein Katalysator auf Aminbasis zum Härten des Epoxidharzes, wie z.B. VERSAMID 140 der Henkel Corporation of Ambler, PA., enthalten kann. Als Ergebnis der Auftragung des Epoxidschleiers direkt auf den epoxidbeschichteten Schiffsrumpf wird vor dem Auftragen des doppelten nicht-toxischen Silicon-Ablagerungsablösesystems eine binäre Epoxidschicht gebildet. Während zwischen der erhaltenen binären Epoxidschicht und der nachfolgend aufgetragenen siliciumorganischen Bindeschicht eine verbesserte Haftung gefunden wurde, wurden als Ergebnis von Butanolemissionen eine beträchtliche Umweltbelastung festgestellt. Zusätzlich wurde gefunden, dass spezielle Mischverfahren und Zeitbeschränkungen nötig waren, um zwischen dem Epoxidschleier und der siliciumorganischen Bindeschicht eine zufriedenstellende Bindung zu erzielen.

[0007] Es besteht daher ein Bedarf nach zusätzlichen Techniken für ein umweltsicheres und effizientes Verfahren, um das doppelte Silicon-Ablagerungsablösesystem auf einem epoxidbeschichteten Schiffsrumpf zufriedenstellend zu verankern.

KURZE ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Die vorliegende Erfindung beruht auf der Entdeckung, dass eine Epoxid-Silicon-Mischung, im Folgenden als „Epoxid-Silicon-Haftanstrich“ bezeichnet, auf umweltsichere Art und Weise auf einem epoxidbeschichteten metallischen Substrat, wie z.B. einem Schiffsrumpf aus Stahl oder Aluminium, aufgetragen werden kann, um eine wirkungsvolle Grundschicht zur Verankerung der nachfolgend aufgetragenen Silicon-Bindeschicht zu bilden, welche danach weiter mit einer kondensationshärtbaren RTV-Ablagerungsablöse-Oberschicht aus Silicon zur Bildung des zuvor beschriebenen doppelten Silicon-Ablagerungsablösesystems behandelt werden kann.

[0009] Der Epoxid-Silicon-Haftanstrich umfasst eine Mischung aus einem Epoxidanstrich und einer wirksamen Menge eines Silicon-Haftpromotors. Der Sili-

con-Haftpromotor umfasst eine Mischung aus einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel, z.B. Lackbenzin, zusammen mit einem kondensationshärtbaren RTV-Katalysatorsystem aus Silicon, d.h. einem teilweise kondensierten organischen Silicat, einem gleichmäßig dispergierten oder solubilisierten metallischem Katalysator wie Dibutyl-Zinnoxid und einer wirksamen Menge eines Alkylaminotrialkoxysilans, wie z.B. γ -Aminopropyltrimethoxysilan.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0010] Die vorliegende Erfindung liefert ein Verfahren zur Modifizierung eines metallischen Substrats unter atmosphärischen Bedingungen, welches mit einem gehärteten Epoxidharz beschichtet ist, um darauf die anschließende Aufbringung einer doppelten Silicon-Ablagerungsablösebeschichtung zu ermöglichen, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

(a) dass man auf das mit gehärtetem Epoxidharz beschichtete metallische Substrat einen Epoxid-Silicon-Haftanstrich aufbringt, der bezogen auf das Gewicht (i) 80-85 % eines Epoxidharz-Anstrichs und (ii) 15-20 Gew.-% eines Silicon-Haftpromotors umfasst, welcher ein flüchtiges Kohlenwasserstofflösungsmittel, ein teilweise kondensiertes Organosilikat, einen solubilisierten metallischen Katalysator und ein Aminoalkyltrialkoxysilan umfasst, wobei das Aminoalkyltrialkoxysilan in dem Silicon-Haftbeförderer in einer Menge vorhanden ist die zumindest ausreichend ist, dem Epoxid-Silicon-Haftanstrich bei Aushärtung zumindest einen klebrigen Zustand zu verleihen, und einen Adhäsionsgrad, der ausreichend ist, ein anschließend aufgebrauchte Kondensationshärtungs-RTV-Zusammensetzung zufriedenstellend zu verankern, oder, wenn das Erzielen eines klebrigkeitsfreien Zustandes ermöglicht ist, für einen kohäsiven Versagenswert gemäß ASTM D-4541 zu sorgen.

