



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Lystbådmaling med minimeret biocidindhold

Eva Wallström, EnPro ApS
Henrik T. Jespesen, CISMI/FiBaC
Kjeld Schaumburg, CISMI/FiBaC
Jesper Højenvang, Dansk Sejlunion

Miljøprojekt Nr. 1403 2012

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

1	FORORD	5
2	SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
3	SUMMARY AND CONCLUSIONS	12
4	MALING STRATEGI	17
4.1	KRAV TIL BUNDMALING (LYSTBÅDE)	17
4.2	VANDFORTYNDTBARE MALINGER	17
4.3	OPLØSNINGSMIDDELBASEREDE MALINGER	18
4.4	VALG AF BINDEMIDLER	18
4.5	VALG AF PIGMENTER	18
4.5.1	Pigment data	19
4.6	FREMSTILLING AF SOL-GELER	19
4.6.1	Geler med zinkpyrithion (ZnP)	20
5	FREMSTILLING AF FORSØGSMALING	22
5.1	VANDFORTYNDTBARE MALINGER	22
5.2	OPLØSNINGSMIDDELBASEREDE MALINGER	22
5.3	REFERENCEMALING	22
6	METODER OG Udstyr	24
6.1	TEST AF GELER	24
6.1.1	Mikroskopi	24
6.1.2	Udludning af zinkpyrithion fra gel	24
6.1.3	Dispergerbarhed i maling	24
6.2	LABORATORIETEST PÅ FORSØGSMALING	25
6.2.1	Vandoptagelse	25
6.2.2	Udludning af zinkpyrithion fra malingfilm.	26
6.2.3	Relativ poleringshastighed	26
6.2.4	Pendulhårdhed / Mekaniske egenskaber	27
6.2.5	"Atomic Force Microscopy (AFM)	27
6.2.6	Overmaling og vedhæftning	27
6.3	FELTUNDERSØGELSER	28
6.3.1	Indledende forsøg i Oman - 2009	28
6.3.2	Raft-test i Danmark 2009	29
6.3.3	Panel-test i Oman 2010	30
6.3.4	Raft-test i Danmark 2010	30
6.3.5	Bådtest i Danmark 2010	30
6.3.6	Panel-test i Oman 2011	32
7	KARAKTERISERING AF GELER	33
7.1	MIKROSKOPI AF ZNP-HOLDIGE GELER	33
7.2	UDLUDNING AF ZNP FRA FORSKELLIGE GELER.	34
7.2.1	Sammenfatning måling af gelegenskaber	37
8	LABORATORIETEST PÅ FORSØGSMALING	38
8.1	VANDOPTAGELSE	38
8.1.1	Vandfortyndbare malinger	38

8.1.2	<i>Oplosningsmiddelbaserede malinger</i>	39
8.1.3	<i>Sammenfatning af forsøg med vandoptagelse</i>	41
8.2	UDLUDNING AF ZNP FRA OPLØSNINGSMIDDELSBASEREDE MALINGER	42
8.2.1	<i>Maling med hydrofile geler</i>	42
8.2.2	<i>Maling med hydrofobe/hydrofile geler</i>	42
8.2.3	<i>Sammenfatning af udludningsforsøg</i>	44
8.3	RELATIV POLERINGSHASTIGHED	44
8.3.1	<i>Vandfortyndbare malinger</i>	44
8.3.2	<i>Oplosningsmiddelbaserede malinger</i>	45
8.3.3	<i>Sammenfatning poleringshastighed</i>	46
8.4	PENDULHÅRDHED / MEKANISKE EGENSKABER	46
8.4.1	<i>Vandfortyndbare systemer</i>	47
8.4.2	<i>Oplosningsmiddelbaserede systemer</i>	47
8.4.3	<i>Sammenfatning pendulhårdhed</i>	48
8.5	AFM MIKROSKOPI	49
8.6	OVERMALING OG VEDHÆFTNING	50
8.7	KONKLUSIONER BASERET PÅ LABORATORIETEST	51
9	FELTFORSØG	53
9.1	INDLEDENDE TEST I OMAN 2009	53
9.1.1	<i>Dannelse af bakteriefilm (på objektglas/ aminosilan prep. glas)</i>	53
9.1.2	<i>Makro-fouling på objektglas</i>	54
9.2	RAFT-TEST I DANMARK 2009	55
9.2.1	<i>Raft-test i Jyllinge havn</i>	55
9.2.2	<i>Raft-test i Svanemøllen havn 2009</i>	56
9.3	PANEL-TEST I OMAN 2010	57
9.3.1	<i>Resultater fra Oman 2010</i>	58
9.4	RAFT-TEST I DANMARK 2010	58
9.4.1	<i>Resultater fra Jyllinge havn</i>	59
9.4.2	<i>Raft-test i Horsens havn</i>	59
9.4.3	<i>Raft-test Svanemøllen havn</i>	59
9.5	BÅDTEST I DANMARK 2010	59
9.5.1	<i>Påføringssegenskaber</i>	59
9.5.2	<i>Begroningshæmning</i>	60
9.6	PANEL-TEST I OMAN 2011	60
9.6.1	<i>Resultater fra Oman 2011</i>	61
10	KONKLUSION	62
11	REFERENCER	63

Bilag A Raft-test i Danmark 2009

Bilag B Raft-test i Danmark 2010

Bilag C Bundmalingstest på lystbåde i 2010

Bilag D Paneltest i Oman 2011

1 Forord

I henhold til Bekendtgørelse 1257 af 15/12/2011 (§5) er det efter 1. januar 2015 ikke tilladt til fritidsbåde at anvende biocidholdig bundmaling, der frigiver stoffer, der opfylder betingelserne for klassificering for miljøpåvirkninger med risikosætningen »Kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet« (R 53).

Projektets formål er at udvikle alternativer til de traditionelle bundmalinger, der afgiver stoffer, der kan klassificeres med R53.

Projektet er delfinansieret af Miljøeffektiv Teknologi programmet 2009-2011, hvor der var afsat midler til substitution af kemikalier.

Projektet, blev igangsat i november 2008, og er gennemført som et samarbejdsprojekt mellem to små virksomheder, EnPro og CISMI/FiBaC., der i dette projekt fokuserer på udvikling af nye anvendelser af kendte materialer.

Projektet er udført af:

M.Sc. Materialefysik Eva Wallström (projektleder), Tekniker Birte Høgh Andersen og Laborant Annette Jensen, alle EnPro ApS
Professor Kjeld Schaumburg, Cand. Scient. Henrik T. Jespersen og Senior syntese kemiker Fadhil S. Kamounah, alle CISMI/FiBaC ApS,

Formulering, fremstilling og karakterisering af malinger er udført af EnPro ApS.

Fremstilling og karakterisering af silica-geler er udført af CISMI/FiBaC..

Projektet har været fulgt af en følgegruppe bestående af

Steen Karlsen (Danske Farve- og Limindustri)

Jesper Højenvang (Dansk Sejlunion og Foreningen af Lystbådehavne i Danmark)

Lise Samsøe-Petersen (Miljøstyrelsen), formand

I løbet af og ved projektets afslutning er der udført en række aktiviteter med henblik på informationsformidling nationalt og internationalt. Nogle af disse aktiviteter er delvist finansieret af projektet, andre er ikke.

I denne forbindelse er der afholdt en række foredrag, hvor enkelte forefindes som publikationer. Herunder kan nævnes:

- FATIPEC 2010, Genova, November 2010: Wallström, E., Jespersen, H.T., and Schaumburg, K. A new concept for anti-fouling paint for Yachts. Published in Progress of Organic Coatings, Special Issue FATIPEC 2011.
- FATIPEC foredraget er præsenteret for Dansk Lak- og Farveteknisk Forening (DLFF) i København 2. februar 2011 og i Kolding 3. februar 2011
- European Coatings Conference "Novel biocide technology V", Berlin, April, 12th – 13th 2011. Wallström. E, EnPro ApS, Jespersen, H.T.,

CISMI/FiBaC and Schaumburg, K., CISMI/FiBaC: Enhancing the biocidal effect in anti-fouling paint film using a low concentration of encapsulated biocide

Disse aktiviteter har betydet at der er knyttet en række kontakter til industrielle virksomheder, der arbejder indenfor området biocider til anti-fouling produkter og bundmaling.

2 Sammenfatning og konklusioner

Det er vist, at maling med silikatbaserede indkapslingsteknologier kan gives de ønskede anti-fouling egenskaber og øvrige brugsegenskaber for malingen – uden zinkoxid, kobberoxid og med et minimeret indhold af aktivstof/biocid – endda uden at de er økonomisk mere kostbare end de eksisterende kommercielle produkter. Herved er der gjort et stort skridt i retning af at opfylde de kommende/fremtidige miljøkrav.

Ved anvendelse af projektdeltagernes tilgængelige teknologier og erfaringer er der udviklet og afprøvet malinger, med minimeret indhold af stoffer, der opfylder betingelserne for klassificering for miljøpåvirkninger med risikosætningen »Kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet« (R53) alene eller i kombination med andre risikosætninger, der vedrører fare for vandmiljøet, til fritidsbåde. Ifølge bekendtgørelse 1257 af 15/12/2011 er det forbudt at importere, sælge og anvende biocidholdige bundmalinger der afgiver stoffer der kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet (R53) fra den 1. januar 2015. De to mest anvendte metaloxider, kobberoxid og zinkoxid, i anti-fouling produkter er R53 klassificeret. Endvidere er et antal aktivstoffer/biocider R53 klassificeret.

Det specifikke formål med projektet var at substituere zinkoxid og minimere mængden af aktivstof/biocid. Et biocid til anti-fouling er ifølge biociddirektivet et stof, der enten har en kemisk eller en biologisk virkning der forhindrer begroning.

Projektets udviklings- og afprøvningsarbejde har resulteret i forsøgsmalinger uden zinkoxid og kobberoxid, hvor frigivelsen af R53-stoffer er minimal. Det betyder, at det anvendte aktivstof er klassificeret med R53, men at mængden af aktivstof er meget lav, typisk 0,5-1 vægt-% i den våde maling. Derfor er der et potentiale for helt at udskifte det sidste R53-stof. Dette er muligt hvis et aktivstof eller en kombination af aktivstoffer kan indkapsles og give en tilsvarende anti-fouling effekt. Det bør også bemærkes at hvis mængden aktivstof, der er klassificeret med R53, er lav nok så kan det betyde at slutproduktet/anti-fouling malingen kan ende med en klassificering der ikke indebærer at der skal stå R53 eller miljøfarlig på etiketten (selvom malingen stadig frigiver ”R53-stoffer”). Dette betyder at arbejdet kan danne basis for produkter med en kvalitet og pris, der gør dem klar til produktion og markedsføring overfor det danske lystbådemarked.

Der er afprøvet vandfortyndbare malingstyper, baseret på harpiks/akryl og alkyd/ akryl. Endvidere er der afprøvet opløsningsmiddelbaserede forsøgsprodukter baseret på harpiks/akryl bindersystemer. Der er i begge tilfælde fokuseret på at minimere/undgå stoffer, der er miljøfareklassificerede grundet nedbrydelighed og/eller bioakkumulerbarhed (R53). Dette har medført, at også meget giftige stoffer (der er miljøfareklassificerede R50) er minimerede. Således er metaloxider, der er R53 klassificeret, undgået. Endvidere er det resterende aktivstof, der er kommercielt tilgængeligt biocid, indkapslet i en silica-gel med henblik på at få en effektiv anvendelse af aktivstoffet. Forskellige former for silica-gel, hvor gelens funktionalitet og biocidindhold er varieret, er afprøvet i et antal forsøgs malinger. Malingerne er varieret med henblik på at opnå de forskellige tekniske egenskaber, der kræves

for kommercielle bundmalinger til lystbåde. Det er i projektet vist at nogle af de vigtigste egenskaber er vandoptagelse, overfladestruktur, udludning af biocid og polering for styring af malingens anti-fouling effekt. Formålet har været at opnå en kontrolleret afgivelse af biocidet, der følger nedbrydningen af bundmalingens overfladelag og derved minimerer biocidforbruget – og frigivelsen af biocid i hele malingsfilmens levetid.

Silica-gel og indkapsling

Mulighederne for at designe silica-gel med forskellig funktionalitet er mange. Der er derfor også mange muligheder for at indkapsle aktivstoffer. I dette projekt er zinkpyrithion (ZnP) valgt til formålet, da dette stof allerede anvendes i bund-maling til lystbåde. Det er en stor fordel at anvende et kommercielt stof, hvor der er indleveret en dossier under biocid produkt direktivet (BPD), da dette giver mulighed for en lang kommerciel levetid på markedet. Principielt er der dog ikke noget til hinder for at andre aktivstoffer/biocider kunne have været valgt. Der er lavet et enkelt forsøg med et andet biocid (Econea), som ikke har været anvendt i Danmark, men hvor der er en dossier til BPD. Gelens egenskaber er varieret både med hensyn til hydrofile/hydrofobe egenskaber, og hvorvidt det er en våd gel eller en tør aerogel.

Karakterisering af silica-geler

Det er udført en begrænset karakterisering af de fremstillede geler. Den mest grundlæggende egenskab gelen skal have er at den skal kunne finfordeles i den forsøgsmaling der fremstilles. Dette er således en forudsætning for det fortsatte arbejde. Der er lavet mikroskopi på nogle silica-geler med indkapslet ZnP, der viser, at aktivstoffet er jævnt fordelt i gelen. Denne undersøgelse viste at det er muligt at fremstille geler med ZnP, hvor biocidet har en meget lav partikelstørrelse, hvis stoffet bliver dannet inde i silica-gelen. Der er endvidere undersøgt udludning af ZnP direkte fra silica-gelen. Karakterisering i øvrigt har været koncentreret om slutproduktet, det vil sige gelens indflydelse på den tørre malingfilms brugslevetid og anti-fouling effekt.

Silica-geler i vandfortyndbar anti-fouling maling

De vandfortyndbare forsøgsprodukter er baseret på et bindersystem med enten akryl og harpiks eller akryl og alkyd. Forsøgsprodukterne er uden zinkoxid og kobberoxid. Der er anvendt kommercielt tilgængelige pigmenter og fyldstoffer, der ikke er aktivstoffer eller klassificeret som R53-stoffer. I de vandfortyndbare forsøgsprodukter er pigmenterne zinksulfid og titandioxid afprøvet. Der er primært anvendt våde geler, hvilket betyder at gelen ikke er tørret efter fremstilling og inden brug i malingen. Den brugsklare maling er testet i en sæson. Laboratorietest viste en relativt stor vandoptagelse, hvor gelen fremmer vandoptaget. Poleringshastigheden blev målt via en screeningsmetode og justeret til at passe med den reference-maling, Mille Ultimate 2 fra Hempel, Dansk Sejlunion havde valgt. Til gengæld var de vandfortyndbare produkter som malingfilm relativt bløde sammenlignet med referencen. Udfra generel erfaring må det konstateres at et højt vandoptag og en blød film kan indvirke negativt på malingfilmens anti-fouling egenskaber.

Silica-geler i opløsningsmiddelbaseret anti-fouling maling

De opløsningsmiddelbaserede malinger er baseret på et bindersystem med akryl og harpiks. Forsøgsprodukterne er uden zinkoxid og kobberoxid. Som pigment er primært titandioxid brugt og sekundært jernoxid afprøvet. I den første sæson er våde geler anvendt i de opløsningsmiddelbaserede malinger. Herefter er der brugt tørre aerogeler, hvilket betyder at silica-gelerne er tørret

med superkritisk CO₂. I det omfang gelen indeholder biocid, er der anvendt ZnP anvendt i de fleste tilfælde. Silica-geler med hydrofile og/eller hydrofobe egenskaber er afprøvet. Forskellige forsøgsmalinger er karakteriseret med hensyn til vandoptagelse, polering, udludning af ZnP, hårdhed og overmalbarhed.

Det er vist, at de våde geler fremmer vandoptaget. Ved anvendelse af hydrofile aerogeler i en specifik malingsformulering kan vandoptagelsen øges ved at øge mængden gel. Ved anvendelse af en delvist hydrofob gel kan en lav koncentration af gel give en væsentligt højere vandoptagelse, end hvis mængden af gel øges. Malingsfilmens vandoptagelse har betydning for udludningshastighed og polering. Endvidere er bindersammensætningen og valget af pigment parametre, der spiller ind på vandoptagelse og dermed også på udludning respektive polering. Det vil derfor være nødvendigt at optimere vandoptagelsen og udludningen af biocid for den pågældende formulering for at opnå den ønskede anti-fouling effekt. Poleringshastigheden er forsøgt indstillet svarende til den kommercielle reference, der er brugt.

Der er målt udludning af ZnP fra malingsfilm i laboratoriet. Det er i denne sammenhæng vist at udludningen hænger sammen med vandoptagelsen, men det er ikke den eneste parameter, der har indflydelse. Ved at nedsænke en malingsfilm i vand og studere overfladestrukturen ved hjælp af Atomic Force Microscopy (AFM) er det vist, at overflade-strukturen i nano-skala bliver mere ru over en periode på 72 timer. Dette, mener vi, skyldes at gelen kvælder grundet vandoptagelse i overfladelaget. Denne egenskab kan betyde, at biocidet kan opløses allerede inde i malingoverfladen, det vil sige inden aktivstoffet er eksponeret for vand i det yderste overfladelag. Dette har betydning for at ZnP giver den ønskede biocid effekt primært i malingens overfladelag og ikke efter at stoffet har forladt malingsoverfladen samtidig som at der opnås en lineær afgivelse af ZNP i løbet af sæsonen.

Opløsningsmiddelbaserede malinger kan formuleres sådan at de får en relativt hård malingsfilm svarende til et kommercielt produkt. I anden sæson var der behov for at vurdere forsøgsmalinger efter at de var malede ovenpå en primer. Der er udført forsøg med overmaling af tre forskellige primere. I det ene tilfælde viste det sig at Yacht primer fra Hempel, genopløses ved overmaling, hvor forsøgs-malingen og primeren dannede et blandingslag. Dette fik indflydelse på blandt andet malings-filmens hårdhed, der blev lavere. En anden betydning er at hvis der opstår et blandingslag vil anti-fouling effekten kunne blive reduceret, da mængden af biocid, der er tilgængelig i malingslaget, også reduceres. Således kan begge disse egenskaber i den her beskrevne sammenhæng have en negativ virkning på anti-fouling egenskaberne for maling med minimeret biocidindhold. Dette betyder, at enten skal der vælges en anden primer eller også skal forsøgsmalingens egenskaber justeres.

Anti-fouling egenskaber

Anti-begroningseffekten er primært undersøgt på rafts. Det første forsøg er udført, som en screening i Oman. Her er et begrænset antal vandfortyndbare malinger undersøgt med hensyn til bakteriebegroning (mikro-fouling) og anden form for begroning (makro-fouling). Forsøget er udført som et studenter projekt i samarbejde med RUC over 2 måneder. Denne indledende screening viste, at gelerne ser ud til at have en virkning imod rurer men ikke imod alger.

Den første raft-sæson i Danmark (2009) er primært udført i Jyllinge havn. Det viste sig, at et af de vandfortyndbare produkter med indkapslet ZnP klarede sig godt i starten af sæsonen - men desværre ikke i hele perioden. Dette tilskriver vi, at ZnP udløses for hurtigt, hvilket skyldes malingsfilmens relativt høje vandoptagelse. Til gengæld viste det sig at en tilsvarende opløsningsmiddelbaseret maling med en væsentligt højere koncentration af ZnP udviste anti-fouling egenskaber svarende til den kommercielle reference. I et parallelforsøg i Svanemøllen fandt vi endvidere at aktivstoffet i lav koncentration gav en større anti-fouling effekt, når aktivstoffet er indkapslet sammenlignet med når det er udenfor gelen i den samme malingsformulering. På baggrund af resultaterne i 2009 blev det besluttet at koncentrere det videre arbejde om de opløsningsmiddelbaserede malinger i den kommende sæson grundet begrænsede ressourcer.

Vinteren 2010 blev der igen udført et screeningsforsøg på 2,5 måned i Oman. Resultaterne fra denne screening forelå kun delvist da sæsonen i Danmark 2010 skulle planlægges. Slutresultatet var lovende, men viste at forsøgs malingerne ikke havde en helt optimal filmoverflade, da nogle grønalger og hydrozoa kunne sætte sig fast i filmen.

I den anden sommer-sæson i Danmark blev der brugt en kombination af raft og både i 3 havne. Grundet overmalingsforsøg og tidligere erfaring blev der satset på forsøgsmaling med højere binderindhold, der kunne hæfte på den valgte Yacht primer. Der var dog ikke tid til at undersøge malingsoverfladens mekaniske egenskaber, inden forsøgsmalingerne til både og raft blev produceret. Forsøgshavnene var Jyllinge havn, Horsens havn og Svanemøllen havn. Bådene blev malet med Yacht primer for at sikre at de anti-fouling effekter, der kunne ses, stammede fra malingen og ikke fra underliggende lag. Der blev brugt to forsøgs produkter på de 5 både, hvor der blev malet 2 felter med forsøgsprodukt og 1 felt med referenceproduktet på hver side af båden. Der blev dog ikke taget højde for at der opstår et blandingslag, hvor man må formode at anti-fouling effekten bliver reduceret. Med andre ord der var formentlig kun 1 aktivt lag, der havde den effekt der var tiltænkt malings overflade, hvilket ikke kan forventes at være tilstrækkeligt når anti-fouling malingen har et minimeret indhold af biocid.

Der var derfor varierende resultater af bådtestene. Sammenlignet med den kommercielle referencemaling klarede begge testmalingerne sig dårligere samlet set over tid. Der var således mere begroning på alternativerne gennemsnitligt end på den kommercielle reference. Ved 1. inspektionsrunde i august/september var forskellen mindre, men ved 2. inspektion i forbindelse med bådoptagningen i oktober/november, var forskellen mere markant. Båden i Svanemøllen havn har klaret sig bedre end gennemsnittet. Nogle mulige årsager er, at der ikke er helt så aggressiv begroning som i de andre havne, at båden ikke har sejlet særlig meget og at der blev lagt godt på i andet lag.