[0011] Die vorliegende Erfindung stellt auch einen wie oben beschriebenen und in den vorliegenden Ansprüchen definierten Epoxy-Silicon-Haftanstrich zur Verfügung, welcher u.a. einen Epoxidharz-Anstrich sowie eine wirksame Menge eines Aminoalkyltrialkoxysilans, bezogen auf das Gewicht des Epoxidharzes, umfasst. Von der vorliegenden Erfindung wird auch das durch Behandlung nach dem obigen Verfahren erhaltene Substrat zur Verfügung gestellt.

GENAUE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0012] Der in der vorliegenden Erfindung benutzte Ausdruck „Kondensationshärtungs- RTV-Zusammensetzungen aus Silicon“ bedeutet flüssige Siliconmischungen, die oft als „zweiteilige“ Mischungen hergestellt werden. Der in der vorliegenden Erfindung benutzte Ausdruck „zweiteiliges Silicon-RTV“ bedeutet, dass sich manchmal als „Teil eins“ und „Teil zwei“

bezeichnete flüssige Siliconmischungen vom flüssigen Zustand in den elastomeren oder Gummizustand überführen lassen, wenn sie bei Raumtemperatur miteinander vereinigt werden.

[0013] In Teil eins wird allgemein ein Silanol-endständiges Polydiorganosiloxan wie z.B. ein Silanol-endständiges Polydimethylsiloxan zusammen mit einem Füllmittel wie Calciumcarbonat verwendet. In Teil zwei kann ein Härtungsmittel wie das Metallsalz einer Carboxylsäure verwendet werden. Während Zinnoxid, z.B. Dibutylzinnoxid, bevorzugt ist, erwiesen sich andere metallische Verbindungen, wie z.B. Salze von Blei, Zirkonium, Antimon und Mangan in Kombination mit Säureresten wie Acetat, Butyrat, Octoat als wirksam. Diese Verbindungen lassen sich mit einem teilweise kondensierten organischen Silicat, z.B. einem Alkylsilicat wie Ethylsilicat, einsetzen. Eine genauere Beschreibung findet sich im US-Patent 5,449,553 von Griffith, welches hiermit als Referenz eingeführt wird.

[0014] Zusätzlich zu den oben beschriebenen Inhaltsstoffen enthalten die jeweiligen Teile des zweiteiligen Silicon-RTV oft größere Mengen an organischen Lösungsmitteln wie Kohlenwasserstofflösungsmittel, beispielsweise Lackbenzin, um das Auftragen dieser anstrichähnlichen Stoffe zu erleichtern.

[0015] Der Epoxy-Silicon-Haftanstrich wird vorzugsweise hergestellt, indem SCM501 C, ein Siliconkleber von GE Silicones, Waterford, NY, mit einem geeigneten Epoxidharz-Anstrich, wie z.B. AMERLOCK 400 FD von American Co. of Brea, California, sorgfältig vermischt wird. Nach sorgfältigem Vermischen der unterschiedlichen Inhaltsstoffe kann die erhaltene Mischung mit einer Dicke von 4-10 mil, vorzugsweise 6-8 mil, z.B. durch Besprühen als zweite Schicht auf die Oberfläche eines epoxidbeschichteten Substrats aus Stahl aufgetragen werden. Eine wirksame Anhaftung der Silicon-Bindeschicht auf dem behandelten Epoxidsubstrat kann nach Verdampfen der flüchtigen Stoffe erzielt werden, solange die klebrige Beschaffenheit der Epoxy-Silicon-Haftschrift aufrechterhalten wird. Dadurch wird eine angemessene Arbeitszeit ermöglicht, beispielsweise bis zu 20 Stunden oder länger.

[0016] Während das bei Ausführung dieser Erfindung bevorzugte Aminoalkyltrialkoxysilan das γ -Aminopropyltrimethoxysilan ist, lassen sich auch andere Aminoalkyltrialkoxysilane einsetzen, wie z.B. $\text{NH}_2\text{RSi}(\text{OR}^1)_3$, in welchem R Methylen, Dimethylen oder ein C_{4-8} -Alkyl und R^1 ein C_{2-8} -Alkylharz in dem Epoxy-Silicon-Haftanstrich sind.

[0017] Damit für den Fachmann die vorliegende Erfindung besser ausführbar ist, werden die folgenden Beispiele zur Veranschaulichung und nicht zur Einschränkung dargeboten. Falls nicht anders angege-

ben sind alle Angaben der Teile Gewichtsteile.

Patentansprüche

BEISPIEL 1

[0018] Es wird ein Epoxy-Silicon-Haftanstrich hergestellt, indem ein AMERLOCK 400 FD-Epoxidharz-Anstrich von Ameron Co. of Brea, California und 15 Gew.-% eines Silicon-Haftpromotors sorgfältig miteinander vermischt werden. Der Silicon-Haftpromotor SCM501C ist ein Produkt von GE Silicones, Waterford, NY und besteht im Wesentlichen aus 62 Gew.-% Lackbenzin, 11,3 % teilweise kondensiertem Ethylsilicat, 3,8 % von in Lösung gebrachtem Dibutylzinnoxid und 22,5% γ -Aminopropyltrimethoxysilan. Der erhaltene Epoxy-Silicon-Haftanstrich wird auf eine 6 Zoll \times 6 Zoll große mit Epoxidharz beschichtete Testtafel aus Stahl gesprüht. Erhalten wird eine Testtafel aus Stahl mit einer doppelten Epoxy-Beschichtung und einer 6-8 mil starken zweiten Schicht. Die erhaltene angestrichene Tafel wird zu einem nach vier Stunden unter Umgebungsbedingungen in der Luft erhaltenen klebrigen Zustand aushärten gelassen.

[0019] Auf die doppelt beschichtete Stahltafel wird eine bindende RTV-Zusammensetzung aus Silicon, Silgan J-501 der Wacker Silicones Corporation aufgetragen. Nach drei Stunden bildet sich eine Beschichtung, welche an der doppelt epoxybeschichteten Stahltafel eine ausgezeichnete Haftung aufwies.

BEISPIEL 2

[0020] Gemäß Beispiel 1 wird ein Epoxy-Silicon-Haftanstrich hergestellt, welcher aus dem Epoxidharz-Anstrich AMERLOCK 400 FD und 15 Gew.-% des Silicon-Haftpromotors besteht. Die Anstrichmischung wird auf eine 6 Zoll \times 6 Zoll große Testplatte gesprüht, welche zuerst mit einem gehärteten Epoxidharz-Anstrich beschichtet wurde. Es wird eine Testplatte mit einer doppelten Epoxybeschichtung mit einer 6-8 mil starken zweiten Schicht erhalten.

[0021] In die Oberfläche der zweiten Anstrichschicht auf der Stahlplattenoberfläche werden Halterungen aus Stahl eingebettet. Nach einer Aushärungszeit von 4 Tagen wird an den Halterungen unter Einsatz einer hydraulischen Haftungstest-Ausrüstung gezogen. Die Haftungsmessungen werden nach ASTM D-4541 für tragbare Haftungstestgeräte erhalten, wobei eine HATE MARK 1V-Testausrüstung der KTA Company, Pittsburg, PA eingesetzt wurde. Es wurde gefunden, dass bei der gehärteten Haftungs-promotor-Mischung ein kohäsives Versagen bei 300-325 psi auftrat, wobei kohäsiv bedeutet, dass an Stelle einer Abtrennung von oberster Schicht und Bindeschicht eine Beschädigung in der obersten Wandschicht auftrat.