Raft forsøgene i de tre havne viser et resultat svarende til bådtestene, men hvor de afgørende faktorer måske mere er et spørgsmål om at malingen rent faktisk er for blød til at fungere optimalt i aggressive farvande. Denne vurdering er baseret på at hårdhedsværdien for forsøgsmalingfilmen er ca. det halve af hårdhedsværdien for reference-malingfilmen (Mille Ultimate 2). De afprøvede testmalinger som 2. generations er derfor utilstrækkelige.

På baggrund af resultaterne i 2010 er der udført endnu en screening i Oman i 2011 på 3. generations testmaling, hvor der på baggrund af undersøgelser i

2010 med ommaling og hårdhed er rettet på bindersystemet, og hvor der er anvendt andre pigmenter. Endvidere er vandoptagelsen og udludningen forsøgt optimeret. I dette malingforsøg er det vist at der er opnået en ganske flot anti-fouling effekt efter ca. 3 måneder med indkapslet ZnP i silica-gel og jernoxid som pigment.

Konklusion

Baseret på projektresultaterne kan det konkluderes at aktivstoffer kan indkapsles i silica aerogel med positive anti-fouling effekter. Det er også vist, at man kan reducere indholdet af biocid sammenlignet med kommercielle produkter, hvor der fortsat er en tilsvarende anti-fouling effekt. Der forligger en lang række muligheder for at justere malingens egenskaber til at være kommercielt hensigtsmæssige. Nogle af disse muligheder er knyttet til valget af silica-gel, aktivstof/biocid, samt mængde og koncentration af de øvrige malingskomponenter.

Det bør understreges, at de omtalte anti-fouling effekter er opnået uden anvendelse af zinkoxid eller kobberoxid. Dette betyder at ikke alene er der et miljømæssigt interessant alternativ, men der er også et økonomisk incitament da begge metaloxider er relativt dyre.

Konklusionen er derfor, at maling med silikatbaserede indkapslingsteknologier kan gives de ønskede anti-fouling egenskaber og øvrige brugsegenskaber for malingen – uden zinkoxid, kobberoxid og med et minimeret indhold af aktivstof/biocid – endda uden at de er økonomisk mere kostbare end de eksisterende kommercielle produkter. Herved er der gjort et stort skridt i retning af at opfylde de kommende/fremtidige miljøkrav.

Der er derfor god grund til at videreføre udviklingen og opskalere til et kommercielt (prototype) niveau, da teknologien både er miljømæssigt og økonomisk attraktiv - specielt set i lyset af bekendtgørelse 1257 af 15/12/2011, der træder i kraft per 1. januar 2015, og som tidligere har været udsat grundet at der ikke fandtes/indfandt kommercielt tilgængelige produkter, der kan leve op til denne bekendtgørelse pt.

3 Summary and conclusions

It has been shown that anti-fouling paint with silicate based encapsulation technologies can give anti-fouling effects and other technical properties wanted for the use of the paint – without using zinc oxide, cuprous oxide and with a minimised amount of the active compound/biocide – even without making them more expensive than existing commercial products. This is a large step towards the coming/future environmental demands.

Using the technologies and experiences available to the cooperation partners a concept for developing and testing paints, containing minimized content of compounds that are classified with regard to environmental aspects with the risk sentence "May cause long-term adverse effects in the aquatic environment" (R53) " alone or in combination with other risk sentences that are dangerous to the aquatic environment, for yachts. According to notification 1257 of 15/12/2011 it is forbidden to import, sell or use anti-fouling products that can leach compounds that are able to cause long-term adverse effects in the aquatic environment (R53) from January 1st 2012. The two most used metal oxides, cuprous oxide and zinc oxide, in anti-fouling products are classified as R53. Furthermore, there are a number of active compounds/biocides that are classified as R53.

The specific aim with this project was to substitute zinc oxide and to minimize the amount of active compounds/biocide. An anti-fouling biocide is according to the biocidal directive a compound that has a chemical or biological effect that prevents fouling. The performed development and testing work within the project has resulted in experimental paints without cuprous oxide and zinc oxide, where the release of R53 compounds is minimized. This means that an active compound classified with R53 is used but the concentration is low, typically 0,5-1 weight-% in the wet paint. There is thus a potential for substitution of the last R53 compound. This is possible if an active compound or a combination of active compounds, without the R53 classification, can be encapsulated and give a similar anti-fouling effect. It should be noted that if the amount of an active compound classified with R53 is low enough, it may mean that the end product/anti-fouling paint can end up with a classification that does not include R53 or environmentally hazardous on the label (even if the paint still is leaching "R53-compounds"). This means that the work done can form the basis for products with a quality and price that makes them ready for production and marketing towards the Danish yacht market.

Water-borne experimental paints based on rosin/acrylic and alkyd/acrylic binder systems as well as solvent-based experimental paints based on a rosin/acrylic binder system have been tested. In all cases we have focused on minimizing/avoiding compounds that are classified environmentally hazardous due to their degradation profile and/or bio-accumulation (R53). This also means that poisonous compounds (classified R50) also are minimized. The consequence is, that metal oxides with the R53 classification is not used. Furthermore the active compound used is a commercial biocide encapsulated in a silica-gel, with the aim to use the biocide as effectively as possible. Different forms of silica-gel have been tested, where the functionality and the biocide content have been varied, in different test paints. The

experimental paints have been varied to obtain different technical properties that are demanded of commercial anti-fouling paints for yachts. It has been shown during the project that some of the most important paint film properties are water absorption, surface structure, biocide leaching and polishing rate to be able to control the anti-fouling effect of the paint film. The aim has been to control leaching of the biocide, that follows the degradation of the surface layer of the paint film and thus minimize the biocide amount – and the release of the biocide during the paint films whole life span.

Silica-gels and encapsulation

The possibilities to design silica-gels with different functionalities are numerous. The consequence is that there are many possibilities to encapsulate active compounds. In this project zinc pyrithione (ZnP) was chosen as the compound already is commercially used in anti-fouling products for yachts. It is very advantageous to use a commercial compound, where there is a dossier under the biocidal product directive (BPD), as this opens up for a long commercial life span on the market. Basically any other active compound/biocide could have been chosen. There has been made one test with another biocide (Econea), which has not yet been used commercially in Denmark, but where there is a dossier for the BPD. The gel properties have been varied both with regard to hydrophilic/hydrophobic properties as well as if the gel is wet or dry (aerogel).

Characterisation of silica-gels

The prepared gels are characterized to some extent. The most important property is the dispersability of the gel in an experimental paint. This is a basic demand to be able to use a prepared gel for further investigation. A few silica-gels with encapsulated ZnP have been investigated with microscopy, which shows that the biocide is distributed homogeneously in the gel. This investigation also showed that it is possible to prepare gels with encapsulated ZnP, where the biocide is formed within the gel particles, with a low homogeneous particle size. The leaching of ZnP from the gel has also been investigated. Apart from these parameters, the characterization of the gels have mainly been concentrated to the effects on the end product, i.e. the gel effect on the dry paint film with regard to the use and the anti-fouling effect.

Silica-gels in water-borne anti-fouling paints

The water-borne experimental products are based on a binder system with acrylic and rosin or acrylic and alkyde. The experimental products are without zinc oxide and cuprous oxide. Commercial pigments and fillers, which are not active compounds or classified as “R-53 compounds”, are used. The pigments tested in water-borne experimental paints are zinc sulphide and titanium dioxide. Wet gels are primarily used, which means that they are not dried after preparation and before use in the paint. The prepared water-borne paints are tested for one season. Laboratory tests of the paint film have shown a relative large water absorption, where the gel is promoting the water absorption. The polishing rate has been measured using a screening method and adjusted to fit with the reference paint, Mille Ultimate 2 from Hempel, chosen by the Danish Sailing Association. The water-borne paints as film, where relatively soft compared to the reference paint. Based on earlier experience it can be concluded that a high water absorption and a soft film may have a negative influence on the anti-fouling properties of the paint film.

Silica-gels in solvent-based anti-fouling paints

The solvent-based experimental paints are based on a binder system on acrylic and rosin. The test products are without zinc oxide and cuprous oxide. Primarily have titaniumdioxide and secondarily iron oxide been tested as pigments. In the first season wet gels are used in the solvent-based paints. In the rest of the project dry aero-gels are used, which means that the gels were dried with supercritical CO₂. The encapsulated biocide used has in most cases been ZnP. Silica-gels with hydrophilic and hydrophobic properties have been prepared and tested. Different experimental paint films have been characterized with regard to water absorption, polishing, leaching of ZnP, hardness and as coating on a primer or on it self.

It has been shown that wet gels promote water absorption. Using a hydrophilic gel in a specific paint formulation shows that the water absorption increases with the amount of gel. Using a slightly hydrophobic gel in an experimental paint shows that the water absorption can be increased at a low gel concentration, where the water absorption decreases when increasing the gel amount. The water absorption of a paint film has influence on leaching and polishing. It is thus necessary to optimize the water absorption and leaching of biocide in a specific formulation to optimize the anti-fouling effect. The aim has been to get a polishing rate similar to the commercial reference.

Leaching of ZnP from paint film has been measured in the laboratory. It has been shown that there is a correlation between leaching of biocide and the water absorption, but it is not the only parameter. Wetting a paint film in water for 72 hours and studying the surface structure with Atomic Force Microscopy (AFM) has shown that the surface structure becomes rougher in a nano-scale. We think that this effect is due to swelling of the gel in the surface layer. This property may mean, that the biocide is solubilized in the surface layer, i.e. before the active compound is exposed to water in the outer surface layer. It is of importance with regard to achieve the wished biocidal effect from ZnP in the surface paint film layer, and not after the compound has left the paint surface. At the same time it is possible to obtain a linear leaching of ZnP within the Yacht/summer season.

The solvent-based experimental paints can be formulated with a relatively hard surface similar to the commercial reference product. In the next season there was a need for evaluating test paint film on a primer. Tests with three different Hempel primers were made. One of the primers, the Yacht Primer, was resolubilized when painted, where the test paint made a mixed layer with the primer. This behavior influenced on among other things on the film hardness, ie. the paint film became softer. The effect can also have an influence on the anti-fouling properties as a mixture layer will mean a reduced amount of biocide in this layer. Thus both properties described in this connection can have a negative influence on the anti-fouling properties for solvent-based experimental paints with minimized biocide content. This means that either should a different type of primer be used or the technical properties of the test paint be adjusted

Anti-fouling properties

The anti-fouling effects are primarily investigated on rafts. The first test was made as a screening in Oman. A restricted number of water-borne experimental paints as well as the commercial reference were investigated with regard to bacteria (micro-fouling) and other forms of fouling (macro-fouling). The investigation was a student project in cooperation with RUC over 2

months. This first screening showed that the gels seem to have an influence against barnacles but not against algae.

The first raft season in Denmark (2009) was primarily performed in Jyllinge harbor. The results showed that the water-borne experimental paints with encapsulated ZnP showed a clear anti-fouling effect in the start of the season – but not for the whole period. One explanation can be that ZnP leaches out too quickly due to the high water absorption of the paint film. On the other hand the investigation showed that a solvent-based experimental paint with a higher amount of ZnP had similar anti-fouling properties as the commercial reference.

A parallel investigation in Svanemøllen harbor has shown that when a low concentration of the active compound was used it gave a stronger anti-fouling effect when it was encapsulated compared to when it was outside the gel in the same paint formulation. With the background based on results from 2009 it was decided that the rest of the project work should be concentrated on solvent-based paints due to limited resources.

During the winter 2010 a new screening test in Oman was set up for 2,5 months. The results from this screening were only partly available when the season 2010 in Denmark was planned. The end result was promising, but the surface of the paint film was not optimal as some green algae and hydrozoa could adhere to the paint film.

In the second summer season in Denmark a combination of raft-tests and yachts was performed in three harbors. Due to earlier experiences including coating on the primer the new experimental paints had a higher content of binder, which improved adhesion on the chosen Yacht Primer. There was though no time to investigate the mechanical properties of the paint film before the test paints had to be prepared for Yachts and rafts. The harbors involved were Jyllinge, Horsens and Svanemøllen harbor. The boat hull (under the waterline) was painted with Yacht Primer to make sure that the anti-fouling effects seen would be due to the experimental paint or reference and not from the old coating. Two experimental paints have been used on 5 yachts, where there was painted 2 test fields with the experimental paints and one test field with the reference paint on each side of the yacht hull. The effect of the mixing layer between the Yacht Primer and the test paint was though not taken into account, which may mean that the anti-fouling effect may have been reduced. This means that there is only one layer of experimental paint with the correct amount of active compound, which can not be expected to be enough when the anti-fouling experimental paint has a minimized amount of biocide.

The results from the yacht tests were varying. The commercial reference paint performed better over time than both the test products, where the growth was more pronounced. At 1st inspection in August / September the difference was less, but at 2nd inspection in connection with taking the yachts up for the winter period the difference was more visible. The boat in Svanemøllen harbor gave a result better than medium. Some possible reasons are, the fouling is not so aggressive in Svanemøllen harbor compared to the other harbors, the yacht has not been sailing so much during the season and the second layer was applied generously.

The raft tests in the three harbors shows similar results compared with the yacht test, but in these cases it was maybe more a question about the lacking

hardness of the experimental paints to function in an optimal manner in aggressive fouling areas. This evaluation is based on hardness values for the test paint films is approximately half of the hardness values for the reference paint film (Mille Ultimate 2). The 2nd generation test paints are thus not performing adequately.

Due to this draw-back, one more screening was made in Oman 2011 on 3rd generation paint, where the binder system was adjusted once more based on the experience with coating the Yacht Primer and the paint film hardness, and where other pigments were used. Furthermore, the water absorption as well as the leaching of ZnP, were adjusted to try to find an optimum. This anti-fouling experimental paint test, has shown a good anti-fouling effect after approximately 3 months, for ZnP encapsulated in silica-gel and iron oxide as pigment.

Conclusion

Based on the project results it can be concluded that active compounds can be encapsulated in silica aerogels with success and when implemented in an experimental paint positive anti-fouling effects can be achieved. It has also been shown that it is possible to reduce the content of biocide compared to commercial products, where the anti-fouling effect is maintained. There are also a number of possibilities to adjust the technical properties of the paint to become more suitable for the commercial market. Some of these possibilities are connected to the choice of silica-gel, active compound/biocide and amount as well as the concentration of the other paint components.

It should be emphasized, that the discussed anti-fouling effects are achieved without using zinc oxide or cuprous oxide. This means that there is not only an environmentally interesting alternative, but also an economical stimulus as both metal oxides are relatively expensive.

The conclusion is thus that anti-fouling paint with silicate based encapsulation technologies can give anti-fouling effects and other technical properties wanted for the use of the paint – without using zinc oxide, cuprous oxide and with a minimised amount of the active compound/biocide – even without making them more expensive than existing commercial products. This is a large step towards the coming/future environmental demands.

There is thus a good reason to continue this development and up-scale to a commercial (prototype) level, as the technology is attractive both with regard to the environmental issues as well as economy – especially in the perspective of notification No. 1257 of 15/12/2011, which is supposed to be effective January 1st 2015, earlier have been postponed, due to the fact that there were/are no commercially available products that lives up to this notification at the moment.

4 Maling strategi

Der er et generelt ønske om at nedbringe anvendelsen af opløsningsmidler og dermed også af opløsningsmiddelbaserede produkter. Det har imidlertid vist sig vanskeligt at gennemføre indenfor nogle områder især er bundmaling til lystbåde sådant et område. Der stilles store krav til at malingen skal kunne påføres under ugunstige vejrsmæssige forhold og båden skal helst kunne sættes i vandet i løbet af meget kort tid efter påføring af malingen. Der er normalt ingen problemer med at få en opløsningsmiddelbaseret maling til at tørre indenfor 1 døgn ved 20°C. Dette gælder også kravet om en "Touch dry" (fingertør= føles tør ved berøring med en finger) tid på ca. 1 time. Vandfortyndbare malinger kan ikke umiddelbart leve op til disse krav.

En vandfortyndbar maling tørrer langsomt ved lave temperaturer og/eller i høj luftfugtighed. Desuden optager den vandfortyndbare malingfilm mere vand end den tilsvarende opløsningsmiddelbaserede malingfilm i brugsfasen.. Dette kan medføre blæredannelse hvis malingfilmen ikke er gennemtør ved nedsenkning i vand.

I dette projekt har vi på trods af de kendte problemer undersøgt mulighederne for at udvikle en vandfortyndbar prototype. Derudover har vi arbejdet med udvikling af en opløsningsmiddelbaseret prototyper og det er dem vi har nået længst med udviklingsmæssigt.

4.1 Krav til bundmaling (lystbåde)

Som udgangspunkt har vi formuleret en række krav til bundmaling (lystbåde) som kan sammenfattes i følgende punkter:

- Produktet skal som udgangspunkt kun indeholde råvarer, der må anvendes i forhold til gældende lovgivning.
- Det våde produkt skal være lagerstabil (minimum 1 år).
- Malingslaget skal virke begroingshæmmende i minimum 1 sæson svarende til nuværende kommercielle produkter.
- Produktet skal kunne påføres med rulle.
- Tørretid ved 20°C bør ikke være over 1 døgn før næste lag kan påføres.
- "Touch dry", det vil sige føles tør ved berøring med en finger, ca. 1 time. Malingens tørretid før søsætning bør være maksimum 1 døgn efter påføring
- Systemet skal være kompatibelt med de mest almindelige primere og polerende overflader.

4.2 Vandfortyndbare malinger

En vandfortyndbar maling indeholder en lang række råvarer. Følgende typer af komponenter indgår i de fremstillede forsøgsmalinger:

- Vand
- Pigment
- Fyldstoffer

- Dispergeringshjælpemidler
- Amin (pH-regulering)
- Vandfortyndbare bindemidler, alkyd/akryl eller harpiks /akryl
- Opløsningsmiddel (funktion: påføring og filmdannelse)
- Additiver som skumdæmper, fortykker, konserveringsmiddel, anti-begroningsmidler (aktivstoffer) etc.

4.3 Opløsningsmiddelbaserede malinger

Opløsningsmiddelbaserede malinger indeholder tilsvarende komponenter. Antallet råvarer er dog knap så omfattende. Følgende typer af komponenter indgår i de fremstillede forsøgsmalinger:

- Opløsningsmiddel
- Dispergeringshjælpemiddel
- Pigment
- Fyldstoffer
- Bindemidler, harpiks/akryl
- Evt. additiver, f.eks. fortykker og anti-begroningsmidler (aktivstoffer)

4.4 Valg af bindemidler

Der er i princippet mange bindemidler til rådighed, men malingernes egenskaber begrænser valgmulighederne. Til lystbåde, der sejler i relativt lille omfang skal malingen være polerende. Det betyder at enten skal der bruges en opløselig binder eller en binder der bliver nedbrudt på grund af klimatologiske og mekaniske forhold under vandoverfladen over tid.

Det oplagte valg er en harpiks (rosin) eller en alkyd (oxidativt tørrende bindemiddel) i kombination med et bindemiddel der forbedrer de mekaniske egenskaber og sikrer filmdannelse. Alkyden kan som sådan fungere alene, men tørretiden er lang. Der skal gå 2 ca. døgn inden man kan nedsænke den tørre malingfilm i vand hvis blæredannelse skal undgås. Derfor er et alternativ valgt med en kombination af harpiks med akryl.

4.5 Valg af pigmenter

Det er umiddelbart fordelagtigt at bruge zinkoxid, men det har den ulempe at stoffet skal mærkes med risikosætningen "Kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet" (R53). Zinkoxiden bidrager signifikant til malingens polering og virker endvidere hæmmende på dannelsen af bio-film.

Det optimale alternativ til zinkoxid må derfor være et pigment der enten er bakteriostatisk (bakterier kan ikke leve på materialet, da det ikke virker som et substrat) og/eller bidrager til malingfilmens polering

Vores første valg var Zinksulfid, der er meget lidt opløseligt. Den valgte kvalitet Zinksulfid er FDA godkendt, hvilket betyder at pigmentet må anvendes i forbindelse med fødevarer.

Et af det mest brugte pigmenter er titandioxid. Pigmentet findes i flere krystalformer og med forskellige overfladebehandlinger og bruges til mange forskellige formål.

Traditionelt anvendes også jernoxyd, der eksisterer i flere kulører (sort, rød og gul) i bundmaling. Dette pigment er derfor oplagt til forsøg med at fremstille kulørte bundmalinger.

Disse tre pigment typer har indgået i undersøgelserne i kombination med forskellige fyldstoffer, hvor talkum og bariumsulfat primært er anvendt.

Dispergeringshjælpemidler er valgt ud fra pigment og fyldstofvalget. I nogle tilfælde er brugt kombinationer af flere for at få et mere effektivt/bedre dispergeringsresultat. Klassificeringen af det stof der primært er brugt i denne undersøgelse er lokalirriterende (X). Mængden der bruges er dog normalt relativt lav < 2vægt-% i den våde maling.

4.5.1 Pigment data

En række relevante data er samlet i tabel 4.1 for de pigmenter der er anvendt i denne undersøgelse.

Da der findes flere krystalformer af zinksulfid med varierende egenskaber er det i projektgruppen besluttet at bede råvareleverandøren om data for materialet.

Tabel 4.1 Udvalgte data baseret på datablade for pigmenter anvendt i projektet.

Navn	Består hovedsagelig af	CAS-nummer	Type	Kulør	Massefylde	Gammel Klassificering	Opløselighed i vand
Zinkhvidt	ZnO	1314-13-2	uorganisk	hvid	5,6	N;R50/53	0,0016g/l
Zinksulfid	ZnS	1314-98-3	uorganisk	hvid	4	ZnS er Ikke klassificeret, men (Zn har R50/53	0,00065g/l
Titandioxid	TiO ₂ (82 til 98%)	1317-80-2 og 1317-70-0	uorganisk	hvid	3,7-4,2	Ikke relevant*	I stort set uopløselig
Jernoxid	Fe ₂ O ₃ og Fe ₃ O ₄	1317-61-9 (sort)	uorganisk	rød / sort	4,6-5	Ikke relevant *	Uopløselig i koldt vand
Ultramarine blå (Lazurite)	Na ₂ OSAl ₂ O ₃ SiO ₂	57455-37-5	uorganisk	blå	2,35	Ikke relevant*	Uopløselig

*Ikke relevant = Pigmentet har ingen fare symbol eller risiko-sætning ifølge sikkerhedsdatabladet.

4.6 Fremstilling af sol-geler

Geler indeholdende silikatnetværk er anvendt. Silikater har været anvendt i maling i mange år. For eksempel som fortykkere, matteringsmidler etc. Det anvendte materiale er porøst og kan indeholde forskellige aktivstoffer. Disse materialer har i vores tidligere arbejde vist sig at kunne indfri mange af de krav der stilles til stabilitet og kompatibilitet i malinger. Endvidere findes hydrolyseproduktet af gelen kiseltsyre og silikater i store mængder i det akvatiske miljø.

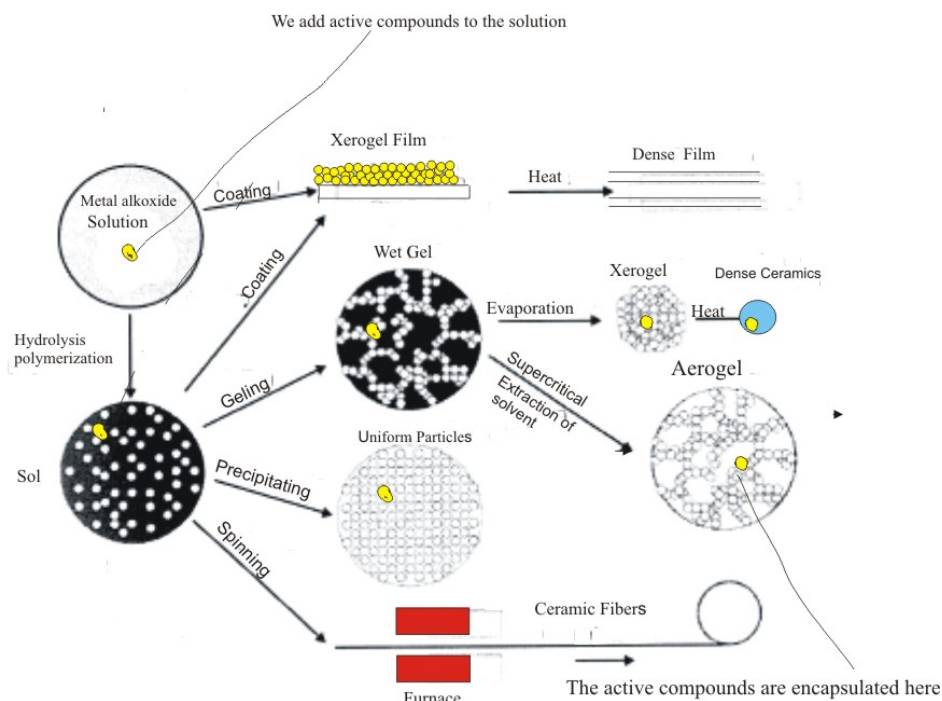
Som komponent i en maling kræves det at gelerne er i en form så de kan fordeles i opløsningsmiddelbaserede respektive vandfortyndbare malinger som et sædvanligt pigment/fyldstof. De skal let kunne formales til den optimale

kornstørrelse. De må gerne bidrage til malingens konsistens/viskositet (reologiske egenskaber).

De anvendte geler kan fremstilles med indlejrede aktivstoffer. Formålet med indkapslingen er at kunne styre frigivelsen af aktivstof fra den færdige malingfilm. Frigivelsen af aktivstof følger malingfilmens nedbrydning. Gelerne skal derudover kunne dannes under betingelser der sikrer fuld aktivitet af de aktivstoffer som det er valgt at indføre i malingen gennem gelen.

Principperne for fremstilling af silikat sol-geler kan ses i figur 4.1, hvor forskellige slutprodukter kan ses. Sol-gel nanoteknologien (4,5) er meget fleksibel og slutproduktet kan fremstilles både som porøst såvel som en glas.

Her arbejdes der med aerogel med indkapslet aktivstof. Tomme geler har et overfladeareal på ca. 1000 m²/g (6,7) og en pore størrelse på 2-10 nm. . Gelerne er her at betragte som en form for fyldstof der tilsættes i en lille mængde. Erfaringsmæssig har vi fundet at gelerne bidrager til at en maling får en øget poleringhastighed.



Figur 4.1, Sol-gel teknologi med nogle mulige slutprodukter(3)

Der er primært fremstillet våde geler til de vandfortyndbare malinger. Til de opløsningsmiddelbaserede malinger har vi valgt at anvende både våde geler så vel som aerogeler tørret med superkritisk CO₂.

For at isolere effekter stammende fra de nanoporøse geler indgår der i forsøgene også tomme aerogeler som reference. Til forsøgene er der fremstillet geler med aktivstoffet zinkpyrithion, idet dette aktivstof indgår i referencemalingen Mille Ultimate 2.

4.6.1 Geler med zinkpyrithion (ZnP)

Zinkpyrithion (ZnP) er begrænset opløselig i vand og nedbrydes til en-ringede nedbrydningsprodukter, der er mindre letnedbrydelige forbindelser, herunder omadin, sulfonsyre og pyridin sulfonsyre ved påvirkning af havvand (8). Når

de rene ZnP partikler indgår i en malingfilm foreligger der mulighed for at partiklerne kun opløses i mindre grad når de er en del af malingfilmen, og resterende mængde forlader bådens skrov på grund af den polering som foregår i malingfilmens overfladelag og derfor først opløses og nedbrydes i havet. Vores teori er at når materialet er indkapslet vil nedbrydningen starte allerede medens gelpartiklerne sidder i overfladelaget, hvilket burde betyde at materialet bliver mere effektivt udnyttet.

I de indledende forsøg er ZnP indkapslet i en vådgel. Der er udført yderligere eksperimenter for at vurdere den bedste metode til indkapsling af aktivstoffet. De forskellige metoder til fremstilling af forsøgs geler omfatter anvendelse af:

- Zinkpyrithion, der er indkøbt som det færdige salt Sigma Aldrich. Det foreliggende pulver har en kornstørrelse på 1-5 μm . Disse korn er anvendt som tilsætning til sol-fasen.
- Zinkpyrithion, fremstillet samtidig med gelen for at opnå en mere homogen partikel størrelse og en ensartet distribution. For at opnå dette fremstilles gelen med natriumpyrithion, der er opløst i den geldannende fase. Efter gelen er dannet udfældes ZnP ved tilsætning af en vandig ZnCl_2 opløsning.
- Kommercielt tilgængelig zinkpyrithion til bundmaling Tilsættes til sol-fasen.

5 Fremstilling af forsøgsmaling

Der er fremstillet en række malinger, både vandfortyndbare og opløsningsmiddel-baserede, med forskellige bindersystemer/mængder, pigment/fyldstof blandinger og geler. De fremstillede malinger er så vidt muligt karakteriseret i forhold til malingfilmens egenskaber.

5.1 Vandfortyndbare malinger

I tabel 5.1 beskrives de malinger der er fremstillet ud fra en overordnet sammensætning. Udvalgte malinger er herefter karakteriseret. Disse forsøgsmalinger er anvendt i raft-test i 2009.

Tabel 5.1 Oversigt over malingstyper der er fremstillet 2009.

Type	Binderkombination	Pigment	Geler
Vand-fortyndbar	Alkyd / akryl kombination	Zinkoxid (ZnO)	Uden
Vand-fortyndbar	Alkyd / akryl kombination	Zinksulfid (ZnS)	Med og uden geler
Vand-fortyndbar	Harpiks / akryl kombination	Zinksulfid (ZnS)	Med og uden geler
Vand-fortyndbar	Harpiks / akryl kombination	Titandioxid (TiO ₂)	Med og uden geler

5.2 Opløsningsmiddelbaserede malinger

Der er fremstillet opløsningsmiddelbaserede malinger med harpiks/akryl som bindemiddel. På grundlag af de resultater der er opnået ved raft-forsøg i 2009 blev det besluttet at arbejde videre med de opløsningsmiddelbaserede malinger i de kommende år. Den primære årsag er at de opløsningsmiddelbaserede malinger har en hurtigere tørring og en mere tæt overflade. Disse forsøgsmalinger har derfor været anvendt i 2009, 2010 og 2011.

Tabel 5.2 Oversigt over malingstyper der er fremstillet 2009-2011.

Type	Binderkombination	Pigment	Geler
Opløsningsmiddelbaseret	Harpiks / akryl kombination	Zinkoxid (ZnO)	Med geler
Opløsningsmiddelbaseret	Harpiks / akryl kombination	Zinksulfid (ZnS)	Med geler
Opløsningsmiddelbaseret	Harpiks / akryl kombination	Titandioxid (TiO ₂)	Med og uden geler
Opløsningsmiddelbaseret	Harpiks / akryl kombination	Jernoxyd (Fe ₂ O ₃ eller Fe ₃ O ₄)	Med geler
Opløsningsmiddelbaseret	Harpiks / akryl kombination	Ultramarin Blå	Med geler

5.3 Referencemaling

Der er anvendt interne referencer med zinkoxid og i de fleste undersøgelser er der også anvendt en kommerciel opløsningsmiddelbaseret reference. Denne er valgt af Dansk Sejlunion og er et 2-komponentprodukt ved navn Mille Ultimate 2 (mørkeblå) fra Hempel. Basen indeholder 25-50 vægt-%

dikobberoxid og 12,5-15 vægt-% zinkoxid. Aktivatoren indeholder endvidere 15-25 vægt-% zinkoxid og 15-25 vægt-% zinkpyrithion. Blandingsforholdet imellem base og aktivator er 3:1 på volumen. Et sort reference-produktet er anvendt i en enkelt undersøgelse i 2011. Endvidere er et ekstra referenceprodukt der er udviklet i USA modtaget fra en biocidleverandør i 2010. Dette referenceprodukt er kobberfrit, men indeholder zinkoxid og Econeal (Ref-Z-E).

6 Metoder og udstyr

Udvikling af nye råvarer og anti-fouling produkter kræver et bredt kendskab til laboratoriemetoder, der kan bruges til at vurdere den enkelt råvares/produkts egenskaber for at sikre slutproduktets egenskaber og dermed kommercielle anvendelighed.

6.1 Test af geler

Det vigtigste har været at teste det valgte aktivstof og de geler der er fremstillet til projektet. I denne forbindelse har følgende metoder været i anvendelse:

- Mikroskopi, visuel vurdering af partikelstørrelse af zinkpyrithion
- Udludning af zinkpyrithion fra gel
- Mulighed for dispergering i maling

6.1.1 Mikroskopi

Til optagelse af mikroskopbillederne blev benyttet et Besser Biolux AL mikroskop med et computertilsluttet DCM130 kamera fra Uzman. Størrelsesangivelserne i billederne er kalibreret med metaltråde af kendt tykkelse. Billederne er taget efter at partiklerne er fordelt på mikroskopiglas og presset under et dækglas.

6.1.2 Udludning af zinkpyrithion fra gel

ZnP opløsninger har to kraftige absorptionsmaksima ved anvendelse af UV-VIS spektrometri, et ved ca. 230-240 nm og et ved ca 260-270 nm, der er egnet til at bestemme den opløste mængde ZnP. Absorptionen for de to maksima kan plottes som funktion af tiden. Ved at finde ekstinktionskoefficienten for kendte koncentrationer af ZnP kan absorptionen omsættes til tilsvarende mængde frigivet ZnP.

Gel med indkapslet ZnP er undersøgt med hensyn til udludning af biocidet og sammenlignet med ikke indkapslet ZnP sammen med en tom gel. UV absorptionen ved 240 nm som funktion af tid i demineraliseret vand er undersøgt. Undersøgelsen er udført i demineraliseret vand ved 240 nm i op til 500 minutter. Testen er udført i en kuvette med omrøring.

6.1.3 Dispergerbarhed i maling

Ved fremstilling af malingsprøver finfordeles pigment, fyldstof og geler i en rivebase. Rivefinheden måles ifølge DS/EN ISO 1524 med en Hegman riveklods. I dette arbejde har vi stilet efter en rivefinhed på 10 μm for at opnå en glat overflade. Det betyder således at hvis gelen ikke kunne finfordeles i en maling så er den valgt fra. Der er kun anvendt geler der med den nuværende teknologi kan rives/finfordeles i en forsøgsmaling.

6.2 Laboratorietest på forsøgsmaling

Ved udvælgelsen af forsøgsmalinger til raftest i Danmark / Oman og til lystbåde i Danmark er der fremstillet malingsprøver hvor pigmentvalg, fyldstoffer/geler og binder sammensætning/indhold er systematisk varieret.

De fremstillede forsøgsmalinger påføres et underlag, enten glas, folie eller acrylplade, og testes med hensyn til følgende tørre filmegenskaber:

- Malingfilmens vandoptagelse i brugsfasen, er en væsentlig parameter. Denne må ikke være for høj, da det kan betyde dårligere mekaniske egenskaber og i ekstreme tilfælde dannelse af blærer. Dette er specielt kritisk for vandfortyndbare produkter i forhold til de anvendelseskrav der stilles.
- Udludning af zinkpyrithon fra malingfilm. Det er vigtigt at koncentrationen/anti-fouling effekten er tilstrækkelig i malingfilmens overflade.
- Relativ polerings hastighed; giver et mål på hvor hurtigt overfladen nedbrydes, hvilket har betydning for hvor nemt begroning kan sætte sig på overfladen. Den anvendte metode skal betragtes som en hurtig screeningsmetode.
- Pendulhårdhed/mechaniske egenskaber er væsentlige i forhold til hvad malingoverfladen bliver udsat for under sin levetid.
- Overfladestruktur/mikrostruktur undersøges med Atomic Force Mikroskopi for at se hvilken betydning gelerne har for forskellige overflader.

De fleste kommercielle opløsningsmiddelbaserede tørre malingfilm er ikke følsomme overfor vand. Dette gælder ikke på samme måde for vandfortyndbare malinger. Derfor er bestemmelse af vandoptagelse efter tørring en nødvendighed.

Udover den tørre malingfilms egenskaber er der også behov for at sikre den våde malings egenskaber. I dette projekt anvendes følgende parametre:

- Tilpasning af viskositet/konsistens, der har betydning for hvor nemt det er at påføre malingen på et underlag.
- Lagerstabilitet, som er afgørende i forhold til kommerciel anvendelse. En maling skal være lagerstabil over længere tid, normalt 1 år.
- Overmalbarhed er helt afgørende for brugeren. Maling skal kunne hæfte på forskellige primere og tidligere malede overflader. Der må ikke opstå malingfilm fejl i denne forbindelse.

I de næste afsnit beskrives forskellige testmetoder der er anvendt i projektet. Alle målinger er udført overfor mindst et kommercielt reference produkt.

6.2.1 Vandoptagelse

Malingen påføres et objektglas (aminosilane-prepglas), hvor testarealet holdes konstant. Glassene vejes for at kunne registrere den påførte mængde maling. De malede objektglas opbevares i klimarum ved 23°C og 50 % luftfugtighed i minimum 2 døgn Herefter vejes alle objektglas, hvorefter de nedsænkes i artificielt havvand. Vandoptagelsen registreres hvert døgn indtil ligevægt eller at en klar tendens kan ses. Saltopløsningen er kunstigt fremstillet havvand, med en saltprocent der efterligner naturligt havvand. Saliniteten ligger i intervallet 31-35 ppt, og pH i intervallet 7,8-8,2. De registrerede resultater visualiseres i form af diagrammer, hvor x - akser er eksponeringstid i døgn, og

y - akse er vandoptagelse i % af malingvægten. Malingfilmens udseende registreres under forløbet. Blæredannelse er tegn på for stor vandoptagelse. Det bør bemærkes at der forefindes flere industrielt anvendte procedurer for vandoptagelse. Der opnås heller ikke samme resultat ved anvendelse af demineraliseret vand sammenlignet med kunstigt havvand. Det betyder at valget af metode skyldes hvad der vurderes som mest relevant i forhold til anvendelsen af det pågældende produkt, hvilken metode der er mest erfaring med og hvilke referencedata der er til rådighed. Ved en kommercialisering ville denne type af undersøgelse blive udvidet med kompletterende undersøgelser.

6.2.2 Udludning af zinkpyrithion fra malingfilm.

Indkapslingsmaterialet har en stor indflydelse på malingens egenskaber. Som udgangspunkt bliver gelen med biocidet blandet i malingen med gelens egenskaber. Fordelingen af gel materialet i den tørre malingfilm vil også være anderledes end hvis zinkpyrithion blandes direkte i malingen. Endvidere vil opløseligheden af biocidet blive påvirket af om biocidet er indkapslet eller om det er blandet direkte produktet.

En af de mest enkle metoder til at undersøge udludning af biocid er at anvende et UV spektrometer. Denne undersøgelse er udført på tør malingfilm påført en plastik film med et areal på 10 x 35 mm der befinder sig i ca. 4 ml vand.. Undersøgelserne er udført i en kuvette med omrøring. Anvendelsen af en stabil buffer der ikke påvirker absorptionerne fra ZnP kunne derfor være favorabel, men det har vist sig at være svært i praksis. UV-spektra er registreret kontinuert for hver time i området 400-215 nm. i op til 100 timer. Denne metode er ikke optimeret, da nogle buffere interfererer på målingerne og andre langsomt oxiderer.

6.2.3 Relativ poleringshastighed

Malingen påføres et objektglas (aminosilane-prepglas), hvor testarealet holdes konstant. Tørretiden er fastlagt til 3 døgn (konstant vægt), hvilket skyldes praktiske årsager. Testen skal helst udføres over en uge, hvorfor påføring typisk sker en fredag før weekenden.

En beholder i rustfrit stål fyldes med et vandigt medium med 3,5 % NaCl og indstillet til pH=9. Det bør bemærkes at resultaterne til en vis grad er pH-afhængige. Det betyder f.eks. at stoffer der ændrer opløselighed som funktion af pH kan indvirke kraftigt på resultaterne. Derfor er valget af vandigt medium en kompromis imellem at der er flere typer af maling der undersøges og at der skal kunne opnås resultater indenfor en overskuelig tidsperiode.

Objektglassene placeres imellem 2 plastikholdere (længde 29,5 cm). Plastikholderne placeres i stålbeholderen (17,3 cm høj og 16,5 cm i diameter) og fæstnes mod beholderens inderside. Der kan fæstnes 4 set plastikholdere med prøver. En omrører (JK RW 20, HASTIGHED 1) med en forholdsvis lang røre pind med firkantet propel (samlet længde 65 cm, propelredde 7 cm, propelhøjde 7 cm med 3 huller i hver side med diameter 1,2 cm) nedsænkes i stålbeholderen.

Efter et udvalgt tidsinterval (f.eks. 18 timer) med omrøring tages objektglassene op af beholderen og skylles med demineraliseret vand. Prøverne tørres i klimarum og vejes derefter til konstant vægt. Prøverne nedsænkes på ny i vandigt medium og proceduren gentages indtil en

tilstrækkelig poleringseffekt er konstateret. Det vandige medium fornyes hver dag for at undgå effekter der skyldes poleringen og for at sikre at pH altid er på samme niveau ved start af et nyt tidsinterval.

De opløsningsmiddelbaserede malinger udviser typisk en vægtændringskurve der er nærmest lineær fra start til slut.

De vandfortyndbare malinger har ofte et relativt stort vægttab i starten, hvilket formentlig skyldes et tab af overfladeaktive stoffer og andre vandopløselige komponenter i malingen. Med tiden bliver vægtændringen stabil, hvorefter hældningskoefficienten bestemmes i det lineære område.

Hældningskoefficienten anvendes her som et mål på hvor hurtigt malingen polerer.

6.2.4 Pendulhårdhed / Mekaniske egenskaber

Pendulhårdhed måles ifølge ISO 1522-73 "Pendulum damping test" efter forskellige tørretider. Malingen påføres en glasplade med spalteapplikator, åbning på 240 µm. Hårdheden opgives i sekunder. Prøvernes hårdhed bestemmes ved at registrere den tid det tager for at opnå en vis dæmpning af penduludslaget. Jo længere tid der går, jo hårdere er malingfilmen. Målingerne er udført efter 1 uge og efter 4 uger.

De opløsningsmiddelbaserede malinger er normalt relativt hårde, mens de vandfortyndbare malinger generelt har en lavere hårdhed. Normalt stiger hårdheden for begge typer maling med tiden.

Disse målinger kan kompletteres med termomekaniske analyser, hvor temperaturens indflydelse på de mekaniske egenskaber undersøges.

6.2.5 "Atomic Force Microscopy (AFM)

For at give et indtryk af den rumlige fordeling af komponenterne i malingens overflade efter tørring anvendes AFM (9) som værktøj. Med denne metode er det muligt at opnå en afbildning af overfladen med en opløsningssevne på nogle få nm over et område på 100*100 µm.

Billedet optages i princippet ved at en "nål" føres hen over overfladen, hvorved både topografi og friktion kan bestemmes. "Lateral force" svarer til en kvalitativ vurdering af friktionskræfter. Billederne er optaget med opløsning på 256 x 256 punkter og optagelses tid på ca. 15 min..

6.2.6 Overmaling og vedhæftning

En forudsætning for at kunne afprøve et produkt på lystbåde er at produktet hæfter på forskellige underlag. Der er brugt 3 forskellige primere fra Hempel (Yacht primer, Light primer og High Protect), referencemalingen (Mille Ultimate 2, Hempel) og malingen ovenpå sig selv.

Den generelle procedure består i at påføre primer respektive maling på glas med spalteapplikator. Der påføres 120 µm våd malingfilm per gang. Malingen tørrer før overmaling med ny maling.

Et døgn efter at forsøgsmalingen er påført ovenpå en anden malingfilm undersøges om der er god vedhæftning imellem lagene. Vedhæftningen vurderes ved at lave et kryds i malingfilmen med en kniv. Efterfølgende undersøges vedhæftningen ved at presse et stykke tape over krydset, og efterfølgende trække tapen af. Den mængde maling der trækkes af vurderes såvel som hvor bruddet sker.

6.3 Fel tundersøgelse

Der er anvendt en række forskellige metoder i forskellige farvande til at undersøge hvordan de forskellige forsøgsmalinger fungerer i praksis. Der vil i dette afsnit blive redegjort for de forskellige metoder.

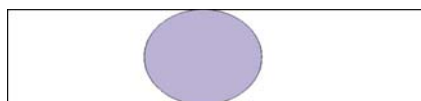
6.3.1 Indledende forsøg i Oman - 2009

Undersøgelserne i Oman er udført på Fyrst Quabo's institut for marinbiologi i Muskat. Denne del er udført af en dansk studerende fra Roskilde Universitetscenter. Arbejdet er et komplement til projektet og ikke en egentlig del af projektet. Undersøgelserne i Oman bidrager til at forstå de effekter som ses ved forskellig maling sammensætning, herunder valg af pigment, gel og aktivstof. Malingerne er udvalgt med henblik på at anskueliggøre de nævnte effekter.

6.3.1.1 Dannelse af bakteriefilm (på objektglas/ aminosilane-prep glas)

Som underlag for malingerne er der anvendt objektglas, der kan monteres i kommercielle holdere (modificeret). Der er fremstillet 5 serier med 6 kopier og 7 optagetidspunkter. Der er således fremstillet 42 ens objektglas med maling i hver serie. Malingen er påført som 150 μm våd malingfilm. I figur 6.1 er malingen på et mikroskopglas eller en film gengivet. På denne fikseres et sort/gråt filter med en porøsitet som tillader at aktivstoffer kan diffundere igennem. Disse filtre er egnede til at benyttes i fluorescence målinger af bakterier under mikroskop.

For at forhindre at der er interferens imellem de enkelte plader benyttes holdere hvor der sættes plader i med et par cm afstand. Den studerende foretager fikseringen af filtre på pladerne.



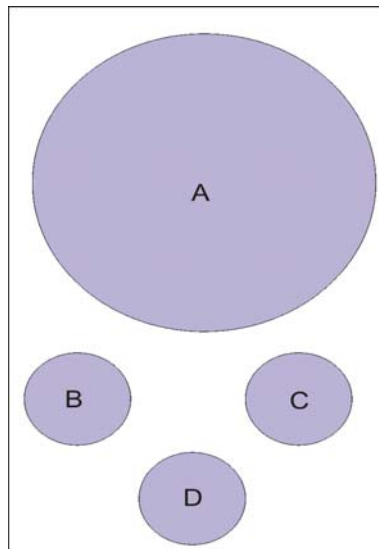
Figur 6.1 Objektglas med filter.

I denne projektrapport er dannelse af bakteriefilm i perioden 1-9 dage samt begroningen på malingen, det vil sige antallet af arter efter 22 dage, og ikke på filtret rapporteret.

6.3.1.2 Dannelse af bakteriefilm og begroning (akrylplader)

Da der kan opnås meget hurtige resultater i Oman sammenlignet med Danmark er der også fremstillet paneler med en række malinger med henblik på at få en hurtig vurdering af begroning.

Malinger er her påført akrylpaneler. Størrelsen af disse er 15*20 cm. Hver serie består her af 5 replikater, som tages op på 4 forskellige tidspunkter, hvilket betyder at der er fremstillet 20 ens paneler. Disse er fremstillet med 50-100 μm tør malingfilm. Der er påsat fire filtre på hvert panel. Et stort 95 mm diameter og tre små af samme størrelse som til objektglas.



Figur 6.2. Akrylplader med filtre.

Filtrene er anvendt for at kunne skelne imellem effekter der skyldes den fysiske kontakt mellem organismer og malingfilmen og de effekter som malingens komponenter måtte have når de frigøres og diffunderer igennem filtret og påvirker organismer der sidder på filterets overside. Filtrene er valgt med kendt porestørrelse og en farve som gør dem egnede til undersøgelse i fluorescence mikroskop. Som en del af undersøgelsen er der fra forskellige malinger registreret bakteriebegroning som funktion af tid og af typer. Typebestemmelser er blandt andet foretaget ved fedtsyreanalyse af de indsamlede bakterier. De samlede resultater forefindes som et eksamensprojekt fra RUC (10).

6.3.2 Raft-test i Danmark 2009

Den oprindelige plan for raft-test i Danmark 2009 var at den skulle udføres i Jyllinge havn. I løbet af sæsonen er raft-testene udvidet med Svanemøllen havn. Dette skyldes at foreløbige resultater i juni (efter 1,5 måned) viste at der kunne være grund til at reproducere både malinger og resultater under andre forhold.

6.3.2.1 Raft-test i Jyllinge havn

Der er lavet 4 rafts, med 12 pladser til paneler på hver. Raftene er sat op på samme måde sådan at afprøvningsbetingelserne er så ensartede som muligt. Raftene er vendt mod syd og er placeret ca. 0,5 m under vandlinien. En princip skitse på en raft kan ses i figur 6.3.

Raft nummer			
Reference	Maling 2	Maling 3	Maling 4
Maling 1	Maling 2	Maling 3	Maling 4
Maling 1	Maling 2	Maling 3	Blank (dvs. akrylplade)

Figur 6.3 Princip skitse for en raft i Danmark.

6.3.2.2 Raft-test Svanemøllen havn

De bedste produkter ud fra forsøg i Jyllinge er påført paneler og sat ud i Svanemøllen havn. Prøverne er placeret på 2 rafts med 12 pladser til paneler hver. Raftene vender mod syd og er placeret ca. 0,5 m under vandlinien.

6.3.3 Panel-test i Oman 2010

I Oman er alle paneler placeret 1 meter under vandlinien, det vil sige på samme niveau under vandet. Dette betyder at der ikke er forskel imellem prøverne på dette punkt. Der er udført dobbeltbestemmelser hvor alle paneler er bedømt ca. hver anden uge. Bedømmelserne består dels i en "rating" der beskriver begroings-niveauet, men også en bedømmelse af hvilke vækstformer der er tilstede. Forsøget er udført over ca. 2,5 måneder, der i stort set modsvarer en sæson i Danmark.

6.3.4 Raft-test i Danmark 2010

Forskellige havne i Danmark byder på forskellige forhold i løbet af en sæson, hvor salinitet, pH, generelt begroingsniveau, vandtemperatur og strømforhold varierer (11). De tre havne der er anvendt er meget forskellige. Jyllinge karakteriseres ved at der er brakvand, med et relativt højt begroingsniveau. Horsens har også et højt begroingsniveau, specielt hvad angår rurer. Svanemøllen er den havn der erfaringsmæssigt ser ud til at have det mest beherskede begroingsniveau. Der er i dette projekt ikke målt salinitet og pH i eksponeringsperioden.

6.3.4.1 Raft-test i Jyllinge havn

Der er lavet 4 rafts, med 12 pladser til paneler på hver. Raftene sættes op på samme måde sådan at afprøvningsbetingelserne bliver så ensartede som muligt. Raftene vender mod syd og er placeret ca. 0,5 m under vandlinien.

6.3.4.2 Raft-test i Horsens havn

Der er lavet 4 rafts, med 12 pladser til paneler på hver. Raftene sættes op på samme måde sådan at afprøvningsbetingelserne bliver så ensartede som muligt. Raftene vender mod syd og er placeret ca. 0,5 m under vandlinien.

6.3.4.3 Raft-test Svanemøllen havn

De bedste produkter vurderet ud fra forsøgene i Jyllinge er påført paneler og sat ud i Svanemøllen havn. Prøverne er placeret på 2 rafts med 12 pladser til paneler hver. Raftene vender mod syd og er placeret ca. 0,5 m under vandlinien.

6.3.5 Bådtest i Danmark 2010

I 2010 er der gennemført test af forsøgsmalinger på i alt 5 både i danske lystbådehavne.

Testsejlerne fik udover testmalingerne udleveret en primer (Hempels Yachtprimer), referencemaling (Hempel Mille Ultimate 2) påføringsvejledning/tegning og egnede påføringsremedier (bakker, rulle samt tape).

Dansk Sejlunion stod for distribution af primer, referencemaling, testmalinger, vejledning og påføringsmaterialer til de enkelte deltagere. Distributionen fandt sted i midten af maj 2010.

6.3.5.1 Påføring

Testsejleren stod selv for at påføre primer, reference-, samt testmalinger. Primeren, en 1-komponent Yachtprimer (Hempel), anvendtes som forbehandling. Denne forsejler tilbagesiddende gammel kobberholdig bundmaling. Herved sikres et ensartet udgangspunkt for testen, samt at den gamle bundmaling ikke influerer på resultaterne. Reference- samt testmaling påførtes i større felter på begge sider af skroget efter udleverede påføringsvejledning og tegning. Herved kunne testmalingerne effektivitet, på hver enkelt båd, direkte sammenlignes med almindelig kobbermaling (Mille Ultimate 2 fra Hempel).

6.3.5.2 Vurdering af testmalingerne antibegroningsegenskaber

Dansk Sejlunion stod for at vurdere testmalingerne effektivitet overfor begroning. Dette skete på primært på grundlag af aftalte inspektioner af testbåde samt på baggrund af udsagn fra de deltagende bådejere.

6.3.5.3 Inspektion

Dansk Sejlunion inspicerede forsøgsbådene i løbet af sejlsæsonen for løbende at følge testmalingerne effektivitet. Ved inspektionerne blev der taget billeder og begroning blev kvantificeret og beskrevet. Der blev foretaget 2 inspektionsrunder i løbet af sæsonen:

1. runde – august/september
2. runde – når bådene blev taget på land i oktober/november måned.

Ved inspektionerne er begroningen kvantificeret og beskrevet for at kunne vurdere, hvor godt de to testmalinger klarede sig sammenlignet med referencemalingen.

De enkelte begroningstyper der er observeret på bundene er kvantificeret i forhold til, hvor stor en andel af de enkelte begroningstyper, der dækkede skroget, se tabel 6.1.

Tabel 6.1 Kriterier anvendt for bedømmelse af begroning på bunden af de deltagende både.

Begroning	Ca. %-andel af skroget dækket af begroning
Ingen bevoksning	0%
Lidt bevoksning	0 - 5%
En del bevoksning	5 - 25%
Kraftig bevoksning	25 - 50%
Særdeles kraftig bevoksning	50 - 100%

De mest fremtrædende begroningstyper som er kvantificeret er:

- Slim
- Alger
- Rurer
- Mosdyr
- Søpunge

6.3.5.4 Afvaskning

For at få et så præcist billede af testprodukternes virkning som muligt, har bådene som udgangspunkt ikke været rengjort for begroning gennem sæsonen.

Skulle produkternes imidlertid begro og begroningen være så generende for testsejlerne at akut afvaskning var nødvendig, blev det aftalt, at testsejlerne i rimelig tid forinden skulle informere Dansk Sejlunion herom. Herved er det

forsøgt sikret, at produkternes reelle anti-begroningsegenskaber kunne vurderes.

6.3.6 Panel-test i Oman 2011

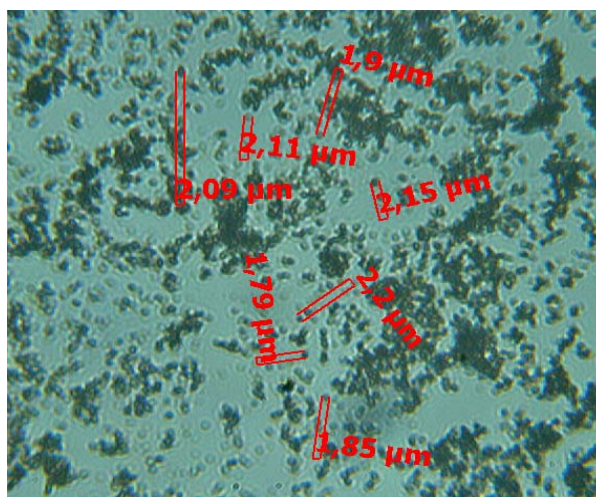
Denne panel-test er udført på samme måde som i Oman 2010.

7 Karakterisering af geler

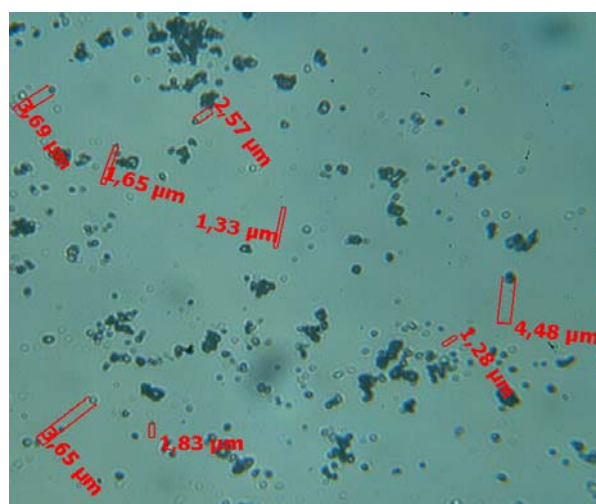
Udvælgelsen af en råvare kan være svær specielt når der ikke foreligger et erfaringsgrundlag i den åbne litteratur. Der er udført en række undersøgelser, hvor nogle af de mere interessante test er beskrevet i de kommende afsnit.

7.1 Mikroskopi af ZnP-holdige geler

Som tidligere nævnt er zinkpyrithione (ZnP) holdige geler blevet fremstillet efter flere forskellige principper. Her er resultatet af to forskellige principper undersøgt. Det ene princip er gelindkapsling af ZnP partikler købt fra Sigma Aldrich og det andet princip er dannelse af gelnetværk indeholdende en opløsning af natriumpyrithione (NaP), der udfældes ved tilsætning af zinkchlorid (ZnCl) som diffunderer ind i gelens porestruktur. Spredningen i partikelstørrelse er bestemt ved mikroskopi. I figur 7.1 og 7.2 er et repræsentativt udvalg af partikler udmålt.



Figur 7.1, Mikroskopi billede af de efter gel dannelsen udfældede partikler



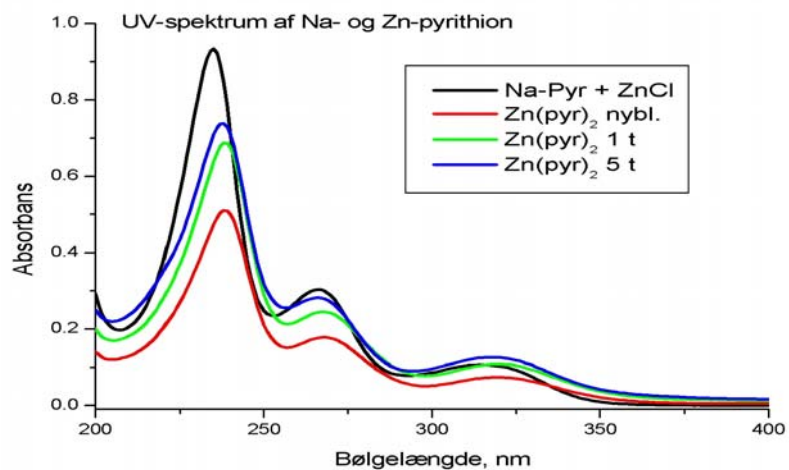
Figur 7.2, Mikroskopi billede af partikler, fra Sigma Aldrich, indkapslet i gel

Ved at sammenligne figur 7.1 og 7.2 kan det konstateres at en mere ensartet partikelstørrelsesfordeling opnås ved at udfælde ZnP partiklerne direkte i gelen.

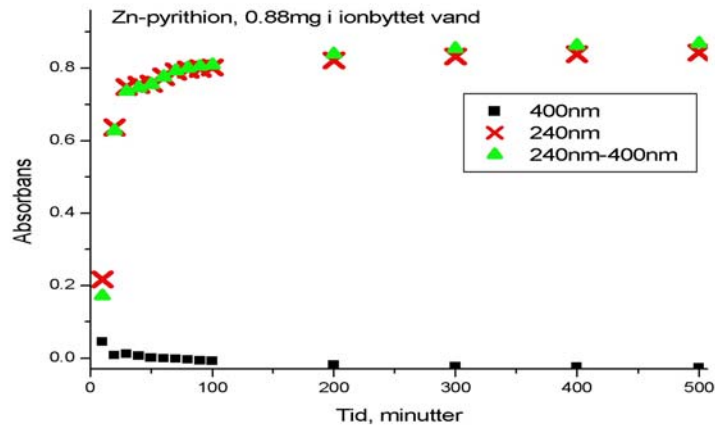
7.2 Udludning af ZnP fra forskellige geler.

Indkapsling af ZnP i gelfasen har en række konsekvenser, hvordan første er at ZnP blandes i malingen som en gel med gelens egenskaber. Den fordeling i malingen som dermed opstår, er anderledes end hvis ZnP blandes i direkte. Den anden konsekvens er at opløselighed og frigivelseshastighed af ZnP ændres når den findes indkapslet i gelen. Den simpleste metode til at opnå information om disse parametre er gennem anvendelse af UV-VIS spektrometri (se også afsnit 3.1.2).

NaP er godt og hurtigt opløseligt i vand, i modsætning til ZnP. Figur 7.3 viser et UV spektrum af NaP tilsat $ZnCl_2$, der resulterer i ZnP, samt spektre af ZnP (købt fra Sigma Aldrich) efter forskellige tidsperioder i ionbyttet vand. De forskellige spektra er et udtryk for materialets opløselighed.

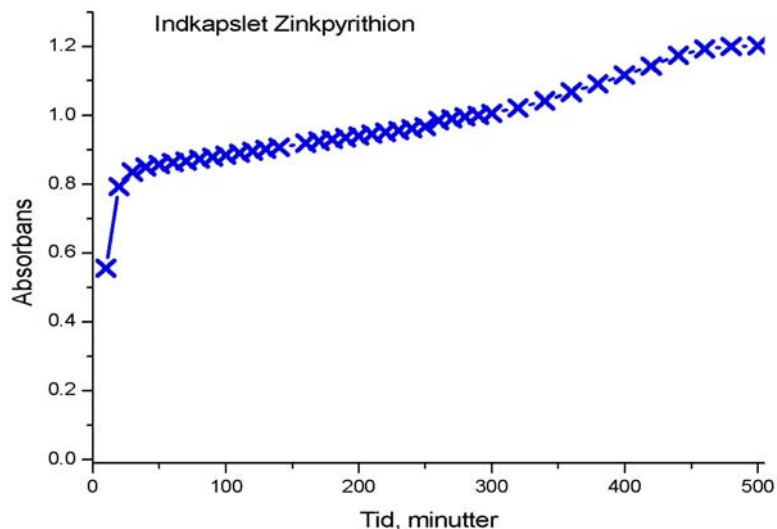


Figur 7.3, UV-spektre af NaP tilsat $ZnCl_2$ i ionbyttet vand og ZnP til forskellige tidspunkter efter tilsætning til ionbyttet vand.



Figur 7.4 viser absorptions maksimum for toppen ved 240 nm som funktion af tiden for Sigma Aldrich produktet i ionbyttet vand. Tidsintervallet imellem målingerne er 10 min i begyndelsen og senere 100 min. Det kan tydeligt ses at baggrundsabsorptionen ved 400 nm ikke har nogen væsentlig indflydelse på resultatet.

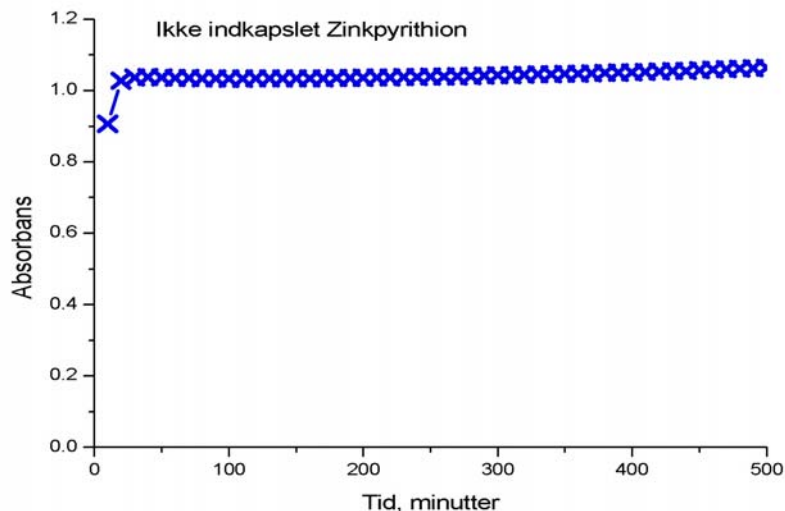
Efter indkapsling af ZnP i en hydrofil silicagel undersøges frigivelseshastigheden for ZnP igen ved at følge UV absorptionen ved 240 nm, fratrukket baggrundsabsorptionen ved 400 nm, som funktion af tiden efter tilsætning til ionbyttet vand, se figur 7.5.



Figur 7.5 Silicagel indkapslet ZnP's absorptionsmaksimum for toppen ved 240 nm afbilledet som funktion af tiden efter tilsætning til ionbyttet vand. Intervaller 10/20 min.

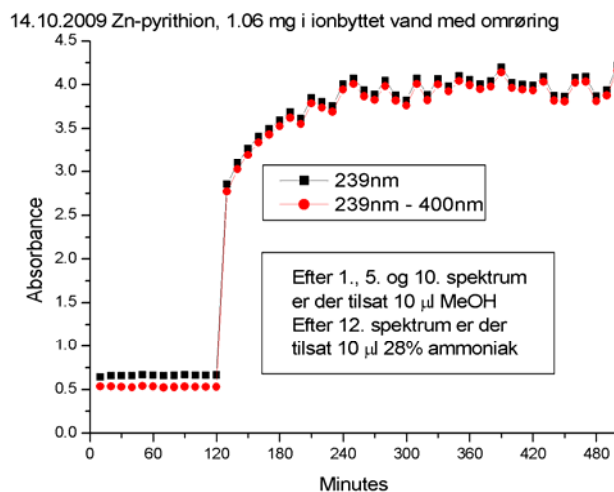
Det ses at absorptionen fortsætter med at stige over en meget længere periode end det var tilfældet med ZnP alene. Dette forklares med at gelstrukturen forsinket opløsningen af de indkapslede ZnP partikler.

Som kontrol er en tom gel undersøgt, hvor der ved siden er tilsat en tilsvarende mængde ZnP, se figur 7.6. Her ses ikke samme forsinkelse af ZnP partiklernes opløsning.



Figur 7.6 Tom silicagel og ZnP's absorptionsmaksimum for toppen ved 240 nm samt absorptions maksimum fratrukket baggrundsabsorptionen afbilledet som funktion af tiden efter tilsætning til ionbyttet vand. Med måle intervaller på 10 min.

Silicagelen indeholder udover silikanetværket også små mængder af alkohol frigivet ved geldannelsen. Herudover er pH en væsentlig parameter i havvand. Derfor er absorptionen som funktion af en tilsætning af alkohol respektive ammoniak til ZnP indkapslet i en silicagel i ionbyttet vand registreret, se figur 7.7.



Figur 7.7 Indflydelse af tilsætning af alkohol og ammoniak på Silika-gel indkapslet ZnP's absorptionsmaksimum for toppen ved ca. 240 nm ■ samt absorptions maksimum fratrukket baggrundsabsorptionen ● afbilledet som funktion af tiden med omrøring efter tilsætning til ionbyttet vand. Tidsinterval imellem målingerne er 10 min.

I figur 7.7 ses det tydeligt at ammoniak har stor indflydelse på opløseligheden hvorimod alkoholtilsætningen ikke havde den store effekt. Man kan derfor på baggrund af de målte spektre konkludere at frigivelse af ZnP fra en overflade er meget afhængig af pH og at neutrale betingelser svarer til et minimum i opløselighed. Samtidig ses en forsinkende effekt for frigivelse af ZnP når dette stof er indkapslet i en silika gel.

7.2.1 Sammenfatning måling af gelegenskaber

Det er vist at det er muligt at opnå en mere ensartet partikelstørrelsesfordeling for zinkpyrithion (ZnP) ved at udfælde den direkte i gelnetværket.

Under udludningsforsøg af ZnP fra gelen i demineraliseret vand kan det ses at gelen forsinket udludningen af ZnP sammenlignet med når ZnP tilsættes direkte i demineraliseret vand og opløses..

Det er endvidere vist at ZnP's opløselighed er pH-afhængig.

8 Laboratorietest på forsøgsmaling

Der er udført en lang række laboratorietest på forsøgsmalinger.

Undersøgelserne er anvendt for at dokumentere de effekter anvendelsen af silica-geler i anti-fouling maling har for forskellige brugsegenskaber og for at udvælge produkter til feltforsøg.

8.1 Vandoptagelse

Det er en meget stor forskel på vandfortyndbar maling, hvor binderne er 2-fasesystemer og en opløsningsmiddelbaseret maling, hvor binderne er opløst. Derfor må man forvente at der også er forskel på malingfilmens evne til at optage vand. I de næste to underafsnit er denne forskel belyst for de i projektet anvendte forsøgsprodukter.

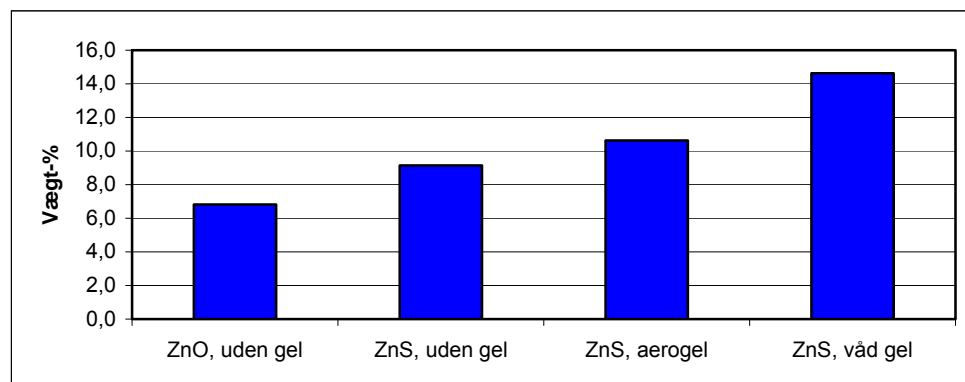
8.1.1 Vandfortyndbare malinger

Udvalgte vandfortyndbare malinger er testet med hensyn til vandoptagelse. For disse produkter gælder generelt.

Bindersystem:	Alkyd/akryl eller harpiks/akryl kombination
Pigment:	Zinkoxid (ZnO), zinksulfid (ZnS) eller titandioxid (TiO ₂)
Gel-type:	Hydrofil
Tørstof:	57-62 vægt-%
Massefylde:	1,6-1,65 g/cm ³

Generelt er alkydsystemer meget vandfølsomme i starten af deres levetid. Dette skyldes i høj grad den forholdsvis lange tørretid. En alkydmaling skal tørre i minimum 2 dage før nedsænkning i vand. Til gengæld opnås et stabilt niveau på vandoptagelsen indenfor 1 døgn efter nedsænkningen.

Betydningen af tilsætning af en hydrofil gel for vandoptagelsen i en vandfortyndbar bundmaling, hvor den øvrige sammensætning er fastholdt er vist i figur 8.1.



Figur 8.1 Vandoptagelse efter 72 timer for en vandfortyndbar maling hvor tilsætning af gel er varieret. Bindersystemet er alkyd/akryl med zinksulfid som pigment. Zinkoxid er anvendt som reference.

Figur 8.1 viser at der endda er forskel imellem vandoptagelsen for en maling med aerogel kontra våd gel. Der er anvendt ca. 0,9 vægt-% aerogel i den våde maling. Våd gelen er brugt i en mængde, som betyder at der er samme mængde silica i de to malinger. Der er en lille forskel imellem anvendelsen af zinkoxid kontra zinksulfid, men den er ikke afgørende. Det bør bemærkes at dette kun er eksempler, hvilket betyder at andre ændringer i malingens sammensætning også påvirker vandoptagelsen. Ved at ændre gelens overfladeegenskaber og/eller indhold af aktivstoffer vil vandoptagelsen også kunne ændres.

Harpiks/akrylsystemer, der ikke er vist her, udviser tilsvarende vandoptagelse, men da tørretiden er kortere så er vandoptagelsen ikke helt så kritisk.

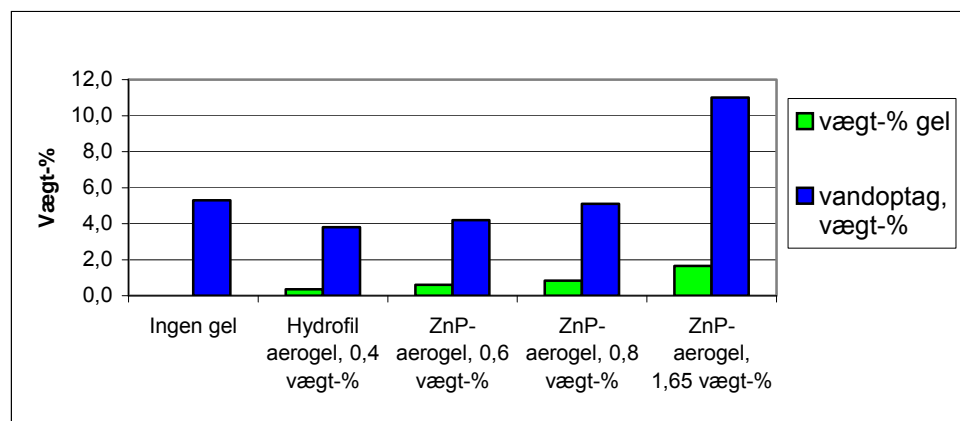
8.1.2 Opløsningsmiddelbaserede malinger

Udvalgte opløsningsmiddelbaserede malinger er testet med hensyn til vandoptagelse. For disse produkter gælder generelt.

Bindersystem:	Harpiks/akryl kombination
Pigment:	Zinkoxid (ZnO), zinksulfid (ZnS), titandioxid (TiO ₂), jernoxyd og et blåt pigment.
Gel-type:	Hydrofil (tør respektive våd), hydrofob (tør respektive våd) samt en kombination deraf.
Aktivstof:	I det omfang et aktivstof er brugt har det været zinkpyrithion (ZnP).
Tørstof:	55-64 vægt-%
Massefylde:	1,4-1,5 g/cm ³

Som udgangspunkt vil man ikke forvente det store vandoptagelse i en opløsnings-middelbaseret maling. Men da det er vist at opløseligheden af zinkpyrithion er meget afhængig af pH er der udført en lang række forsøg, med henblik på at optimere malingens sammensætning herunder gel og pigment i forhold til vandoptagelsen. Det bør bemærkes at de data der indgår skal betragtes som eksempler.

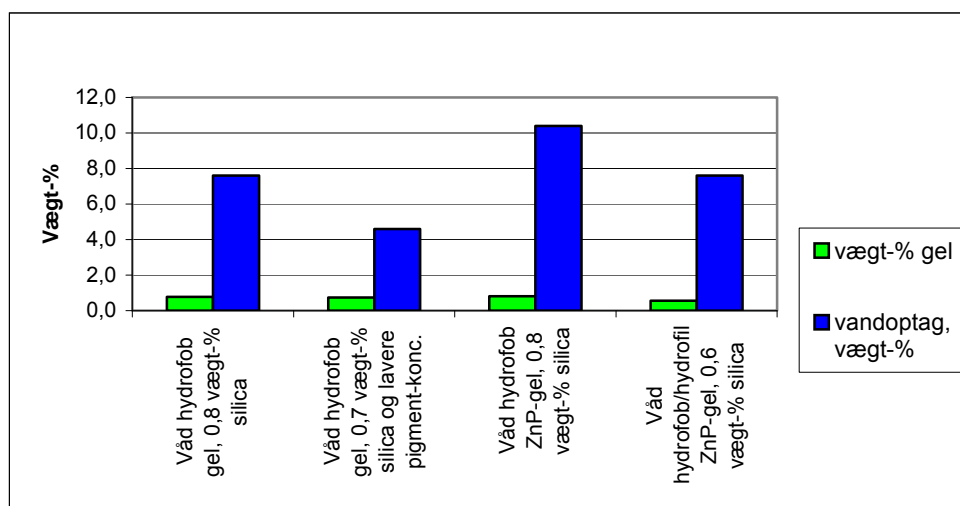
Figur 8.2 viser primært påvirkningen af vandoptagelse for en malingfilm, som funktion af hydrofil gelmængde og indkapslet zinkpyrithion i den våde maling (malinger 2009-2010).



Figur 8.2 Malingfilmens vandoptagelse, som funktion af mængde gel i våd maling.

Figuren viser - lidt overraskende - at en hydrofil aerogel ser ud til at reducere vandoptagelsen. Samme gel, men med et indhold på ca. 25 vægt-% af zinkpyrithion, ændrer egentlig ikke niveauet af vandoptagelse. Herefter kan det konstateres at stigende mængde gel med zinkpyrithion øger vandoptagelsen.

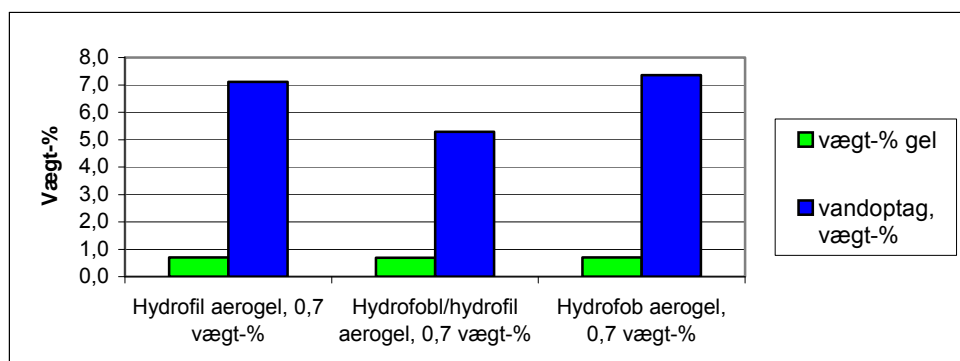
Der er tilsvarende udført forsøg med våde geler til opløsningsmiddelbaserede systemer, se figur 8.3. Dette udfra betragtningen om at en våd gel må forventes at være nemmere at håndtere i en produktion sammenlignet med et tørt pulver.



Figur 8.3 Vandoptagelse som funktion af våde geler.

Det første resultat med den hydrofobe gel viser en stigning i vandoptagelsen sammenlignet med tilsvarende produkt i figur 8.2 med tør hydrofil gel. Det næste resultat skyldes reduktion i pigment-mængde. Endvidere kan det ses at anvendelse af våde geler med indkapslet zinkpyrithion også øger vandoptagelsen. En våd gel med en kombination af hydrofobe/hydrofile egenskaber ser umiddelbart ud til at reducerer vandoptagelsen. Men da mængden gel er lavere er resultatet næppe signifikant.

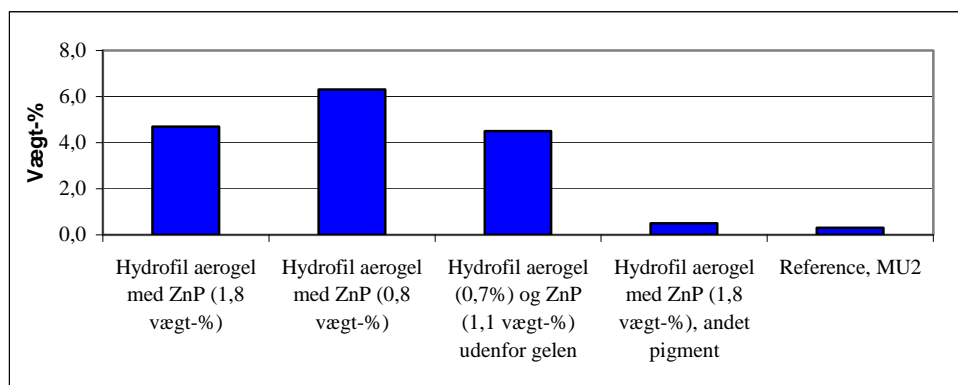
I den næste serie afprøves hydrofobe/hydrofile aerogeler, se figur 8.4. Malingformuleringen i denne sammenstilling indeholder alle den samme gelmængde.



Figur 8.4 Vandoptagelse som funktion af tørre gelers hydrofobe/hydrofile egenskaber.

Figur 8.4 viser at det ikke umiddelbart kan konkluderes at en hydrofob gel vil betyde lav vandoptagelse. Et kombinationsprodukt ser umiddelbart ud til at give den laveste vandoptagelse.

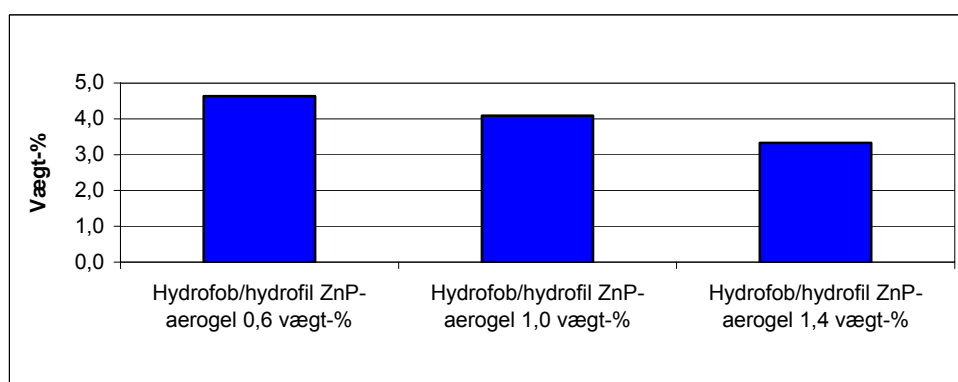
I figur 8.5 vises resultater fra malinger fremstillet i 2010 hvor et højere binderindhold er anvendt.



Figur 8.5 Vandoptagelse efter 120 timer som funktion af hydrofil aerogel mængde med indkapslet zinkpyrithion.

Det kan i figur 8.5 ses at en øget hydrofil gelmængde ikke per definition betyder en øget vandoptagelse. Hertil kommer at pigmentets indflydelse på vandoptagelsen er tydeligt. I dette tilfælde er vandoptagelsen angivet efter 120 timer. Årsagen til dette er at malingen med den laveste gel koncentration var lang tid om at nå til ligevægt. Øvrige prøver havde opnået ligevægt efter 72 timer.

I 2011 er der fortsat anvendt en øget binder mængde i forhold til pigment/fyldstof., hvor der er også er udført forsøg med jernoxyd. Denne sidste generation maling er undersøgt hvor mængden gel er varieret, se figur 8.6.



Figur 8.6 Vandoptagelse efter 73 timer i artificielt havvand, som funktion af mængden af hydrofob/hydrofil aerogel i den våde maling.

Ved undersøgelse af denne sidste generation maling, der indeholder jernoxyd, kan det ses at vandoptagelsen falder med den koncentration af aerogel der er anvendt.

8.1.3 Sammenfatning af forsøg med vandoptagelse

Det er vist at vandoptagelsen er afhængig af gelens sammensætning, hvor både hydrofobe/hydrofile egenskaber har indflydelse. Ligeledes har det

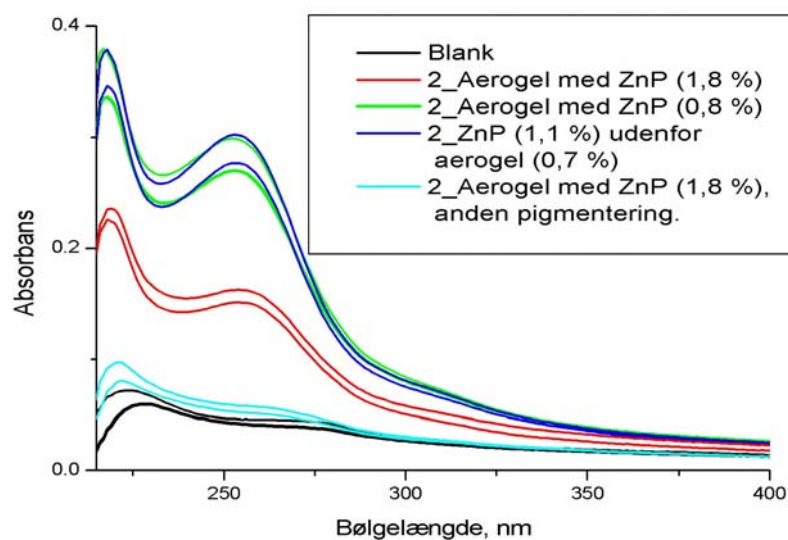
indkapslede aktivstof indflydelse på vandoptagelsen. Valget af malingens pigmentering har ligeledes indflydelse. En øgning af malingens binderindhold ser også ud til at reducere vandoptagelsen. Ved en øgning af bindermængden i et opløsningsmiddel-baseret system er vandoptagelsen faktisk reduceret ved at øge gelmængden i den pågældende maling.

8.2 Udludning af ZnP fra opløsningsmiddelbaserede malinger

Udludningsforsøgene er udført i to step. Den første serie udludningsforsøg med gelindkapslet ZnP er udført på malinger der indeholder hydrofil gel og den anden serie indeholder hydrofob/hydrofil gel.

8.2.1 Maling med hydrofile geler

Den første serie udludningsforsøg, se figur 8.7 er udført på malinger, hvor der er også målt vandoptagelse, se figur 8.5.

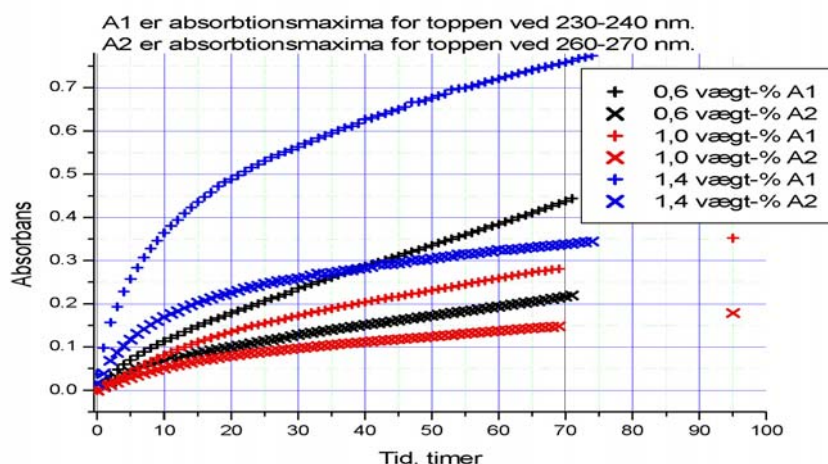


Figur 8.7 UV-absorption fra ZnP, der udludes fra malingfilm med hydrofile geler inklusive og eksklusive ZnP.

Det kan umiddelbart ses at produktet med den laveste vandoptagelse giver den laveste respons ved absorptionsmaksimum ved 260 nm for zinkpyrithion. Den højeste respons fås for den maling der har den højeste vandoptagelse og den maling hvor zinkpyrithion er udenfor gelen. Dette tyder på at vandoptagelsen bestemmer udludningen af zinkpyrithion. Der er dog et forbehold der skyldes at disse målinger er udført i starten af forløbet, hvilket betyder at udludningen over lang tid ikke er kendt.

8.2.2 Maling med hydrofobe/hydrofile geler

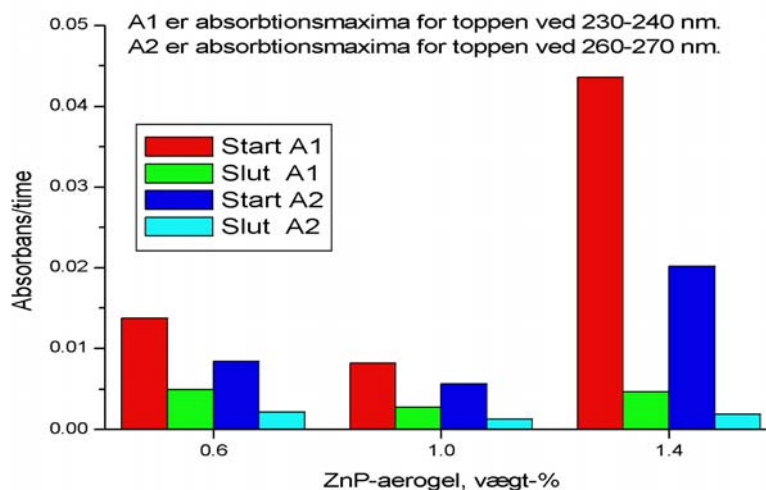
Malingrecepter med en hydrofob/hydrofil gel med zinkpyrithion er undersøgt med hensyn til udludning af ZnP. I denne undersøgelse er der anvendt demineraliseret vand som medium. I figur 8.8 er UV-absorptionsmaksimum ved 230-240 nm og 260-270 nm vist for 3 malingfilm. (Se også vandabsorption i figur 8.6)



Figur 8.8. UV-absorbans fra ZnP der udludes fra malingsfilm med forskellige koncentrationer af let hydrofob ZnP-aerogel.

Der er en initial stigning i absorbans som formentlig skyldes at vandoptagelsen ikke er nået til en ligevægt. Efter de første 2 dage ser det ud som om at stigningen i absorbans maksimum bliver linear som funktion af tiden.

Vi har tidligere konstateret at vandoptagelsen er meget afgørende med hydrofile aerogeler. Her ser det ud som om at absorbansen ikke følger vandoptagelsen, hvilket medfører at absorbans forløbet må evalueres lidt mere. Hældningen af kurven ved start og slut er vurderet og resultatet kan ses i figur 8.9.



Figur 8.9 Udludning af ZnP fra malingsfilm detekteret ved UV-absorbans, hvor malingsfilmen indeholder forskellige mængder let hydrofob ZnP-aerogel.

Den initiale hældningskoefficient er defineret som absorbans/time for de første 5 timer af målingen. Den høje absorbans i starten af forløbet skyldes formentlig at der er en lille mængde ZnP udenfor gelen. Dette kan forklares ved at gelen bliver dispergeret/revet i malingen og i denne forbindelse kan nogle partikler gå i stykker hvor ZnP faktisk kommer ud af partiklerne. Det må konstateres at vandoptagelse og udludning af biocid er relaterede egenskaber som påvirker målingen af UV-absorbans. Der er behov for at evaluere resultatet når systemet er i ligevægt. Hældningskoefficienten ved slutningen af målingerne er defineret som absorbans/time i perioden 30-70

timer. Resultatet er lidt overraskende idet hældningskoefficienten er den same for såvel den lave som den høje koncentration af ZnP-aerogel. Faktisk kan det konstateres et minimum, hvor der anvendes 1 vægt-% ZnP-aerogel i den våde maling. Dette betyder at disse resultater bør sammenlignes med andre egenskaber for at kunne forklare årsagen til dette fænomen.

8.2.3 Sammenfatning af udludningsforsøg

Det er vist at udludningsforsøg med malingfilm der indeholder hydrofile geler er initialt meget afhængig af malingfilmens vandoptagelse.

Malingfilm, der indeholder hydrofob/hydrofile geler, udviser ikke samme tendens til vandoptagelse. Endvidere er udludningen målt over længere tid. Følgende effekter kan ses:

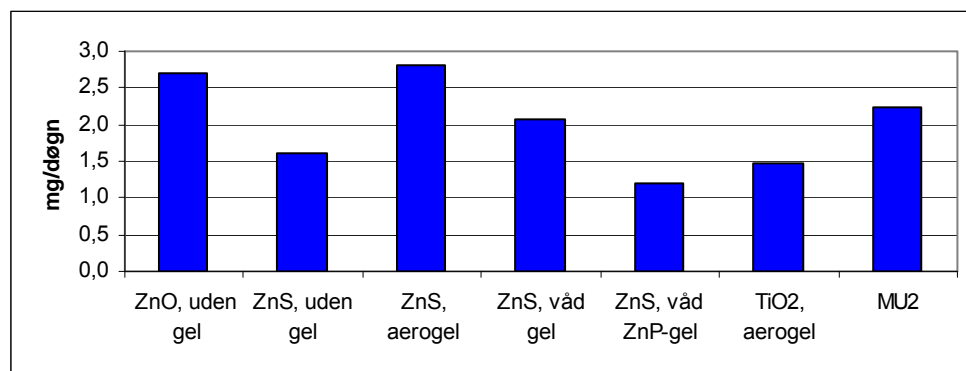
- Den udludede mængde ZnP er højere i starten af forløbet ved begge absorptions maksimum
- Over tid opnås en ligevægt af absorption (dvs. udludning)/time for alle prøver
- Den laveste og den højeste mængde gel med indkapslet ZnP viser same udludningshastighed
- Vurderingen af hvor stor mængde der skal bruges må derfor afhænge af den mængde der er nødvendig i praksis for at bibeholde den nødvendige begroingshæmning

8.3 Relativ poleringshastighed

En af de vigtige egenskaber er malingens polering, der må forventes at være relateret til sammensætning og de fysiske film egenskaber. Det er væsentlig at adskille forskellige effekter der stammer fra malingens sammensætning. Det er også vigtigt at beskrive resultaterne ud fra typen af maling.

8.3.1 Vandfortyndbare malinger

De målte poleringsdata baserer sig på de samme malinger, som er beskrevet i afsnit 5.1 med nogle enkelte udvidelser. De anvendte bindersystemer er alkyd/akryl med undtagelse af malingen med titandioxid der er fremstillet på akryl/harpiks bindere. Grunden til at de angivne data primært er baseret på alkyd / akryl bindersystem er at alkyden bidrager til poleringen og giver en pæn tør filmoverflade De anvendte geler er hydrofile. Som reference er Mille Ultimate2 (MU2) anvendt.



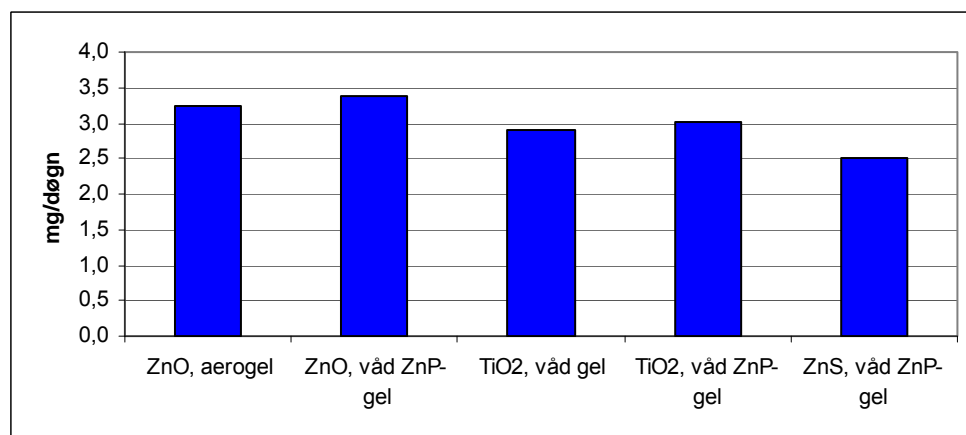
Figur 8.10 Poleringsdata udtrykt som vægttab per døgn for vandfortyndbare malinger med variation af pigment og gel.

Figur 8.10 viser at valget af pigment og valget af geltype har indflydelse på polering. Endvidere kan det ses at der kan opnås poleringseffekter der svarer til den kommercielle reference MU2.

Valget af pigment har en signifikant indflydelse på malingfilmens polering, hvor zinkoxid bidrager mest af de anvendte pigmenter endda på højde med den kommercielle reference. Maling med zinksulfid reducerer den relative poleringshastighed. Ved anvendelse af 0,8 vægt-% gel i den våde maling med zinksulfid kan det ses at malingfilmens polering øger. Den tørre tomme gel bidrager mere end de våde geler. Tilsætningen af en våd ZnP-gel reducerer poleringshastigheden, men dette skyldes nok primært at ZnP erstatter noget af gelen. Den kommercielle reference ligger her på niveau med malingen med zinksulfid og våd gel. Malingen med akryl/harpiks, titandioxid og aerogel viser en relativ poleringshastighed svarende til malingen med alkyd/akryl og zinksulfid uden gel. Resultaterne viser tydeligt at det er muligt at ændre den relative poleringshastighed ved at justere på den våde malingsammensætning, hvilket naturligvis ændrer sammensætningen hos den tørre malingfilm.

8.3.2 Opløsningsmiddelbaserede malinger

Indledende målinger af polering i 2009 kan ses i figur 8.11. Fra tidligere erfaring er det kendt at tilsætning af geler øger poleringshastigheden. I denne undersøgelse er silika- mængden 0,8 vægt-% i den våde maling.

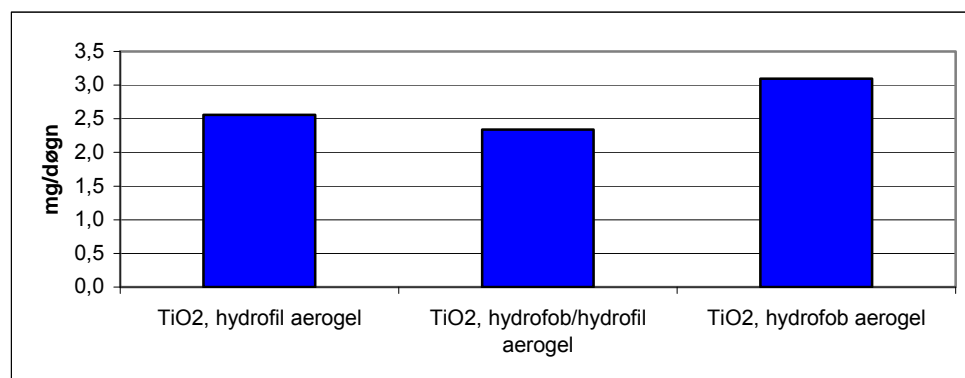


Figur 8.11 Poleringsdata udtrykt som vægttab per døgn for opløsningsmiddelbaserede malinger med variation af pigment og gel.

Det kan ses at zinksulfid som pigment giver knap så høj en poleringshastighed som tilsætning af titandioxid (figur 8.11). Generelt er poleringshastigheden

lidt høj i forhold til referencen Mille Ultimate 2. Det bør dog bemærkes at tilsætning af våd gel til disse malinger ikke er helt uproblematisk, da vådgelen var tilpasset vandfortyndbare malinger.

Der er endvidere målt på et produkt hvor gelens hydrofobe/hydrofile egenskaber er varieret, se figur 8.12.



Figur 8.11 Poleringsdata udtrykt som vægttab per døgn for opløsningsmiddelbaserede malinger med variation af pigment og gel.

Hvis poleringsdata i figur 8.12 sammenholdes med vandoptagelse i figur 8.4 kan det ses at der er en sammenhæng imellem disse egenskaber. Resultaterne indikerer at et højere vandoptag fremmer den målte poleringsrate. Det bør understreges at den anvendte målemetode til poleringsrate er en screeningsmetode over kort tid. Endvidere bør det bemærkes at det på dette grundlag ikke er muligt at konstatere, hvilke overfladeegenskaber der er de bedste.

Der er ikke målt poleringsdata for de sidste generationer af udviklingsprodukter. Årsagen er at en øgning af binderindhold har betydet at der ikke opnås ligevægt med hensyn til vandoptagelse indenfor 1 døgn. Dette betyder at den screeningsmetode der er anvendt for bestemmelse af poleringsdata ikke kan anses for at være retvisende for disse malingsystemer. Det betyder at metoden bør videreudvikles.

8.3.3 Sammenfatning poleringshastighed

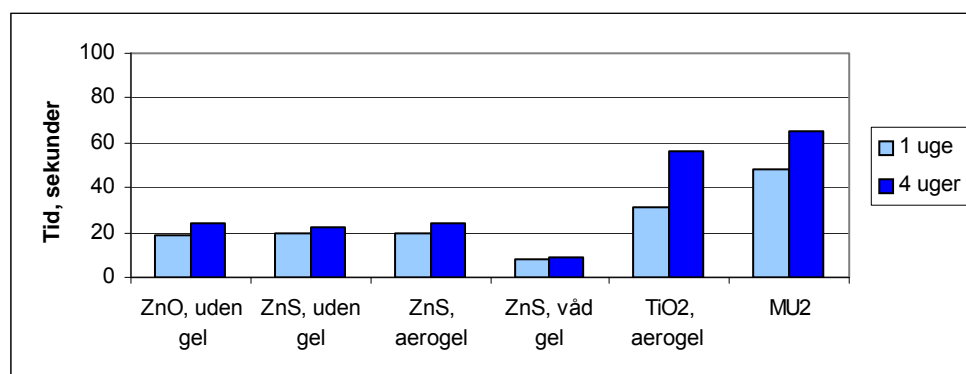
Det kan konkluderes at anvendelse af geler påvirker maling filmens poleringshastighed. Gelens overflade egenskaber og tørre/våde tilstand har en tydelig påvirkning. Valget af bindersystem og pigment påvirker også resultatet. Det kan konkluderes at malingfilmens vandoptagelse påvirker ikke alene den relative polering men også hvordan målingen skal foretages.

8.4 Pendul hårdhed / Mekaniske egenskaber

Alle målinger er udført i klimarum ved 23° C og 50±5% RH. Som udgangspunkt må man forvente at et alkydsystem er blødere end et akrylsystem. Hertil kommer at der også kan være stor forskel imellem vandfortyndbare produkter og opløsningsmiddelbaserede.

8.4.1 Vandfortyndbare systemer

Der er målt pendulhårdhed på udvalgte vandfortyndbare malingsystemer, se figur 8.13. Malingerne med zinksulfid er alkyd/akrylsystemer og malingen med titandioxid er et harpiks/akrylsystem.

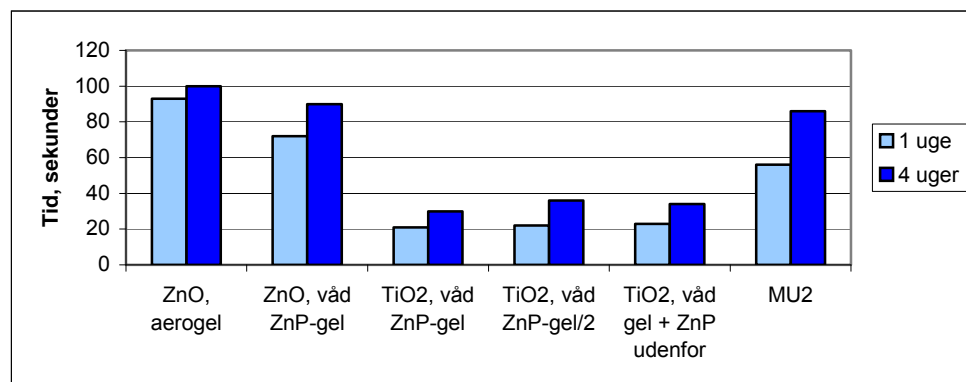


Figur 8.13 Hårdhed bestemt for vandfortyndbare malinger.

Det er meget tydeligt at alkyd/akrylsystemerne generelt er mindre hårde. Det vandfortyndbare harpiks/akrylsystem ligner mere den opløsningsmiddelbaserede reference.

8.4.2 Opløsningsmiddelbaserede systemer

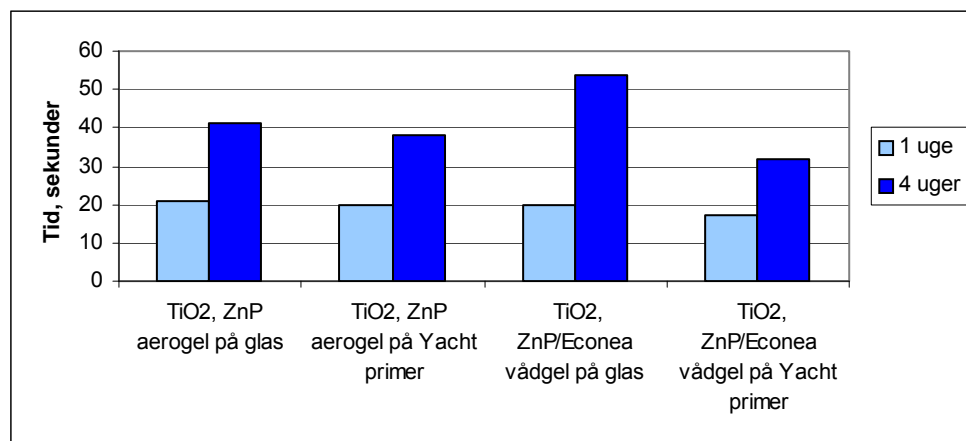
Der er målt pendulhårdhed på et antal opløsningsmiddelbaserede malinger og sammenlignet med referencen. Dog skal det konstateres at pigment og valg af gel har en betydelig indvirkning på resultatet. Gelmængden er baseret på at der skal være 0,8 vægt-% silica i den våde maling.



Figur 8.14 Hårdhed målt på opløsningsmiddelbaserede malinger efter tørring.

Generelt stiger hårdheden med tiden. Den meget tydelige reduktion af hårdheden ved anvendelse af våde geler (figur 8.14) kan skyldes at disse våde geler oprindeligt var designede til vandfortyndbare malinger. Maling med zinkoxid giver her en hårdhed på samme niveau eller højere som den kommercielle referencemaling Mille Ultimate 2 (MU2).

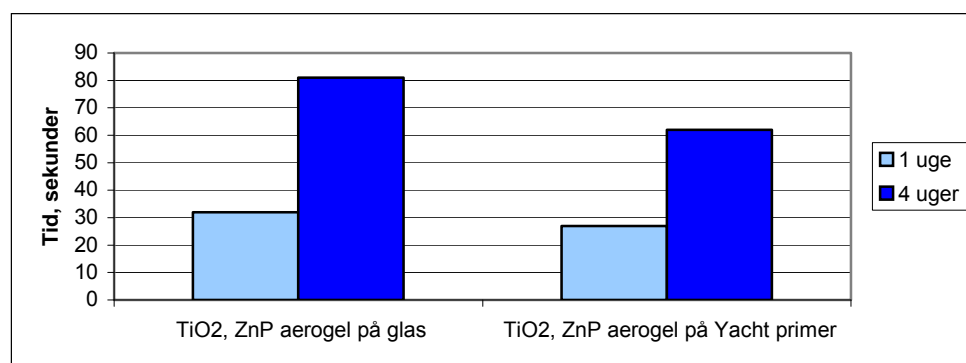
Der er udført hårdhedsmåling på malingfilm i 2010, der er påført forskellige underlag. Den traditionelle måde ved disse målinger er at påføre malingen på glas. Hårdheden måles efter 7 døgn og efter 1 måneds tørring af malingfilmen for at bestemme hårdhedsudviklingen i malinglaget over tid, se figur 8.15.



Figur 8.15 Hårdhed målt på opløsningsmiddelbaserede malinger (2. generation 2010), der er påført glas respektive en yacht primer.

I figur 8.15 ses måleresultater for to malinger (2010) der efter en justering af binder-sammensætning og en øgning af bindermængden har vedhæftning til en kommerciel yacht primer. Det kan konstateres at disse malinger er relativt bløde sammenlignet med den kommercielle reference MU2 i figur 8.14, hvilket formentlig skyldes bindersammensætningen.

På grund af den bløde overflade er der lavet en 3. generation opløsningsmiddel-baserede malinger i 2011. Her er bindersammensætningen justeret igen, men hvor bindermængden er bibeholdt. Hårdheden for 3. generation maling, se figur 8.16.



Figur 8.16 Hårdhed målt på opløsningsmiddelbaserede malinger (3. generation 2011), der er påført glas respektive en yacht primer.

Den nye sammensætning har god vedhæftning til yacht primeren og hårdheden er højere. (Se også afsnit 5.6, tabel 5.1)

8.4.3 Sammenfatning pendulhårdhed

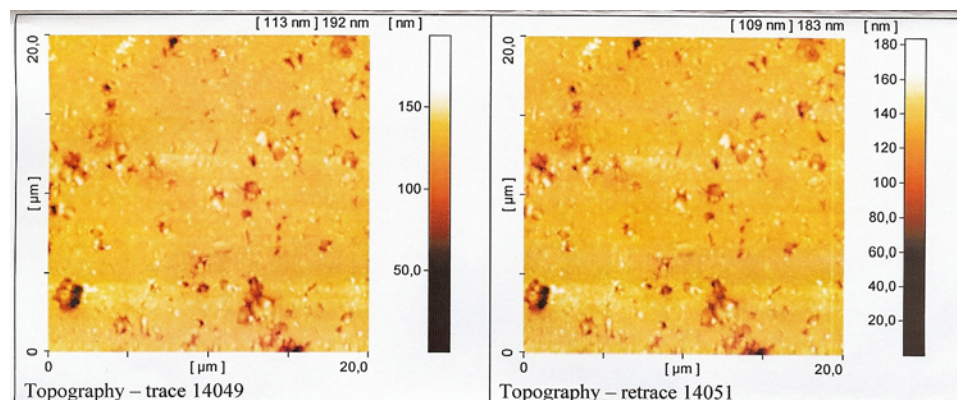
For de vandfortyndbare malinger kan det konstateres at alkyd/akryl produkterne er blødere end harpiks/akryl produkterne. Hertil kommer at våde geler ser ud til at reducere hårdheden. De opløsningsmiddelbaserede malinger har samme problemstilling med hensyn til våde geler.

Det kan konstateres at valget af bindersystem, herunder også mængden af binder, har stor indflydelse på den tørre malingoverflades hårdhed. Det kan også ses at valget af pigment og gel har en stor indflydelse. Endvidere har underlaget indflydelse på hårdheden, hvilket her må formodes at skyldes at

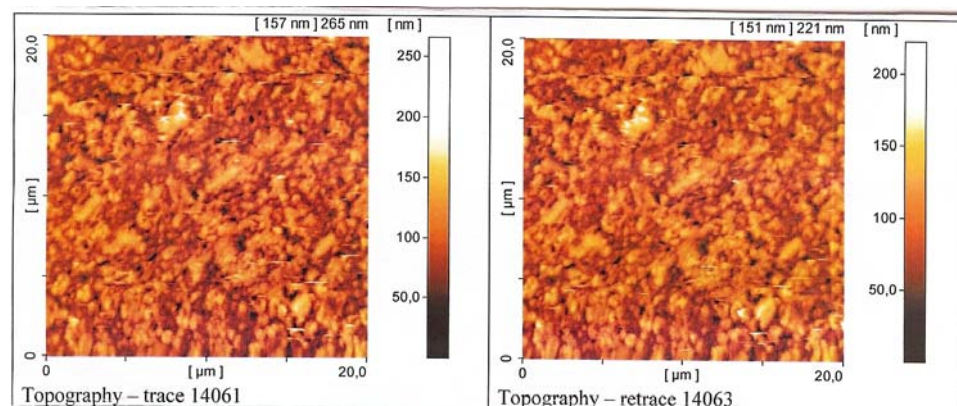
den anvendte primer blandes med den påførte maling på grund af genopløselighed.

8.5 AFM mikroskopi

Der er udført enkelte undersøgelser på en opløsningsmiddelbaseret maling som tør film, men eksponeret under vand. Forsøget skal alene ses som et eksempel på hvad der kan ske med en malingsoverflade, der indeholder en gel, efter at overfladen er eksponeret for vand. Gelmængden er i dette eksempel ca. 0,4 vægt-%. Da gelen har en lav vægtfylde svarer det til ca. 2 volumen %. Billederne repræsenterer 20x20 μm .



Figur 8.18 Efter 30 minutters eksponering i demineraliseret vand er malingsfilmens overflade glat. Overfladestrukturen er registreret ved hjælp af AFM.



Figur 8.19 Efter 72 timers eksponering i demineraliseret vand er malingsfilmens overflade kvældet. Overfladestrukturen er registreret ved hjælp af AFM.

Resultaterne viser at gelen er til stede i overfladen. Der er også tale om en jævn fordeling af den tilsatte gel. Endvidere kan det ses at topografien i nanoskala bliver mere ru efter 72 timers eksponering mod vand sammenlignet med 30 minutter. Det skyldes efter vores vurdering primært vandoptagelse/kvældning af aerogelen. Effekten af denne vandoptagelse i overfladelaget kan have betydning for to forskellige fænomener. Det ene fænomen er den fysiske struktur i sig selv. Det andet fænomen er at biocidets/aktivstoffets opløselighed vil blive påvirket grundet at dette er indkapslet i et kvældet materiale, der således kan fremme opløseligheden i selve overfladelaget.

Der er udført en række undersøgelser der tyder på at en overflades struktur kan have indflydelse på bio-fouling. En af disse undersøgelser er udført af Kesel, A. & Liedert, R. (12, 13) på "Hochschule Bremen", hvor man prøver at efterligne strukturen i en hajs hud, som ligner sribede bevægelige skaller (mikro-skala). Striberne antyder at der er højdeforskelle. Det syntetiske materiale der anvendes er en silicone formulering.

Den samme gruppe har i samarbejde med JPK instruments undersøgt hvordan rurer sætter sig fast på to forskellige overflader, aluminium og Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) med AFM. AFM optagelserne er optaget 24 timer efter at rurerne er distribueret på overfladen i artificielt havvand. PDMS er interessant i forbindelse med "anti-biofouling" da rurer godt kan udvikle sig på materialet men ikke er i stand til at hæfte på materialet i samme grad som almindelige hårde overflader grundet lav overfladespænding. Derfor kan PDMS anvendes som "fouling-release" overflade.

Undersøgelsen viser at rureres cement ser forskelligt ud i nanoskala på de to overflader (14). Cementoverfladen på aluminium ser relativt jævn ud, hvilket må betyde at rurerne får godt fat og fylder ujævnheder ud. Cementens topografi på PDMS ser meget anderledes ud. Der er meget større højdeforskelle endda helt op til ca. 400 nm. Cementen ligner tråde der går på kryds og tværs, hvilket tyder på at den mekaniske styrke hos denne cement må forventes at være lavere.

Ligeledes hævder Bonduel et.al. (15) at tilsætning af nanorør i kulstof slikone "Fouling release" systemer reducerer rureres mulighed for at cementere sig fast. Der foreligger en lignende effekt når alger studeres og her er der endda vist at effekten er afhængig af at man har fundet et koncentrationsoptimum for tilsætningen af nanorør.

Med baggrund i de ovenstående undersøgelser kan man ikke umiddelbart konkludere at tilsvarende effekter vil opstå for en anti-fouling maling med silica-gel. Men den kvældede gelstruktur i malingoverfladen kan godt minde om rureres cementstruktur på PDMS. Da der indenfor denne projektramme ikke var mulighed/ressourcer for at undersøge hvilken betydning den kvældede gelstruktur har, foreligger kun muligheden at sammenligne laboratoriedata med felt forsøg og udfra disse vurdere om gelens kvældning har en effekt i sig selv.

8.6 Overmaling og vedhæftning

En forudsætning for at kunne afprøve et produkt på lystbåde er at produktet hæfter på forskellige underlag. Til disse forsøg er der valgt 3 forskellige primere fra Hempel (Yacht Primer, Light Primer og High Protect), referencemalingen (Mille Ultimate 2) og forsøgsmalingen ovenpå sig selv. Den generelle procedure består i at påføre primer respektive maling på glas med spalteapplikator. Der påføres 120 µm våd malingfilm per gang. Malingen tørrer 1 døgn før overlakering med ny maling.

Forsøgsmalingen påføres ovenpå en anden malingfilm, der har tørret i et døgn, hvorefter der er undersøgt om der er god vedhæftning imellem lagene. Dette gøres ved at beskadige malingfilmen, hvor et X skæres i overfladen med en skarp kniv. Vedhæftning vurderes herefter ved at lave en tapetest over krydset. Samtidig vurderes malingfilmens udseende. Resultaterne kan ses i tabel 8.1. Det kan konstateres at overmaling af Yacht Primer giver flere problemer end overmaling af andre primere. Årsagen er at Yacht Primeren

genopløses, hvilket også sker når den er påført Mille Ultimate 2. Det der bør bemærkes at når malingen deler i flere lag i forbindelse med vedhæftningstestene så deler den ikke imellem de to lag. Delingen sker faktisk i primer laget. Dette tyder på at der skal udføres forsøg, hvor pigmentvolumenkonzentrationen nedsættes. Generation 2 og 3 malingerne har derfor en anderledes formulering med højere koncentration af bindere. Denne ændring giver efterfølgende god vedhæftning.

Tabel 8.1 Overmalning med forsøgsmaling på forskellige produkter.

Primer	Gel	Yacht Primer	Light Primer	High Protect	Mille Ultimate 2	Sig selv
Prøve	Vægt-%	Med X	Med X	med X	med X	med X
TiO ₂ , uden gel	0,00	deler	Ok	Ok	Ok	Ok
TiO ₂ , aerogel	0,36	deler	Ok	Ok	Ok	Ok
TiO ₂ , ZnP-aerogel	0,60	deler	Ok	Ok	Ok	Ok
TiO ₂ , ZnP-aerogel	0,83	deler	Afsmitning	Afsmitning	Ok	Ok
TiO ₂ , ZnP-aerogel	1,65	deler	Afsmitning	Afsmitning	Ok	Afsmitning
TiO ₂ , ZnP-aerogel, 2. generation, 2010 *	2,2	Ok			Ok	Ok
TiO ₂ , ZnP/Econea vådgel, 2. generation, 2010 *	1,49 (tørstof)	Ok			Ok	Ok
TiO ₂ , aerogel, 2. generation, 2011 *	0,72	Ok			Ok	Ok

MU2 og alle forsøgsmalinger : Blandes med Yacht primer ved ved påføring.

MU2 : Kryds slipper fra glasplade

Sig selv : Kryds slipper fra glasplade

* : Pigmentkoncentrationen er nedsat ved at øge bindermængden.

Bindersammensætningen er også justeret

8.7 Konklusioner baseret på laboratorietest

En række overordnede konklusioner kan drages ud fra resultaterne af de foretagne undersøgelser.

Med hensyn til vandfortyndbare bindersystemer kan følgende konkluderes:

- Alkyd / Akryl systemet giver polering uanset hvilke komponenter der bruges i øvrigt. Det skyldes at alkyden er oxidativt tørrende, dvs. materialet er kridtende.
- Harpiks / Akryl systemet polerer når der er andre komponenter tilstede som bidrager til polering. Harpiksmængden kan øges, hvilket bidrager til den relative poleringshastighed. Akryl systemet er fysisk tørrende, giver derfor kortere tørretid.
- Malingens vandoptagelse er for vandfortyndbare systemer afhængig af valget af bindersystem, specielt når tørretiden er lang.
- Geler bidrager endvidere til malingens vandoptagelse, hvilket kan være kritisk for en vandfortyndbar maling. De vandfortyndbare malinger giver en relativt blød malingfilm, specielt med alkyd/akrylsystemet. Det er derfor malingfilmens overfladeegenskaber der er afgørende for om den færdige bundmaling har en tilstrækkelig begroingsbeskyttende effekt.

En generel problemstilling med vandfortyndbare malinger er at det kan være svært at fjerne luft fra prøverne. Gelerne har en negativ indflydelse idet der under fremstillingen bliver pisket luft ind i prøverne. Og luften er svær at få ud igen. Det kan resultere i "pinholes" efter at malingen er påført. Det er specielt kritisk når der kun påføres et lag, hvilket ofte er tilfældet når man laver

paneler til rafts. Malingen påføres med spalteappikator. Ved påføring i flere lag er problemet mindre.

På baggrund af afprøvning af harpiks/akryl systemer til opløsningsmiddelbaserede malinger kan følgende konkluderes

Den relative poleringshastighed kan justeres ved at justere på bindersystemet, pigmentvalget og gel sammensætningen.

- Det er vist at gel sammensætningen er af afgørende betydning både med hensyn til vandoptagelse, udludning af zinkpyrithion, poleringshastighed, mekaniske egenskaber og overfladestruktur.
- Gelens hydrofobe/hydrofile egenskaber er meget vigtige for brugsegenskaberne og resultaterne peger på at det er fordelagtigt at anvende en delvist hydrofob gel.
- De våde geler har tendens til at reducere malingfilmens hårdhed og poleringsegenskaber.
- Mængden af gel skal optimeres for at optimere/minimere vandoptagelse og overfladeruhered. Ved nedsækning af malingfilmen i vand opstår en kvældning i overfladen af malingfilmen, som vi tilskriver gelen og det er denne kvældning der skal optimeres.

Ved overmaling på Yacht primer, er det konstateret at malinglagene blandes og malingen bliver blødere. Det er derfor nødvendig at øge bindermængden i forsøgsmalingen for at opnå en bedre hårdhedsudvikling for malingfilmen. En anden betragtning er at bidraget til relativ poleringshastighed fra gelerne kan betyde at det ikke er strengt nødvendigt at pigment/fyldstof delen bidrager til polering. Det afgørende er hvordan beskyttelsen overfor begroning opnås.

9 Feltforsøg

Der er udført en lang række feltforsøg for at opnå det der kaldes ”proof of concept”. Dette er til enhver tid en forudsætning at kunne nå det kommercielle marked. Formålet har derfor været at bevise at den anvendte teknologi er anvendelig til fremstilling af anti-fouling maling til lystbåde.

9.1 Indledende test i Oman 2009

Resultaterne fra forsøgene i Oman vil kunne bidrage til en effektiv produktudvikling alene på grund af at begronings resultater kan opnås indenfor få uger som følge af de høje vandtemperaturer.

Da der kan opnås meget hurtige resultater i Oman sammenlignet med Danmark er der fremstillet paneler af en række malinger med henblik på at få en hurtig vurdering af begroning.

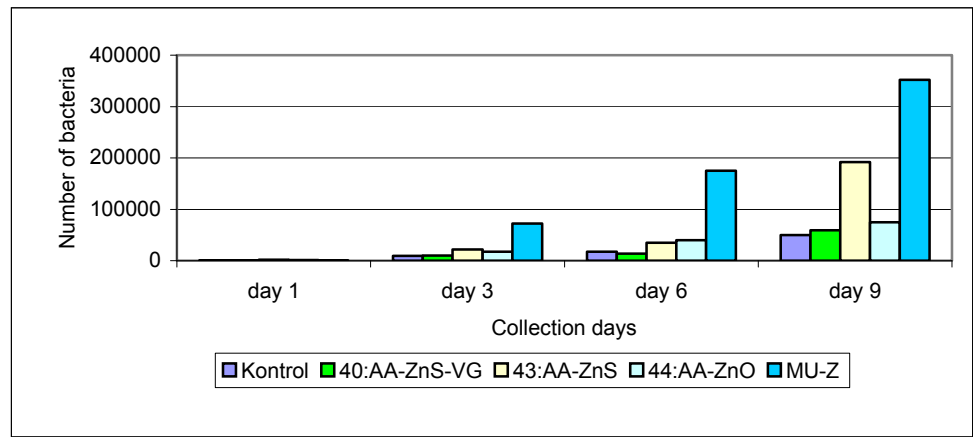
Tabel 9.1. Beskrivelse af maling til kompletterende undersøgelser

Serie	Maling	Malingkode
1	Akrylplade	Kontrol
2	Vandfortyndbar maling med Zinksulfid (nr. 2.43)	43:AA-ZnS
3	Vandfortyndbar maling med Zinksulfid og våd gel med PVA (nr. 2.40)	40:AA-ZnS-VG
4	Vandfortyndbar maling med Zinkoxid (nr. 2.44)	44:AA-ZnO
5	Reference: Mille Ultimate som 2-komponent med Zinkpyrithione	MU-Z
6	Reference: Mille Ultimate uden Zinkpyrithione	MU
7	Vandfortyndbar maling med Titandioxid, (nr. 2.49)	49: HA-TiO ₂
10	Vandfortyndbar maling med Titandioxid, anatas og våd gel (nr. 2.39)	39: HA-TiO-VG
11	Vandfortyndbar maling med Zinksulfid og tom aerogel (nr. 2.45)	45: AA-ZnS-AGT

9.1.1 Dannelse af bakteriefilm (på objektglas/ aminosilan prep. glas)

I figur 9.1 kan de foreløbige resultater fra bakterietest på objektglas ses. Resultaterne kan sammenfattes på følgende måde:

- Kontrollen har bemærkelsesværdigt lav bakteriebegroning. Denne effekt skyldes formentlig aminosilanbehandlingen.
- Mille Ultimate 2 med zinkpyrithion ser ikke ud til at have nogen hæmmende effekt på bakterier.
- Maling med zinkoxid ser ud til at have bakteriehæmmende effekt.
- Maling med zinksulfid har ikke tilsvarende bakteriehæmmende effekt som zinkoxid.
- Maling med zinksulfid og våd gel har bakteriehæmmende effekt. Gelen ser ud til at give en bakteriostatisk effekt.

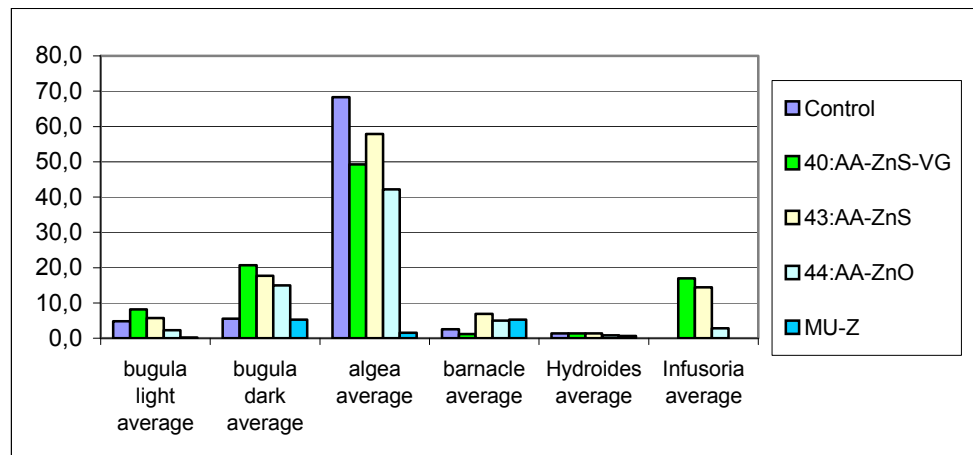


Figur 9.1 Tælling af bakterier over 9 døgn

9.1.2 Makro-fouling på objektglas

I figur 9.2 kan de foreløbige resultater af makrofouling, dvs. begroning ses. Antallet af arter er talt på malingen efter 22 dage og ikke på filtret. De foreløbige resultater kan sammenfattes på følgende måde:

- Kontrollen, dvs. aminosilanbelægningen vurderes ikke at have effekt overfor alger, men har en eller anden effekt overfor mosdyr, rurer og infusionsdyr.
- Mille Ultimate med zinkpyrithion har begroningshæmmende effekt
- Maling med zinkoxid har en begrænset effekt over nogle arter, mest overfor infusionsdyr.
- Maling med Zinksulfid har ikke den samme effekt som maling med zinkoxid, formentlig grundet at zinkoxid fremmer polering mere end zinksulfid.
- Maling med zinksulfid og aerogel (silikat) har primært effekt overfor rurer (men reducerer også alger).
- Maling med zinksulfid inkl. aerogel (silikat), zinkoxid og zinksulfid har effekt overfor alger, hvor effekten følger poleringshastighedn.



Figur 9.2 Makro-fouling på objektglas

Gelens effekt overfor rurer kan menes at være overraskende, men der er udført en række studier på PDMS hvor overfladestruktur er i fokus (12, 13, 14, 15). Disse studier tyder alle på at rurer faktisk undgår overflader med ujævnheder i en bestemt størrelsesorden (nano-skala).

9.2 Raft-test i Danmark 2009

Der er udført raft-test i Danmark i to forskellige havne i 2009. Resultaterne er beskrevet i de næste 2 afsnit.

9.2.1 Raft-test i Jyllinge havn

Mille Ultimate 2 og egne recepter med Zinkoxid er anvendt som referencer. På hver raft er der en kommerciel reference (MU2) og en blank panel. Der er anvendt (2)-3 raft til vandfortyndbare- og 1-(2) raft til opløsningsmiddelbaserede malinger . I alt 16 malingsformuleringer.

Der er fremstillet 2-3 paneler af hver maling. Den relative poleringshastighed er så vidt muligt valgt som et gennemsnits niveau svarende til Mille Ultimate 2. Dog med nogen højere og nogen lavere.

Der er anvendt to bindersystemer til vandfortyndbare malinger.. I disse bindersystemer er 2 pigmenter og våde geler; den tomme og med zinkpyrithion (ZnP) (som reference) afprøvet. !

Der er fremstillet et antal opløsningsmiddelbaserede malinger med et bindersystem, et udvalgt pigment og forskellige geler. Dette valg skyldes at opløsningsmiddelbaserede malinger er mere hurtigtørrende end vandfortyndbare og er et alternativ hvis sejlerne ikke kan acceptere tørretiderne for vandfortyndbare malinger.

I tabel 9.2 er en oversigt over de malinger der er anvendt ved raft forsøg i Jyllinge.

Tabel 9.2 Malinger der er anvendt til raft i Jyllinge havn, 2009

Type	Bindersystem	Pigment	Gel	Gelkonc. Vægt-%	Biocid
Vandig	Alkyd/akryl	ZnS	Gel, våd	8	Ingen
Vandig	Alkyd/akryl	ZnS	Ingen	0	Ingen
Vandig	Alkyd/akryl	ZnS	Gel, våd	8	Ingen
Vandig	Alkyd/akryl	ZnS	Gel, våd	8	ZnP
Vandig	Harpiks/akryl	TiO ₂	Ingen	0	Ingen
Vandig	Harpiks/akryl	ZnO	Ingen	0	Ingen
Vandig	Harpiks/akryl	ZnS	Gel, våd	8	Ingen
Vandig	Harpiks/akryl	ZnS	Gel, våd	8	ZnP
Opløsningsmiddel	Harpiks/akryl	TiO ₂	Ingen	0	Ingen
Opløsningsmiddel	Harpiks/akryl	TiO ₂	Aerogel	0,8	Ingen
Opløsningsmiddel	Harpiks/akryl	ZnO	Aerogel	0,8	Ingen
Opløsningsmiddel	Harpiks/akryl	TiO ₂	Gel, våd	8	Ingen
Opløsningsmiddel	Harpiks/akryl	TiO ₂	Gel, våd	8	ZnP
Opløsningsmiddel	Reference, MU2	CuO+ZnO	Ingen	0	ZnP
Opløsningsmiddel	Reference, MU	CuO+ZnO	Ingen	0	Ingen

9.2.1.1 Resultater Jyllinge havn

Raftene er eksponeret i Jyllinge havn fra midten af maj 2009 til slutningen af oktober 2009. Der er samlet eksempler på resultater i bilag A. Ved den sidste inspektion af rafts i Jyllinge 2009 er der taget billeder af rafts før og efter spuling med vand, hvilket viser om begroningen sidder fast eller ej. Da der er mange resultater er de overordnede resultater samlet i punktform:

- Mille Ultimate uden zinkpyrithione (aktivator) er væsentligt mere begroet end Mille Ultimate 2 med ZnP. Mille Ultimate svarer således til basen i 2-komponent systemet Mille Ultimate 2. Begroningen fjernes ved spuling med vand på Mille Ultimate (MU2) i slutningen af sæsonen.
- Generelt har alle de vandfortyndbare produkter (som er baseret på alkyd/akryl og harpiks/akryl) en film hvor det er nemt at fjerne slimlag og alger med en finger, men hvor bryozo'erne sidder fast. Efter spuling med vand er der en tydelig forskel imellem de malinger der indeholdt gel med ZnP sammenlignet med andre geler. Dvs effekten af ZnP kan ses.
- Den sidste vandfortyndbare, der indeholder Zinkoxid og har ingen synlig vækst af bryozo'er.
- Opløsningsmiddelbaseret maling der indeholder titandioxid samt en tom gel er på højde med de bedste vandfortyndbare malinger til trods for at den er biocidfri.
- Opløsningsmiddelbaseret maling med ZnP (samme tilsætning som Mille) ser nærmest bedre ud end Mille, men der er forskel øverst og nederst, så forskellen behøver ikke at være signifikant. Umiddelbart ser det ud som om Mille polerer mere end de afprøvede opløsningsmiddelbaserede malinger.

Produkter hvor begroningen ikke sidder fast vil klare sig bedre hvis der var mere vandbevægelse, f.eks. som en båd der sejler en gang imellem. Dette betyder at de bedste produkter i denne serie test fortsat er opløsningsmiddelbaserede, men dog uden kobber og uden zinkoxid.

Der er ikke konstateret tilstedeværelse af rurer i Jyllinge i testperioden 2009.

9.2.2 Raft-test i Svanemøllen havn 2009

Der er lavet 2 rafts, med 12 pladser til paneler på hver. Raftene er sat op på tilsvarende måde som i Jyllinge (mod syd og ved siden af hinanden) sådan at afprøvningsbetingelserne er så ensartede som muligt.

Som reference maling anvendes Mille Ultimate 2. På hver raft er der en kommerciel reference (MU-2) og et blank panel. Der er brugt 1 raft til de malinger med geler der udviste lovende resultater i Jyllinge havn juni 2009 og endvidere er der brugt 1 raft til kompletterende forsøg. Der er fremstillet 2-3 paneler af hver maling.

Der er fremstillet opløsningsmiddelbaserede malinger udfra retningsrecepter med pigment og geler. Der er endvidere anvendt nye geler med zinkpyrithione identisk med tidligere anvendte geler, samt en udgave der forventes at være mere homogen..

I tabel 9.3 er en oversigt over de malinger der er anvendt ved raft forsøg i Svanemøllen. Generelt er der 2 forsøgsmalinger med 2 replikater ude i siderne og 2 forsøgsmalinger med 3 replikater i midten. Dette princip er dog fraveget i de kompletterende forsøg. Panelerne er fremstillet og sat ud i starten af juli.

Tabel 9.3 Malinger der er anvendt til raft i Svanemøllen havn, 2009

Type	Bindersystem	Pigment	Gel	Gelkonc. vægt-%	Biocid
Vandig	Alkyd/akryl	ZnS	Gel, våd	8	ZnP
Vandig	Harpiks/akryl	ZnS	Gel, våd	8	ZnP
Opløsningsmiddel	Harpiks/akryl	TiO ₂	Gel, våd	8	Ingen
Opløsningsmiddel	Harpiks/akryl	TiO ₂	Gel, våd	8	ZnP
Opløsningsmiddel	Reference, MU2	CuO+ZnO	Ingen	0	ZnP

9.2.2.1 Resultater Svanemøllen havn

Der er samlet resultater fra raft-test i Svanemøllen, hvilket kan ses i bilag A. Ved den sidste inspektion af rafts i Svanemøllen 2009 er der taget billeder af rafts før og efter spuling med vand, hvilket viser om begroningen sidder fast eller ej. Da der er mange resultater er de overordnede resultater samlet i punktform:

- Referencen Mille Ultimate 2 med zinkpyrrithione er rimelig god.
- Det bedste forsøgsprodukt er det solventbaserede med titandioxid og gel med ZnP. Den ser umiddelbart ud til at være næsten på højde med referencen. Efter at alle paneler er spulet med vand kan forskellene ses tydeligere.
- Forsøgsmalingen med ZnO og gel ser ud til at være bedre end de andre forsøgsprodukter.
- De vandfortyndbare malinger har problemer med bryozo'er der vokser in fra kanten. Disse overflader kan ikke spules rene.
- Efter spuling af panelerne er det bedste forsøgsprodukt en opløsningsmiddelbaseret maling med titandioxid og med den nye gel med bedre fordeling af ZnP.
- En halvering af gelmængden giver fortsat et tydeligt dårligere resultat.
- Når ZnP tilsættes i samme mængde men udenfor gelen giver det et dårligere resultat.
- Generelt sidder bryozo'er godt fast, hvis de er vokset ind over malinglaget. Men for de bedste opløsningsmiddelbaserede forsøgsmalinger er det kanteffekter, der ikke forventes at opstå på et bådskrog.

Der er ikke konstateret rurer i denne undersøgelse.

9.3 Panel-test i Oman 2010

I Oman er alle paneler placeret på samme niveau under vandet, så prøvernes betingelser er ens på dette punkt. Der er udført dobbeltbestemmelser hvor alle paneler er bedømt ca. hver anden uge. Bedømmelserne består i dels en "rating" der beskriver begroingsniveauet, dels en bedømmelse af hvilke vækstformer der er tilstede. Forsøget er udført over ca. 2,5 måneder.

Tabel 9.4 Malinger der er anvendt til raft i Oman 2010

Type	Bindersystem	Pigment	Gel	Gel-koncentration	Biocid	Biocoid koncentration
Opløsningsmiddel	Reference	CuO+ZnO				
Opløsningsmiddel	Harpiks/akryl	TiO2	Aerogel	0,7	Ingen	0
Opløsningsmiddel	Harpiks/akryl	TiO2	Aerogel	1,2	ZnP	0,26
Opløsningsmiddel	Harpiks/akryl	TiO2	Aerogel	1	ZnP	0,26
Opløsningsmiddel	Harpiks/akryl	TiO2	Aerogel	1,15	Ingen	0
Opløsningsmiddel	Harpiks/akryl	TiO2	Aerogel	0,7	ZnP	0,40
Opløsningsmiddel	Harpiks/akryl	TiO2	Aerogel	1,35	ZnP	0,40
Opløsningsmiddel	Harpiks/akryl	TiO2	Aerogel	2,2	ZnP	0,80
Opløsningsmiddel	Harpiks/akryl	TiO2	Våd gel	5,5	ZnP	0,48

9.3.1 Resultater fra Oman 2010

Resultaterne efter 2,5 måned skal betragtes som screening og retningsgivende. Referencen har tydelig antibegroningseffekt.

De bedste produkter har en relativt høj gelkoncentration og en ZnP mængde på 0,8 vægt-%. Der er alger og hydrozoa på panelkanterne.

Der er nogle grønalger og hydrozoa på malingfilmen, men der er forskel i forhold til kanterne. Efter vaskning/spuling af panelerne var der stadig alger og hydrozoa som sad fast i malingfilmen.

9.4 Raft-test i Danmark 2010

Der er udført raft test i Jyllinge havn, Horsens havn og Svanemøllen havn i 2010. Der er lavet 2 rafts, med 12 pladser til paneler på hver. Raftene sættes op på samme måde sådan at afprøvningsbetingelserne bliver så ensartede som muligt. Raftene vender mod syd og er placeret ca. 0,5 m under vandlinien. De testede prøver kan ses i tabel 9.5.

Tabel 9.5 Malinger der er anvendt til raftforsøg i Danmark 2010

Kode	Pigment	Aktivstof /geler	Koncentration gel (vægt-%)	Biocidkoncentration (vægt-% våd maling)
MUZ	CuO+ZnO	ZnP		4-6 % ?
REF-Z-E	ZnO	Econea		< 6 %
P1-DI-Z	TiO2	Aerogel (DI-Z), Gel SG 74, ZnP	2 ?	< 1 %
P2-WO-ZE	TiO2	Vådgel (WO-ZE), Gel SG 80A, våd ZnP-Eco	10	< 0,8 %
T-DI-Z	TiO2	Alex-gel (DI-Z-0,6)	1,77	< 1,1 %
T-DI-Z/2	TiO2	Alex-gel (DI-Z-0,6) halv mængde, titandioxid	0,82	< 0,5 %
T-DIT-Z	TiO2	1.78 men med ZnP udenfor gelen	0,7 (1,06 ZnP)	< 1, %
T-DI	TiO2	Aerogel, hydrofil	0,7	
T-WO-E	TiO2	(WO-E); Gel SG62A, våd Econea	5,3	< 0,15 %

9.4.1 Reultater fra Jyllinge havn

Det samlede resultat er ikke så godt som ønsket. Men omvendt er der begroning på alle paneler (også referencen) ved sæsonens slutning, se bilag B. De bemærkelsesværdige resultater er:

- Maling med aerogel uden biocid giver et rimelig godt resultat på grund af at begroningen ikke sidder meget hårdt fast.
- Maling med våd gel, hvor Ecomea of og ZnP er kombineret giver et tilsvarende resultat.
- Generelt er der meget begroning sidst på sæsonen.

9.4.2 Raft-test i Horsens havn

Det samlede resultat er en kombination af begroning, hvor godt den sidder fast og helhedsindtrykket, se bilag B.

- Maling med aerogel og biocid giver et rimelig godt resultat på grund af at begroningen ikke sidder meget hårdt fast.
- Maling med vådgel, hvor Ecomea of og ZnP er kombineret giver et tilsvarende resultat, men begroningen kan vaskes af.
- Malingerne ser ud til at være for bløde/polerende, hvor vådgeler bidrager mere end tørre geler.

9.4.3 Raft-test Svanemøllen havn

Resultaterne stammer fra oktober 2010, se bilag B. De generelle konklusioner er:

- Resultatet for maling med geler inklusive biocider er i oktober svarende til referencen.
- Maling med aerogel og biocid giver et bedre resultat end et produkt uden biocid.
- Maling med reduceret mængde gel/biocid giver ikke et bedre resultat.
- Maling med vådgel, hvor Ecomea og ZnP er kombineret giver et tilsvarende resultat, men dårligere end et tilsvarende produkt med aerogel og biocid.
- Malinger med vådgeler ser ud til at være mere bløde/polerende end tilsvarende produkter med tørre geler.
- Der er ikke lavet en evaluering hvor raftene er taget op og renses med almindelig hanevand på grund af frostvejr.

9.5 Bådtest i Danmark 2010

9.5.1 Påføringssegenskaber

Bådejernes oplevelser af testbundmalingerne påføringssegenskaber var lidt blandende. Generelt oplevede bådejerne dog, at malingerne ikke dækkede så godt sammenlignet med referencemalingen. Selv med 2 lag maling, mente to af bådejerne, at malingen ikke dækkede godt nok.

To bådejere mente, at malingen var tilfredsstillende at arbejde med ”stort set som alt andet” og med god konsistens som gjorde, at den ikke dryppede.

To andre mente at malingen var lidt tynd at påføre, sprøjtede lidt og var mere vandagtig. Den ene udtalte: ”Der kunne ikke være så meget maling i rullen” sammenlignet med referencemalingen.

Kun en enkelt testsejler oplevede forskel i påføringen af testmaling 1 og testmaling 2. Den pågældende sejler oplevede Testmaling 1 som meget tynd og Testmaling 2 som den der var lettest at påføre.

9.5.2 Begroningshæmning

Testmalingerne blev afprøvet på i alt 5 testbåde. En motorjolle og en sejlbad i Horsens Lystbådehavn, en sejlbad og en motorbad i Jyllinge Lystbådehavn samt en motorbad i Svanemøllehavnen, se bilag C.

Ved første inspektionsrunde i august/september viste testmalingerne sig, at være begroet i varierende, men ikke voldsomt omfang.

Da test bådene blev inspiceret ved efterårsoptagningen var begroningsmængden imidlertid øget noget. I bilag F er de 5 testbåde præsenteret og begroningsmængder og typer m.m. beskrevet. Ud fra de erfaringer der er draget kan følgende generelle konklusioner drages:

- På baggrund af de gennemførte bådtest med de to testmalinger kan det konkluderes, at testmaling 2 har de bedste antibegroningsegenskaber over for rurer. En enkelt testbad (motorbad i Jyllinge) var ved optagning i oktober helt uden rurer på Testmaling 2 felterne.
- Til gengæld er Testmaling 1 bedre end Testmaling 2 til at holde bryozo'er væk fra bunden. Testmaling 2 var således kraftigere begroet med bryozo'er typisk 25-50% af arealet, mens Testmaling 1 typisk kun var dækket på 5-25% af arealet.
- Sammenlignet med referencemalingen klarede begge Testmalingerne sig dårligere. Der var således mere begroning på alternativerne end på referencen. Ved 1. inspektionsrunde i august/september var forskellen mindre, men ved 2. inspektion i forbindelse med bådoptagningen i oktober / november, var forskellen mere markant.

Da den anvendte referencemalingen anses for den absolutte minimumgrænse for en bundmalings antibegroningsegenskaber, må de afprøvede testmalinger i deres nuværende formuleringer, betegnes som utilstrækkelige.

En samlet betragtning vil dog betyde at malingen med aerogel (tør) har den bedste effekt overfor bryozo'er og maling 2 med vådgel måske nok holder rurer væk, men det skyldes mest den kraftige polering. Valget af bindersammensætning til forsøget var også et sats da vi ikke havde tid nok til at lave de fornødne test inden påføring på bådene og at slutresultaterne fra Oman på det pågældende tidspunkt ikke var tilstede.

Det stod allerede klart i efteråret 2010 at den anvendte formulering er for blød. Der er derfor initieret et nyt forsøg i 2011 hvor binder sammensætningen er bedre i forhold til de mekaniske egenskaber.

9.6 Panel-test i Oman 2011

Den paneltest der er sat i gang i 2011 har to formål, dels at teste maling med en bindersammensætning vi forventer kan fungere over en hel sæson. Herudover er mængden gel/ZnP afprøvet. Endelig er forskellige kulører testet.

Tabel 9.6 Malinger der er anvendt til paneler i Oman 2011.

Kode	Gel + biocids	Pigment	Koncentration gel (vægt-%)	Biocidkoncentration (vægt-% vådmaling)
MUZ-B	ZnP (ingen gel)	Kobber oxid + ZnO		4?
REF-Z-E	Ecocora (ingen gel)	ZnO		4-6?
IR-E	Tom, let hydrophob gel	Jern oxid, rød	0,5	0,0
IB-E	Tom, let hydrophob gel	Jern oxid, sort	0,5	0,0
BI-E	Tom, let hydrophob gel	Blåt pigment	0,5	0,0
T-E	Tom, let hydrophob gel	Titandioxid	0,5	0,0
IRT-E	Tom, let hydrophob gel	Jern oxid, rød + TiO ₂	0,5	0,0
IR-ZL	Gel, deri indeholder ZnP 50 vægt-%	Jern oxid, rød	0,6	0,3
IR-ZM	Gel, deri indeholder ZnP 50 vægt-%	Jern oxid, rød	1,0	0,5
IB-ZM	Gel, deri indeholder ZnP 50 vægt-%	Jern oxid, sort	1,0	0,5
BI-ZM	Gel, deri indeholder ZnP 50 vægt-%	Blåt pigment t	1,0	0,5
T-ZM	Gel, deri indeholder ZnP 50 vægt-%	Titandioxid	1,0	0,5
IB-ZH	Gel, ZnP anden gel konc.	Jern oxid, sort	1,4	0,7
T-ZH	Gel, ZnP anden gel konc.	Titandioxid	1,4	0,7
BI-ZM-Z	Gel, ZnP, anden gel konc..+ ekstra ZnP	Blåt pigment t	1,0	1,5
T-ZM-Z	Gel, ZnP anden gel konc..+ ekstra ZnP	Titandioxid	1,0	1,5

9.6.1 Resultater fra Oman 2011

Resultaterne fra Oman 2011 er på indeværende tidspunkt en afprøvning på ca. 3 måneder, se bilag D, hvor enkelte resultater er vist. Resultaterne er dog yderst interessante da de viser at valget af pigment er af mindre betydning. De overordnede resultater viser:

- Blanke paneler (dvs. underlag uden maling) har begroning der omfatter alger, hydrozoa, bryozoa og rurer (baseret på vurdering efter 70 dage)
- Forsøgsmalinger der er biocidfri men med forskellige pigmenter udviser samme tendens som blanke paneler i mere eller mindre grad. Det er formentlig overfladens egenskaber der er afgørende, hvilket betyder at maling med tomme geler enten svarer til blanke paneler eller har mere begroning.
- Efter 70 dages eksponering er valget af pigment underordnet når en aerogel med biocid anvendes under forudsætning af at formuleringen er velfungerende med hensyn til vandoptag, udludning etc..
- Koncentrationen af gel med ZnP i de nuværende formuleringer skal helst ikke være for lav, dvs. helst over 0,5 % for at opnå ønsket effekt. Dette er konstateret efter 3 måneder.

Der er således gode muligheder for at forbedre malingfilmens effekt ved at optimere overfladen

10 Konklusion

Det er vist at anvendelsen af geler i bundmaling påvirker produkternes slutegenskaber. Anvendelsen af geler med og uden biocid har nogen positive anti-begroningseffekter, men det arbejde der er udført har også vist at det er meget vigtigt at formulere og optimere disse nye produkter forfra. Det vil sige korrigere for at gelerne ikke opfører sig som normale pigmenter/fyldstoffer og sikre at vandoptagelse, udludning af biocid og polering svarer til brugerens forventninger .

Med baggrund i projektets succeskriterier er følgende konstateret:

- De vandfortyndbare malinger har svære kår af flere årsager. Deres overflade skal optimeres (være mere glat), poleringen skal være højere og gelerne skal formentlig modificeres for at kontrollere afgivelsen af zinkpyrithione (ZnP) yderligere. Årsagen er at vandfortyndbar malingfilm optager vand og ZnP's opløselighed er meget afhængig af pH. Det er muligt at optimere men vil tage tid og er ikke udført indenfor dette projekt..
- De opløsningsmiddelbaserede forsøgsmalinger har udvist lovende resultater. Generelt udviser opløsningsmiddelbaseret maling de bedste egenskaber med henblik på pigmentsubstitution.
- Substitution af Zinkoxid i praksis er udført for opløsningsmiddelbaseret maling med et godt resultat med hensyn til begroningshæmning på raft.
- Ligeledes er det vist at gel med indkapslet ZnP er mere effektiv mod begroning end en kombination af gel og ZnP hver for sig i en opløsningsmiddelbaseret maling. Der er også indikationer på at distributionen af ZnP i gelen kan forbedres. Generelt vurderes at mængden af ZnP dog skal være over 0,5 vægt-% med de nuværende geler i den våde maling. Et forsigtigt skøn over mængden ZnP i den kommercielle referencemaling (MU2) er 4 vægt-% i den våde færdigblandede maling. Dette betyder at de anvendte mængder i forsøgsmalingerne 2011 er af størrelsesorden 10 - 40 vægt-% af den mængde der bruges i den kommercielle reference.
- Der er arbejdet med minimering af aktivstoffer i praksis med rimelige resultater med hensyn til begroning.
- De bådtest der er udført er desværre ikke optimale, da den anvendte malingformulering ikke var baseret på måleresultater men mere på fornemmelser. Dette skyldes manglende ressourcer.
- Til gengæld har det efterfølgende vist sig at hovedårsagen er at forsøgsmaling og primer ikke passede sammen. Grundet at malingen genopløser primeren fås et blandingslag. Når biocidindholdet er minimeret opnås derfor en begrænset anti-fouling effekt. I praksis betyder det formentlig at den mængde maling der er påført kun svarer til 1 lag bundmaling og ikke til 2 lag.
- Der er således opnået lovende resultater med de bedste af de anvendte formuleringer, men der er stadig behov for opfølgning af det udførte arbejde, hvor anvendelsen i praksis bliver bevist.

11 REFERENCER

1. EU Biocide directive 98/8/EC.
2. Danish notification no. 1257 of 15/12/2011
3. Wallström, E., Jespersen, H.T., and Schaumburg, K. A new concept for anti-fouling paint for Yachts. Presented at FATIPEC 2010. Published in Progress in Organic Coatings, Special Issue FATIPEC 2011.
4. Jespersen, H.T., Schaumburg, K. and Wallström, E. Gel compositions. Patent PCT/EP/ 2008/065417
5. Brinker, C.J, and Scherer, G.W (May 12, 1990).: [Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing](#) (December 2011)
6. Zoran Novak, eljko Knez, Veneslav Kaui, and Natasa Novak Tusar, Chem. Tech. (Berl. DDR, 1949) 1999, 51, Heft 4, 191-195. <http://eetd.lbl.gov/ecs/aerogels/sa-chemistry.html> (December 2011)
7. JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE 188, 162-167 (1997)
8. Madsen, T, Samsøe-Petersen, L., Gustavson, K. and Rasmussen, D.: Økotoksikologisk vurdering af begroningshindrende biocider og biocidfrie bundmalinger, Miljøprojekt, 507, 1999
9. © 2007 DME - Danish Micro Engineering A/S Scanning Probe Microscopy - An Overview, <http://www.dme-spm.dk/funktion.html> (December 2011)
10. Kozmér, A.: Succession of marine fouling on experimental ship coatings in tropical waters, Oman. Master thesis in Environmental Biology & Molecular Biology, Roskilde 2010.
11. Dansk Sejlunion og Hempel's Skibsfarvefabrik A/S: Test af mekanisk rensning af skibsbunde og antibegroningsmidler med reduceret miljøbelastning. Miljøprojekt 510 1999.
12. Kesel, A., Liedert, R.: Giftfreies Antifouling nach biologischen Vorbild. Hochschule Bremen, Laufzeit 01/2004-01/2011. http://www.hs-bremen.de/internet/de/forschung/projekte/detail/print/index_18235.html (December 2011)
13. <http://www.sharkskincoating.com/newse.asp?newsid=223> (December 2011)
14. JPK instruments Application Report, Barnacle cement nanostructure imaged under physiological conditions, www.jpk.com/jpk-app-barnacles1.download (December 2011)
15. Bonduel, D. Claes, M. & Mezzo, L.: Carbon nanotubes / Silicone nanocomposites high performances coating for flame retardant or fouling release applications. Presented at FATIPEC 2010. Published in Progress in Organic Coatings, Special Issue FATIPEC 2011.