1. Verfahren zur Modifizierung eines metallischen Substrats unter atmosphärischen Bedingungen, welches mit einem gehärteten Epoxidharz beschichtet ist, um die anschließende Aufbringung einer doppelten Silicon-Ablagerungsablösebeschichtung darauf zu ermöglichen, wobei das Verfahren umfasst, dass man auf das mit gehärtetem Epoxidharz beschichtete metallische Substrat einen Epoxy-Silikon-Haftanstrich aufbringt, der bezogen auf das Gewicht (i) 80-85 % eines Epoxidharzanstrichstoffs und (ii) 15-20 Gew.-% eines Silicon-Haftbeförderers umfasst, welcher ein flüchtiges Kohlenwasserstofflösungsmittel, ein teilweise kondensiertes Organosilikat, einen solubilisierten metallischen Katalysator und ein Aminoalkyltrialkoxysilan umfasst, wobei das Aminoalkyltrialkoxysilan in dem Silicon-Haftbeförderer in einer Menge vorhanden ist, die zumindest ausreichend ist, dem Epoxy-Silikon-Haftanstrich bei Aushärtung zumindest einen klebrigen Zustand zu verleihen, und einen Adhäsionsgrad, der ausreichend ist, eine anschließend aufgebrachte Kondensationshärtungs-RTV-(raumtemperaturvulkanisierbare)-Zusammensetzung zufriedenstellend zu verankern, oder, wenn das Erzielen eines klebrigkeitsfreien Zustandes ermöglicht ist, für einen kohäsiven Versagenswert gemäß ASTM D-4541 zu sorgen.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin das Aminoalkyltrialkoxysilan γ -Aminopropyltrimethoxysilan ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin das Organosilikat ein Alkylsilikat ist.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1 zur Modifizierung eines Stahlsubstrats unter atmosphärischen Bedingungen, welches mit einem gehärteten Epoxidharz beschichtet ist, um die anschließende Aufbringung einer doppelten Silicon-Ablagerungsablösebeschichtung darauf zu ermöglichen, wobei die Silicon-Haftmischung Lösungbenzin, ein teilweise kondensiertes Ethylsilikat, ein solubilisiertes Dibutylzinnoxid und γ -Aminopropyltrimethoxysilan umfasst.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin der Epoxy-Silikon-Haftanstrich auf die Oberfläche des mit gehärtetem Epoxidharz beschichteten metallischen Substrats gesprüht wird.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin die Silicon-Ablagerungsablösebeschichtung eine Organo-Silikon-Kondensationshärtungs-RTV-Bindungsschicht umfasst.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, worin eine Kondensationshärtungs-Silikon-RTV-Zusammensetzung auf die Organo-Silikon-Kondensationshärtungs-RTV-Bindungsschicht aufgebracht wird, um

eine doppelte Silikon-Ablagerungsablösebeschichtung zu bilden.

8. Epoxy-Silikon-Haftanstrich, der bezogen auf das Gewicht (i) 80-85 % eines Epoxidharzanstrichstoffs und (ii) 15-20 % eines Silikon-Haftbeförderers umfasst, wobei der Haftbeförderer ein flüchtiges Kohlenwasserstofflösungsmittel, ein teilweise kondensiertes Organosilikat, einen solubilisierten metallischen Katalysator und ein Aminoalkyltrialkoxysilan umfasst, wobei das Aminoalkyltrialkoxysilan in dem Silikon-Haftbeförderer in einer Menge vorhanden ist, die zumindest ausreichend ist, dem Epoxy-Silikon-Haftanstrich bei Aushärtung zumindest einen klebrigen Zustand zu verleihen, und einen Adhäsionsgrad, der ausreichend ist, eine anschließend aufgebraute Kondensationshärtungs-raumtemperaturvulkanisierbare Zusammensetzung (RTV) zufriedenstellend zu verankern, oder, wenn das Erzielen eines klebrigkeitsfreien Zustandes ermöglicht ist, für einen kohäsiven Versagenswert gemäß ASTM D-4541 zu sorgen.

9. Epoxy-Silikon-Haftanstrich gemäß Anspruch 8, worin das Aminoalkyltrialkoxysilan γ -Aminopropyltrimethoxysilan ist.

10. Substrat mit einer doppelten Silikon-Ablagerungsablösebeschichtung, das erhalten ist durch Anwendung eines Epoxy-Silikon-Haftanstrichs, der direkt auf die Oberfläche eines antikorrosiv epoxybeschichteten metallischen Substrats aufgebracht wird, wobei der Epoxy-Silikon-Haftanstrich bezogen auf das Gewicht (i) 80-85 % eines Epoxidharzanstrichstoffs und (ii) 15-20 Gew.-% eines Silikon-Haftbeförderers umfasst, wobei der Haftbeförderer ein flüchtiges Kohlenwasserstofflösungsmittel, ein teilweise kondensiertes Organosilikat, einen solubilisierten metallischen Katalysator und ein Aminoalkyltrialkoxysilan umfasst, wobei das Aminoalkyltrialkoxysilan in dem Silikon-Haftbeförderer in einer Menge vorhanden ist, die zumindest ausreichend ist, dem Epoxy-Silikon-Haftanstrich bei Aushärtung zumindest einen klebrigen Zustand zu verleihen, und einen Adhäsionsgrad, der ausreichend ist, eine anschließend aufgebraute Kondensationshärtungs-raumtemperaturvulkanisierbare Zusammensetzung (RTV) zufriedenstellend zu verankern, oder, wenn das Erzielen eines klebrigkeitsfreien Zustandes ermöglicht ist, für einen kohäsiven Versagenswert gemäß ASTM D-4541 zu sorgen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen