



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Lystbådmaling med minimeret biocidindhold

Effektivitetsafprøvning på lystbåde

Miljøprojekt nr. 1663, 2015

Titel:

Lystbådmaling med minimeret biocidindhold

Redaktion:

Eva Wallström, EnCoat ApS
Birte Høgh Andersen, EnCoat ApS

Udgiver:

Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K
www.mst.dk

Foto:

Eva Wallström, EnCoat ApS
Birte Høgh Andersen, EnCoat ApS

År:

2015

ISBN nr.

978-87-93283-98-5

Ansvarsfraskrivelse:

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.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

Forord	5
Sammenfatning	7
Summary	11
1. Test maling	15
1.1 Krav til bundmaling til lystbåde	15
1.2 Malingernes sammensætning	16
1.3 Valg af bindemidler.....	16
1.4 Valg af pigmenter	16
1.5 Fremstilling og valg af geler	17
1.6 Valg af andre råvarer	17
2. Valg af primere	18
3. Indledende forsøg i Australien 2012	19
3.1 Resultater fra Australien 2012	20
3.2 Konklusion vedrørende resultater fra Australien 2012	20
4. Raft-test i Danmark 2012 - 2013	21
4.1 Raft-plan og placering af rafts	22
4.2 Resultater fra Danmark 2012-2013	22
4.3 Afsmitning fra eksponerede paneler	25
4.3.1 Resultat fra vurdering af afsmitning fra eksponerede paneler	25
4.4 Konklusioner fra raft-test i Danmark 2012-2013	25
5. Test på et forsøgsanlæg til bølgekraft	26
5.1 Resultat fra forsøg på et bølgekraftsanlæg	26
5.2 Konklusion fra forsøg på et bølgekraftsanlæg	27
6. Dokumentation af testmaling	28
6.1 Viskositet.....	28
6.1.1 Resultater fra viskositetsmåling	29
6.2 Lagerstabilitet	29
6.2.1 Resultater fra lagerstabilitet	29
6.3 Pendulhårdhed / Mekaniske egenskaber	30
6.3.1 Måling af pendulhårdhed på Testmalinger	30
6.4 Test af Testmaling på primere.....	30
6.4.1 Resultater fra primer-forsøg.....	31
6.5 Påføringsforsøg med rulle	31
6.5.1 Resultater fra påføringsforsøg.....	31
6.6 Vandabsorption.....	32
6.6.1 Resultater fra vandabsorption.....	32
6.7 Relativ poleringsrate.....	32
6.7.1 Måling af relativ poleringsrate	33
6.8 Zink forekomst og fordeling i test malingfilm	33
6.8.1 XRF analyse.....	33
6.8.2 Optisk mikroskopi.....	34

6.8.3	SEM-EDX analyse	34
6.8.4	Vurdering af lagtykkelsesreduktion baseret på vægttab hos eksponerede paneler	35
6.9	Konklusion/diskussion fra dokumentation af testmaling	36
7.	Raft-test i Danmark 2014	38
7.1	Raft-plan og placering af rafts	39
7.2	Evalueringsprincipper	39
7.3	Resultater af rafttest i Danmark 2014.....	40
7.3.1	Raft i Horsens havn.....	40
7.3.2	Raft i Jyllinge havn	41
7.3.3	Raft i Svanemøllen havn	43
7.3.4	Sammenligning mellem de tre havne.....	44
7.4	Konklusion fra raft-test i Danmark 2014.....	45
8.	Praktisk afprøvning af testmaling på lystbåde.....	46
8.1	Kontakt til bådejere	46
8.2	Fremstilling af test-maling til lystbåde	47
8.3	Distribution af primer, maling, vejledning og andre materialer	47
8.4	Vejledning af bådejere	47
8.4.1	Påføring	47
8.4.2	Vurdering af testmalingernes antibegronings-egenskaber	47
8.4.3	Inspektion.....	47
8.4.4	Afvaskning.....	48
8.5	Resultater af bådtest i Danmark 2014	48
8.5.1	Resultater af bådtest i Horsens	48
8.5.2	Resultater af bådtest i Svanemøllen	50
8.5.3	Resultater af bådtest i Jyllinge	50
8.5.4	Sammenligning af bådtest i Danmark 2014.....	53
8.6	Konklusion fra bådtest i Danmark 2014.....	54
9.	Diskussion	56
10.	Perspektivering.....	58
	Referencer	60
	Bilag 1: Raft appendix 2012-2013	61

Forord

Dette projekt er en opfølgning af et tidligere projekt, der havde som formål at minimere mængden af indholdsstoffer, der er klassificerede med risikosætningen R53 (dvs. med potentiale for ophobning i miljøet), i bundmaling (Miljøprojekt Nr. 1403,2012). Dette udviklingsarbejde, der blev initieret i 2008, tog fra begyndelsen udgangspunkt i den danske Bundmalingsbekendtgørelse (Bekendtgørelse nr.1429 af 16/12/2014 (1))

I henhold til Bundmalingsbekendtgørelsen er det efter 1. januar 2018 ikke tilladt for fritidsbåde at anvende biocidholdig bundmaling, der frigiver stoffer, der opfylder betingelserne for klassificering for miljøpåvirkninger med risikosætningen ”R53, kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet” alene eller i kombination med andre risikosætninger, der vedrører vandmiljøet. Der henvises til bilag VII i forordning (EU) Nr. 1272/2008 (2), hvor risikosætning R53 alene eller i kombination med andre omfatter følgende faresætninger i denne forordning: H400, H410, H411, H412 og H413.

Bekendtgørelse nr. 1429 16/12/2014 ændrer/ophæver tidligere bekendtgørelse nr. 1257 af 15/12/2011 (der afløste BEK nr. 1215 af 10/12/2008, der afløste BEK nr. 1278 af 12/12/2005), hvor ikrafttrædelsen nu er blevet udsat til 2018 i mangel på kommercielle produkter, der kunne opfylde bekendtgørelsens krav.

Målsætningen for projektgruppens arbejde har fra begyndelsen været at reducere anvendelsen af stoffer med potentiale for ophobning i miljøet i bundmaling til lystbåde, med henblik på at bane vej for at kunne opfylde bekendtgørelsen (3).

Dette projekts specifikke formål har været at demonstrere, at en nyudviklet bundmalingsteknologi med en reduktion af R53-stoffer på over 90 % i polerende bundmalingsprodukter er velfungerende på lystbåde i danske farvande.

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

Projektet blev igangsat i november 2012, og er gennemført som et samarbejdsprojekt mellem et par mindre virksomheder, EnCoat og FiBaC respektive Bjarga, der i anden halvdel af dette projekt har fokuseret på udvikling af nye anvendelser af kendte materialer.

Projektet er udført af:

M.SC. Materialefysik Eva Wallström (projektleder) og Tekniker Birte Høgh Andersen, EnCoat ApS
Professor Kjeld Schaumburg og Cand. Scient. Henrik T. Jespersen, begge FiBaC ApS
Professor Björn Sivik, Bjarga AB.

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

Fremstilling og karakterisering af silica-geler er udført af FiBaC ApS og Bjarga AB.

Raftforsøg i Australien er udført af phd studerende Agnete Krabbe Katholm. RUC.

Bådejere i Horsens, Jyllinge og Svanemøllen havn.

Crestwing ApS, der har indvilliget i at vi må anvende deres billedokumentation til denne rapport.

X-ray Fluorescens analysis (XRF), optisk mikroskopi og SEM-EDX er udført af FORCE Technology, Kemi og Plast.

Projektet har været fulgt af en følgegruppe bestående af
Steen Karlsen (Danske Farve- og Limindustri)
Jesper Højenvang (Foreningen af Lystbådehavne i Danmark)
Linda Funch (Hempel A/S)
Lise Samsøe-Petersen (Miljøstyrelsen).

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

I denne forbindelse er der afholdt et foredrag ved "International Congress on Marine Corrosion and Fouling" (ICMCF), Singapore 2014, der har været basis for en række nye kontakter til industrielle virksomheder, der arbejder inden for området biocider til bundmaling og andre antifouling produkter.

Sammenfatning

Dette projekts formål har været at demonstrere, at en nyudviklet bundmalingsteknologi med en reduktion af R53-stoffer på over 90 % i polerende bundmalingsprodukter er velfungerende på lystbåde i danske farvande.

Projektansøgerne har tidligere udviklet og afprøvet malinger til fritidsbåde, med minimeret indhold af stoffer, der kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet, (3).

Det er vist, at bundmaling med silikatbaseret indkapslingsteknologi kan opnå de ønskede anti-fouling effekter og øvrige brugsegenskaber for bundmaling – uden dikobberoxid eller zinkoxid og med et reduceret indhold af biocid. Denne konklusion er baseret på en sammenligning med et velfungerende kommercielt produkt. Effekten skyldes, at indkapslede biocider som zinkpyrithion fremmer biocid-effekten i malingens overfladelag. Denne effekt opnås endog uden at malingerne er økonomisk mere kostbare end eksisterende kommercielle produkter, da dikobberoxid er en væsentlig del af råvareomkostningen i disse.

Herved er der gjort et stort skridt i retning af at opfylde de kommende/fremtidige miljøkrav. På denne baggrund er der konstateret stor industriinteresse med henblik på evaluering af råvaren, det vil sige gelen med indkapslet biocid, og anvendelse i bundmaling med henblik på kommercialisering og produktion.

Indkapslingsteknikken betyder at biocid indholdet formindskes væsentlig, samtidig med at udvaskningen af biocidet kontrolleres ved formulering af antifouling produkter. Indkapslingsmaterialet – silicium aerogel – bidrager til styringen af poleringshastigheden.

Testmalinger begroingshæmmende effekt har vist sig at være tilsvarende og endda i nogle tilfælde bedre end den anvendte kommercielle reference (Mille Ultimate 2) på raft i 3 havne både i 2012 og 2014. De samme bundmalinger holdbarhed er sammenlignet med det kommercielle produkt på sejlbåde og er tilsvarende med hensyn til begroning i 2 af 3 havne. Forskellene i resultat vurderes at skyldes forskellig vandkvalitet, f.eks. salinitet og pH, i havnene. Denne type af forskelle i antifouling effekt kan undgås ved at justere (test)malingerens sammensætning for at opnå en lavere vandabsorption og poleringshastighed i brakvand og dermed også opnå en begroingshæmning, der varer i længere tid.

Der findes nu dokumentation, der kan bane vej for at intentionerne i Bundmalingsbekendtgørelsen kan virkeliggøres i form af malinger uden zink- og kobberforbindelser og med stærkt reduceret indhold af aktivstof.

Baggrund for udviklingen af bundmaling med minimeret miljøbelastning

Udgangspunktet for dette udviklingsarbejde er, at bundmaling til lystbåde - for at opnå en så god begroingshæmmende effekt som muligt - indtil videre indeholder store mængder af stoffer, der ikke alene er toksiske men også har potentiale for ophobning i miljøet, herunder indholdsstoffer/pigmenter som dikobberoxid og zinkoxid samt biocider som zinkpyrithion. Disse problematiske indholdsstoffer/pigmenter anvendes i store mængder i bundmalingen, hvor biocider som zinkpyrithion tilsættes i væsentlig mindre mængder. Det er derfor naturligt at søge at fjerne og/eller minimere nogle af disse stoffer.

Tidligere udvikling af teknologien

Denne undersøgelse er baseret på et tidligere projekt med titlen: "Lystbådmaling med minimeret biocidindhold". Dette projekt viste, at biocider kan indkapsles i silica aerogel og implementeres i en bundmaling til lystbåde med gode antifoulingeffekter uden anvendelse af zinkoxid eller dikobberoxid og med et minimeret indhold af aktivstof/biocid. Effekten blev udelukkende målt på paneler monteret på "rafts" – ikke på lystbåde.

På basis af det tidligere arbejde var ønsket at optimere anvendelsesegenskaberne og samtidig sikre at antifouling egenskaberne kunne overføres fra raft-forsøg til praktiske forsøg med lystbåde, hvilket stort set er lykkedes. Projektarbejdet er udført i perioden 2012-2014.

Indledende forsøg i Australien 2012

I 2012 er der udført indledende forsøg i Australien, hvor arbejdet var koncentreret om betydningen af, hvilken primer der anvendes, og hvor meget testmaling der påføres (1 eller 2 lag). Når en genopløselig primer anvendes, vil der opstå et blandingslag af primer og bundmaling i grænsefladen mellem de to lag, hvilket vil kunne ændre malingens mekaniske egenskaber og reducere afgivelsen af biocidet.

Undersøgelserne blev derfor udført for at sikre, at en genopløselig primer ikke havde en negativ effekt på malingens evne til at beskytte overfladen. Disse indledende forsøg viste, at den testmaling, der var udviklet i det tidligere projekt med en relativt lav mængde indkapslet biocid (0,5 vægt-%), fungerede udmærket med hensyn til begroingshæmmende effekt på to forskellige primere i både et og to lag.

Ved disse raftforsøg blev det således vist, at den udviklede testmaling kan anvendes på forskellige primere og endda i forskellige lagtykkelser. Forsøgene i Australien var relativt korte (2 måneder) om end i varme farvande, hvorfor det er væsentlig at udføre kontrolforsøg i danske farvande.

Danske raft-forsøg i 2012

På basis af forsøgene i Australien blev der planlagt raftforsøg i 3 danske havne (Horsens, Jyllinge og Svanemøllen havn) i 2012. I disse danske raftforsøg var formålet at teste egnetheden af forskellige geler med varierende mængde indkapslet aktivstof. Der er tilsat ekstra zinkpyrithion (ZnP) i nogle tilfælde for at vurdere, hvorvidt dette forbedrer begroingshæmningen væsentligt.

Resultaterne fra de tre forskellige havne viser at de testmalinger, der opnår de bedste resultater efter 5 og 12 måneder, er testmaling med minimum 1,5 vægt-% gel indkapslet ZnP. Denne type maling har en "anti-fouling" effekt på niveau med eller bedre end den kommercielle reference, der indgår i forsøget. Denne testmaling kom derfor til at danne basis for det fortsatte arbejde.

Test på et forsøgsanlæg til bølgekraft i 2013

Der er udført et enkelt forsøg på et bølgekraftsanlæg. Malingen er påført på anlæggets kant (vandlinjen) og udviste gode resultater i perioden fra juni til oktober 2013. Der var ingen tydelig algebegroning, hvilket kunne ses på referencefeltet, der var påført hammerlak.

Dokumentation af bundmalingens egenskaber

Forudsætningerne, for at en testmaling kan få accept hos brugerne, er, at produktet har en god lagerstabilitet, er nemt at påføre, har en acceptabel dækkeevne og at poleringshastigheden er passende, sådan at begroingshæmningen udnyttes maksimalt i hele sejlsæsonen.

Testmalingen udviser god lagerstabilitet uden tendens til bundfældning ved accelereret ældning og ved lagring i mindst 1 år ved stuetemperatur. Malingens viskositet er indstillet og ligner den valgte kommercielle reference. Malingen er endvidere indstillet til at ligne den kommercielle reference med hensyn til rækkeevne og påføringsegenskaber.

Det tørre testmalinglag hæfter fint på de gængse kommercielle primere, malingen er testet på. Den målte relative poleringsrate (kort tids test i kunstigt havvand) viser en polering på ca. 4 µm/måned der er nærmest ens for referencen og testmalingen.

Det er ikke udført analyser af, hvor hurtigt biocidet, i dette tilfælde zinkpyrithion, udludes fra malingsfilmen ved eksponering i havvand. Raft-forsøgene i 2012-2013 viste, at der er en anti begroningseffekt i op til 12 måneder. På denne baggrund blev den testmaling, der indeholder 1,5 vægt-% indkapslet ZnP, vurderet til at være den mest velegnede testmaling til bundmalingsforsøg på rafts og lystbåde i 2014.

Danske raft-forsøg i 2014

De danske raftforsøg i 2014 er udført i de samme tre havne som tidligere (Horsens, Jyllinge og Svanemøllen). Der er brugt to testmalinger, hvor forskellen er, hvornår de er produceret, det vil sige 2012 eller 2014. En gentagelse af raftforsøg med en maling, der er 2 år gammel, viser om bundmalingens antifoulingeffekt er vedvarende eller ej.

Raft-test i 2014 i de tre forskellige havne viser, at begge testmalinger har en antifoulingeffekt på niveau med den kommercielle reference. Men der er lidt forskel mellem havnene. De bedste resultater opnås i Horsens og Svanemøllen havn. Referencemalingen er lidt bedre end testmalingen i Jyllinge havn. Der er en tydelig forskel mellem begroningstypen, når referencemaling og testmaling sammenlignes. Referencen har et let slimlag, og der kan være alger. Testmalingerne har et let slimlag, hvor begroningen herudover primært består af brunalger. Der er ikke rurer tilstede på hverken testmaling eller referencemaling.

Test på lystbåde 2014

Der er udført forsøg i tre danske havne (Horsens, Jyllinge og Svanemøllen) på 7 forskellige lystbåde. Ejerne af bådene har påført primer, testmaling og referencemaling på begge sider af båden. Vurderingen af de malede flader er rapporteret, efter at sæsonen er slut. Eksponeringstiden var 4-6 måneder.

Ud fra de opnåede erfaringer fra bådtestene i 2014 kan følgende konklusioner drages:

I forhold til referencemalingen klarede testmalingen sig bedst og på samme niveau i Horsens og Svanemøllen havn. Der var mere begroning på testmalingen end på referencen ved inspektioner af de tre både i Jyllinge havn. Dette kan skyldes, at Jyllinge havn er karakteriseret ved at indeholde brakvand, det vil sige en blanding af saltvand og ferskvand. Vi har udført nogle enkle screeningsforsøg med testmalingen, der viser, at demineraliseret vand øger malingfilmens vandabsorption og dermed også polering. Dette kan forklare, hvorfor den motorbåd i Jyllinge havn, der har ligget megen tid i havnen, er mindre begroet på testmalingens overflader end den motorbåd, der har sejlet meget. Ligeledes kan man konstatere, at placeringen af begroning, der er størst i stævn og agter samt underneden, formentlig skyldes at disse arealer er mest udsatte for den mekaniske påvirkning sejladsen medfører.

Klimaforhold i 2012 og 2014

Sommeren 2014 har været væsentlig varmere end de sidste par år, hvilket bekræftes af de data Danmarks Meteorologiske Institut (DMI) stiller til rådighed. Dette kan forklare en øget tilbøjelighed til begroning på de testede bundmalinger, men ikke forskelle i begroning mellem de forskellige havne.

En højere vandtemperatur kan øge vandadsorption og dermed også polering. Der er samtidig en anden parameter nemlig vandets kvalitet. Alle laboratorieundersøgelser har som udgangspunkt været udført med artificielt havvand. Men demineraliseret vand og hanevand kan øge malingfilmens vandabsorption, hvilket både kan påvirke poleringsraten og biocidets opløselighed.

Yderligere optimering og teknisk kommercialisering

Vandabsorption og polering kan justeres ved ændring af sammensætningen af en maling. For at opnå de samme resultater under forskellige akvatiske forhold kan bindersystemet og/eller formuleringen modificeres, så man opnår en mekanisk mere robust malingfilm, hvor vandabsorptionen ikke varierer væsentligt mellem forskellige havne med forskellig vandkvalitet.

Dette arbejde hører ind under almindelig formuleringsteknologi. Hertil kommer, at det er muligt at kombinere denne teknologi med andre effekter, f.eks. fysiske effekter som en meget glat overflade, der sikrer en god begroingshæmning.

Der er i forbindelse med ICMCF 2014 konstateret industriinteresse med henblik på evaluering af råvaren, det vil sige gelen med indkapslet biocid, og anvendelse i bundmaling med henblik på kommercialisering og produktion.

Tilsammen viser projektet, at der kan fremstilles fungerende bundmaling til lystbåde uden kobber og zinkoxid og med en stærkt reduceret biocidmængde sammenlignet med eksisterende kommercielle produkter. Testmalingerne er nu af en sådan kvalitet at de kommercielt kan optimeres på linie med typiske kommercielle produkter.

Summary

The aim of this project has been to demonstrate that a newly developed anti-fouling technology, with a 90 % reduction of compounds classified as R53, in polishing anti-fouling products are functioning properly on yachts in Danish waters.

The project applicants have earlier developed and tested yacht paints with a minimised content of compounds that can have a negative long-term impact in the maritime environment (3). It has been shown that anti-fouling paint with a silica based encapsulation technology can obtain the desired anti-fouling effects and other application properties – without using cuprous oxide, zinc oxide and with a reduced amount of biocide. This conclusion was based on a comparison with a well-known and documented commercial product. The reason is that encapsulated biocides like zinc pyrithione can improve the biocidal effect in the surface layer of the paint. This effect is achieved even without resulting in a more expensive product than existing commercial products as cuprous oxide is responsible for a large part of the raw material costs.

Hereby a large step towards fulfilling coming / future environmental demands is made. On this background there has been established a large industrial interest with regard to evaluating the raw material, ie. the silica gel with the encapsulated biocide, and the use in anti-fouling paint with the aim of commercialization and production.

The encapsulation technology means that the biocide content is reduced significantly at the same time as the leaching of biocide is controlled in the formulation of the anti-fouling product. The encapsulation material – silica aerogel – contributes to the control of the polishing rate. The anti-fouling effect of the test paint has been shown to be similar and in some cases even better than the commercial reference (Mille Ultimate 2) on rafts in 3 harbours both in 2012 as well as 2014. The same test paints have been compared with the commercial product on yachts and has shown the same anti-fouling properties in 2 out of 3 harbours. The difference in results is probably due to differences in water quality of the harbour, ie. salinity and pH. This type of differences in anti-fouling effect can be avoided by adjusting the formulation of the test paint to obtain a lower water absorption and polishing rate in brackish water and thus extend the anti-fouling effect for a longer period of time.

There is now documentation, which can open up for the possibility to fulfill the intentions of the Danish notification no. 1429 of 16/12/2014 can come through.

Background for the development of an anti-fouling paint with minimised environmental impact

The starting point for this development is that commercial yacht paint includes large amounts of compounds that are toxic in the water environment, ie. compounds/pigments like cuprous oxide and zinc oxide as well as biocides like zinc pyrithione, to achieve an anti-fouling effect as good as possible. These problematic compounds/pigments are used in large amounts in anti-fouling paint, where biocides like zinc pyrithione are used in much lower concentrations. It is thus obvious to try to remove or minimize some of these compounds.

Initial development of the technology

This investigation is based on an earlier project called: "Yacht paint with minimised biocide content". This project showed that biocides can be encapsulated in silica aerogel and be

implemented in a yacht paint with a good anti-fouling effect without using zinc oxide or cuprous oxide and with a minimised content of biocide.

On this background it was a desire to optimize the user properties and to ensure that the anti-fouling properties could be kept intact moving from rafts to practical yacht testing, which overall has succeeded. The project work has been performed in the years 2012-2014.

Initial tests in Australia 2012

There has been made initial raft tests in Australia, where the work was concentrated on the influence on the use of primer and the layer thickness of the anti-fouling paint (1 or 2 layers). When a re-soluble primer is used, a mixed film of primer and anti-fouling paint will occur in the intermediate layer, which can change the mechanical properties and reduce the release and effect of the biocide. The investigations were performed to make sure that the use of a re-soluble primer would not have a negative effect on the anti-fouling ability of the paint. These initial raft tests showed, that the test paint developed in the earlier project, with a relative low amount of encapsulated biocide (0.5 weight-%), kept its anti-fouling effect on two different primers both applied as one and two layers.

It has thus been shown that the developed test paint can be used on different primers and also with different film thickness. The tests in Australia were rather short (2 months) and even if it was in warmer water it is important to perform control tests in Danish waters.

Danish raft tests 2012

The tests in Australia was used as background for planning raft tests in 3 different Danish harbours (Horsens, Jyllinge and Svanemøllen) in 2012. The aim of the Danish raft tests was to test the anti-fouling effect of different gels with encapsulated zinc pyrithione (ZnP). In some cases extra not encapsulated ZnP was included in the paint formulation to evaluate if this would improve the anti-fouling effect.

The results from the three harbours show that test paint with a minimum of 1,5 weight-% gel encapsulated ZnP gave the best results after 5 and 12 months of exposure. This new type of paint had an anti-fouling effect, on the same level as or better, than the commercial reference paint. This test paint was used as the start formulation for the continued work.

Test on an experimental wave-energy vehicle in 2013

There has been made one test on an experimental wave-energy vehicle. The test paint was applied on the vehicle edge (water line), and gave good results in the period from June to October 2013. There was no obvious sign of algae fouling, which could be found on the reference field painted with a hammer finish.

Documentation of technical properties of the test anti-fouling paint

To get user acceptance of a test paint it is important that the product has a good shelf life, is easy to apply on the yacht hull, has an acceptable coverage ratio and that the polishing rate is suitable to keep the anti-fouling effect on a maximum in the whole sailing season. The test paint shows good shelf life, without any tendency of sedimentation, both at accelerated tests and for 1 year at room temperature. The viscosity of the paint was regulated to a level that is similar as the viscosity of the reference paint. Furthermore, the coverage ratio and application properties has been altered to become similar to these properties of the reference.

The dry test paint film is adhering to the most common commercial primers that has been tested. Using a short term test in artificial sea water shows a polishing rate of approximate 4 μm /month for both the test paint and the reference.

There has not been made any investigation of release rate of the biocide, in this case zinc pyrithione, from the paint film when exposed to sea water. The raft tests in 2012-2013 shows that there is an anti-fouling effect up to 12 months. With these experiences in mind, it was decided to use the test paint with 1.5 weight-% of encapsulated ZnP for the tests to be performed in 2014.

Danish raft tests 2014

The Danish raft tests in 2014 was performed in the same three harbours as before (Horsens, Jyllinge and Svanemøllen). Two test paints were used, where the only difference is the date of production, 2012 and 2014. To reproduce a raft test with a 2 year old paint shows if the anti-fouling effect is maintained or not.

Raft test 2014 in the three harbours show that both test paints have an anti-fouling effect on the same level as the commercial reference even if there are some small differences. The best results were achieved in Horsens and Svanemøllen harbour. The reference paint is a little better in Jyllinge harbor. The reference paint film has a light slime layer and there can be some algae. The test paint film has a light slime layer and consists furthermore primarily of brown algae. There are no barnacles on the surface of the test paint or the reference paint film.

Test on yachts 2014

Tests have been performed on 7 different yachts situated in three different harbours (Horsens, Jyllinge and Svanemøllen). The application of primer, test paint and reference paint was done by the yacht owners on both sides of the boat. The evaluation of the painted areas is reported after the summer season, which corresponds to an exposure period of 4-6 months.

The experiences from the yacht tests can be concluded as follows:

The test paint gave the best results in Horsens and Svanemøllen harbour, where the results were on the same level or better than the reference paint. The inspections in Jyllinge harbour showed that there was more fouling on the test paint compared to the reference. One of the reasons may be that Jyllinge harbor is known to contain brackish water, which means a mixture of sea water and fresh water. On this background we have made some simple screening tests that shows that demineralised water increases the water absorption of the test paint film and thus probably also the polishing rate of the test paint film. This could explain why the motor yacht in Jyllinge harbor which have been mostly in the harbour have less fouling on the test paint surfaces compared to the other motor yacht that has been sailing much more during the season. It can also be concluded that the fouling is more significant on the stem, the rear and underneath, which probably is due to that these areas are more exposed to mechanical wear especially during sailing.

Climatic influence in 2012 and 2014

The summer 2014 has been significantly warmer than the last couple of years, which is confirmed by the data the Danish Metrological Institute (DMI) is publishing. This can explain increased fouling on the tested paints, but not the differences in fouling between the harbours. A higher sea water temperature can increase water absorption and also polishing rate. There is also another parameter, the water quality. All the laboratory investigations where performed in artificial sea water. Demineralised water and tap water can increase the water absorption of the paint film, which can have an influence on both polishing rate and the biocide solubility.

Further optimisation and technical commercialization

The water absorption and polishing rate can be adjusted by changing the formulation of the test paint. To achieve the same technical results under different water conditions it is possible to adjust the binder system or other parts of the the formulation to make sure that paint film become more mechanically robust, where the water absorption does not vary significantly between different harbours and water quality. This work is basic formulation technology. Furthermore it is possible to combine this technology with other effects, ie. physical effects like a very smooth surface, which reduces the tendency of fouling.

During ICMCF 2014 we have found that there is an industrial interest with regard to evaluation of the raw material, gel encapsulated biocide, and the use of this material in anti-fouling paint aiming at commercialization and production.

The overall conclusion from this project is that it is possible to produce anti-fouling paint for yachts without cuprous oxide and zinc oxide with a reduced biocide content with a function on the same level as commercial anti-fouling paints with regard to fouling protection. The test paint have now a quality which makes it possible to optimize the paint in the same manner as other typical commercial products.

1. Test maling

I dette projekt anvendes opløsningsmiddelbaserede antifouling produkter (bundmaling). Baggrunden for de udviklede testprodukter kan findes i projektet ”J.nr.: MST-141-00152; Udvikling og optimering af biocidfri maling til lystbåde”. Dette projekt er derfor en opfølgning og en praktisk afprøvning af det udviklede koncept.

De anvendte testmalinger er valgt, videreudviklet og justeret ud fra de bedste resultater opnået i det forrige projekt. I disse undersøgelser er Mille Ultimate 2 (Hempel) fortsat valgt som reference, da Mille Ultimate er en anerkendt maling til danske lystbåde.

Forskellen mellem testmaling og referencemaling er blandt andet indholdet af aktivstoffer. Testmalingen er et 1-komponent produkt uden dikobberoxid og zinkoxid. Endvidere er biocidindholdet, som i dette tilfælde er zinkpyrithion, reduceret væsentlig sammenlignet med den kommercielle reference.

Referencemalingen er et 2-komponentprodukt. Hovedkomponenten (basen) indeholder 25-50 vægt-% dikobberoxid og 12,5-15 vægt-% zinkoxid. Til bundmalingens hovedkomponent tilsættes en såkaldt aktivator, der indeholder 15-25 vægt-% zinkoxid og 15-25 vægt-% zinc pyrithion. Blandingsforholdet imellem base og aktivator er 3:1 på volumen.

1.1 Krav til bundmaling til lystbåde

Som udgangs punkt har vi formuleret en række krav til bundmaling til lystbåde, som kan sammenfattes i følgende punkter:

- Produktet skal som udgangspunkt kun indeholde råvarer, der må anvendes i forhold til gældende lovgivning. (Med det forbehold at råvarer, der er interessante med henblik på fremtidige produkter testes i muligt omfang)
- Det våde produkt skal være lagerstabil (minimum 1 år).
- Malinglaget skal holde minimum 1 sæson.
- Produktet skal kunne påføres med rulle.
- Tørretid ved 20°C må ikke være over 1 døgn før næste lag kan påføres.
- “Touch dry” ca. 1 time.
- Tørretid før søsætning bør være maksimum 1 døgn efter sidste påføring
- Systemet skal være kompatibelt med de mest almindelige primere og polerende overflader

Holdbarhed skal være sammenlignelig med kommercielle produkter og være tilsvarende eller bedre med hensyn til begroning.

1.2 Malingernes sammensætning

De fremstillede testmalinger indeholder typisk:

- Opløsningsmiddel
- Pigment
- Fyldstoffer
- Dispergeringshjælpemiddel, vælges ud fra de valgte pigment/fyldstoffer
- Bindemidler, f.eks. harpiks/akryl
- Silica-geler med indkapslet aktivstof=biocid
- Andre additiver, f.eks. fortykker

1.3 Valg af bindemidler

Der er i princippet mange bindemidler til rådighed, men brugskrav begrænser valgmulighederne. Malingen skal være polerende, hvis den skal kunne anvendes til lystbåde, der sejler i relativt lille omfang. Det betyder at enten skal man bruge en opløselig binder eller en binder der bliver nedbrudt over tid.

Det mest almindeligt brugte bindersystem til opløsningsmiddelsbaseret maling er en kombination af harpiks og akrylat. Der findes også mulighed for at anvende en selvpolerende binder såsom silyl-akrylat eller et "fouling release" system som silikone. De to sidste bindersystemer anvendes dog primært til store skibe. I dette projekt anvendes derfor primært en kombination af harpiks og akryl.

1.4 Valg af pigmenter

Udgangspunktet i dette projekt er at der ikke skal anvendes hverken dikobberoxid (CAS-nr.:1317-39-1) eller zinkoxid (CAS-nr.: 1314-13-2), der begge er klassificerede med risikosætningen "Kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet" (R53). Udover at disse to indholdsstoffer kan anvendes som pigmenter, så er dikobberoxid ifølge Forordningen om biocidholdige produkter (forordning (EU) nr. 528/2012), type 21: Antifouling produkter et aktivstof=biocid og zinkoxid et "substance of concern" (SoC).

Det er tidligere vist at ovenstående indholdsstoffer kan undgås, hvor der stadig kan opnås en tilfredsstillende polering. Derfor har vi gået ud fra de ønsker sejlere per tradition har – nemlig de mest anvendte kulører rød, sort og blå. Dette har medført at jernoxid og et blå organisk pigment er valgt, se tabel 1.1.

Tabel 1.1 Udvalgte data for pigmenter anvendt i projektet.

Navn	Består hovedsaglig af	CAS-nummer	Type	Kulør	Massefylde	Opløselighed i vand
Jernoxid	Fe ₂ O ₃ og Fe ₃ O ₄	1317-61-9 (sort)	Uorganisk	Rød / sort	4,6-5	Uopløselig i koldt vand
Ultramarin blå* (Lazurite)	Na ₂ OSAl ₂ O ₃ SiO ₂	57455-37-5	Organisk	Blå	2,35	Uopløselig

*= Dette pigment er ikke identisk med den pigmentering der bruges i den kommercielle reference.

1.5 Fremstilling og valg af geler

Silica-geler tilsættes i en relativt lille mængde i vægt-%, hvilket betyder at materialet kan betragtes som et additiv. Men gelerne har samtidig en lav massefylde, hvilket indebærer at gelerne volumenmæssigt også kan betragtes som et fyldstof. Herudover har det vist sig at de kan bidrage til at malingen kan polere. Geler har i vores tidligere arbejde vist sig at kunne indfri mange af vores krav til stabilitet og kompatibilitet i maling. Samtidigt er silikat-netværkets hydrolyse produkt kiseltsyre og silikater som findes i store mængder i det akvatiske miljø.

Den oprindelige innovation foreligger beskrevet i "Gel compositions* Patent PCT/EP/2008/065417. Her beskrives hvorledes stoffer kan bringes i opløsning/ suspension, hvorefter der ved hjælp af en "precursor" bliver dannet et netværk omkring de aktive stoffer. Dette netværk kan tørres således at det eller de valgte aktive stoffer ender med at sidde indkapslet i den dannede gel. Ved indkapslingen opnås en kontrolleret og øget stabilitet og en frigivelseshastighed der er bestemt af gelmaterialet.

De anvendte geler er her fremstillet med indkapslet zinkpyrithion (ZnP). Det indebærer at gelen består af silikat og det aktivstof der er indkapslet. Ifølge producenten er ZnP's opløselighed 0,008 g/l ved 20 °C eller 0,0008 %.

Der er fremstillet flere forskellige geler med ZnP. I raffforsøgene i 2012 til 2013 anvendes fire forskellige:

- Silica-gel med 50 vægt-% kommerciel ZnP
- Silica-gel med 75 vægt-% kommerciel ZnP
- Silica-gel med 45 vægt-% udfældet ZnP
- Silica-gel med 45 vægt-% udfældet ZnP, der er stabiliseret inden tørring

1.6 Valg af andre råvarer

Råvarer til antifouling maling vælges ud fra en række egenskaber, hvor pris og indvirkning på overfladeegenskaber er vigtige parametre. Dette betyder at enhver formulering skal justeres for at opnå de ønskede brugsegenskaber.

Dispergeringshjælpemidler vælges ud fra pigment og fyldstofvalg, hvor der i nogle tilfælde vil blive brugt kombinationer for at få et mere effektivt/bedre dispergeringsresultat.

For at opnå de ønskede påføringssegenskaber anvender man fortykningsmidler.

Fortykningsmidlerne skal sikre at konsistensen giver en nem påføring uden at malingen giver anledning til dryp og løbere.

2. Valg af primere

Der er i det tidligere arbejde/projekt anvendt Hempel's Yacht primer som underlag ved test af nye Testmalinger. Denne primer er genopløselig ved anvendelse af opløsningsmiddelbaserede malinger, hvilket kan være en ulempe når der arbejdes med bundmaling med minimalt indhold af aktivt stof. Herudover er der et generelt behov for at det nyudviklede produkt kan hæfte på mange forskellige underlag for at få en bred accept og derved anvendelse. På denne baggrund besluttedes at der også skulle afprøves andre typer af primere.

I dette projekt er følgende kommercielle primere valgt som testmaterialer:

- Hempel's Yacht primer, der er en hurtigtørrende konventionel primer.
- International's Primocon. Tjærefri hurtigtørrende konventionel primer.
- Jotun's Vinyl primer, der er en hurtigtørrende 1-komponent modificeret vinyl primer.

Beskrivelsen af de enkelte primere svarer til den beskrivelse producenten oplyser. Som komplement til de kommercielle primere er der udviklet en primer-formulering, der er fremstillet i begrænset omfang.

Formålet med valg af primere og fremstilling af primer er at teste på forskellige underlag for at sikre at den fremtidige testmaling kan hæfte ved underlaget og at få en bred anvendelse.

3. Indledende forsøg i Australien 2012

De indledende raftforsøg i Sydney, Australien i perioden marts - maj 2012 er udført for at identificere eventuelle problemer med påføring af testmaling på primer i 1 eller 2 lag. Der er her anvendt den tidligere anvendte genopløselige primer fra Hempel (Yacht primer) samt en egen fremstillet primer. Det skal dog understreges at malingen er videreudviklet efter at problemet med genopløselighed blev opdaget. Forsøgene er alle udført med samme type basismaling, hvor der er anvendt rød jernoxid som pigment. Referencen er rød Mille Ultimate 2. Der er endvidere til enkelte test malinger tilsat ekstra ZnP, der ikke er indkapslet, for at se om effekten ændrer udfaldet med hensyn til begroingshæmning. Der er kun anvendt en type gel i dette forsøg.

Tabel 3.1 Paneler med forskellige overfladebehandling anvendt ved test i Australien. Mængdeangivelser er relateret til våd maling. Testmalingen er formuleret ens i alle tilfælde dog med det forbehold at der til enkelte prøver er tilsat ekstra biocid, der ikke er indkapslet. Den samlede mængde biocid omfatter både indkapslet og ikke indkapslet biocid.

Primer	Maling	Gel med indkapslet Zinkpyrithion	Pigment	Koncentration gel (vægt-%)	Tilsat biocid (vægt-%)	Samlet mængde biocid (vægt-%)
Ingen	Mille Ultimate 2 (reference)	ZnP	Kobberoxid+ZnO		3-4	3-4
Yacht	1 lag prototype maling	Gel med 50 vægt-% ZnP	Jernoxid, rød	1,0	0,0	0,5
Yacht	2 lag prototype maling	Gel med 50 vægt-% ZnP	Jernoxid, rød	1,0	0,0	0,5
Egen	1 lag prototype maling	Gel med 50 vægt-% ZnP	Jernoxid, rød	1,0	0,0	0,5
Egen	2 lag prototype maling	Gel med 50 vægt-% ZnP	Jernoxid, rød	1,0	0,0	0,5
Ingen	1 lag prototype maling	Gel med 50 vægt-% ZnP	Jernoxid, rød	1,0	1,0	1,5
Ingen	1 lag prototype maling	Gel med 50 vægt-% ZnP	Jernoxid, rød	1,0	2,0	2,5

3.1 Resultater fra Australien 2012

Panelerne er eksponeret fra midten af marts frem til slutningen af maj 2012, hvilket betyder over 2 måneders eksponering. Alle prøver er dobbeltbestemmelser. Panelerne har hængt i to dybder ca. 40 og 80 cm på to raft. Dybere placering var ikke mulig på grund af tidevand. Dobbeltbestemmelserne vil ofte give et lidt forskelligt resultat afhængig af placering eller en er ugunstig overflade.

Der ser ikke ud til at være væsentlig forskel på om testmalingen er påført på den ene eller anden primer. I det ene tilfælde er der forskel på om der er 1 eller 2 lag maling påført. Dette kan være en tilfældighed. Ud fra denne undersøgelse er testmalingen ligeså effektiv mod begroning som det kommercielle produkt. Ved tilsætning af ekstra ZnP ser det ud til at begroningen kan begrænses yderligere, men da eksponeringsperioden er begrænset er det ikke muligt at vurdere hvor lang tid virkningen vil bestå. Det bør bemærkes at da dette er en screening, så resultatet må tages med forbehold.

Tabel 3.2 Paneler med forskellige overfladebehandling anvendt ved test i Australien. Her ses antifouling effekten vurderet efter forskellige tidsrum. Når der angives 2 tal for begroning betyder det at der er forskel mellem panelerne. Skalaen er fra 0-5, hvor 0 angiver ingen begroning og 5 angiver at 100 % af arealet er begroet.

Primer	Maling	Samlet mængde biocid (vægt-%)	Vurdering 13-04-2012	Vurdering 21-05-2012
Ingen	Mille Ultimate 2 (reference)	3-4	0	1-2
Yacht	1 lag Test maling	0,5	1	1-2
Yacht	2 lag Test maling	0,5	0-1	1-2
Egen	1 lag Test maling	0,5	0-2	3-2
Egen	2 lag Test maling	0,5	0-1	1-2
Ingen	1 lag Test maling	1,5	0-1	1-2
Ingen	1 lag Test maling	2,5	1(0-1)	0-1

3.2 Konklusion vedrørende resultater fra Australien 2012

Det kan konstateres at testmalingen udviser en lige så god antifouling effekt som den kommercielle reference inden for afprøvningsperioden. Den umiddelbare konklusion er at test malingen kan fungere på begge primere. Antifouling effekten kan forbedres ved at øge mængden biocid. Det kan dog ikke konkluderes hvilken mængde biocid der skal bruges ud fra ovenstående resultater på grund af den relativt korte afprøvningsperiode.

4. Raft-test i Danmark 2012 - 2013

Raft-test i Danmark 2012 er baseret på tidligere erfaringer og afprøvning i Australien 2012 med en rød testmaling (jernoxid). Grundet tidspunktet for projektstart er udvælgelsen alene sket efter erfaring og ikke efter prøvning af nye testmalinger.

Denne gang er der valgt en blå maling, da denne er den mindst afprøvede af de pigmenter der har været anvendt i testmalingerne. Den valgte reference er i dette tilfælde derfor blå Mille Ultimate 2. I denne serie af testmaterialer er formålet primært at teste effektiviteten af forskellige geler. Der er tilsat ekstra zinkpyrithion (ZnP) i nogle tilfælde for at vurdere om dette kan forbedre begroingshæmningen væsentlig over tid. Se tabel 4.1.

Tabel 4.1 Malinger anvendt ved raft-test i 3 havne i Danmark. Mængdeangivelser er relateret til våd maling. Testmalingen er formuleret ens i alle tilfælde dog med det forbehold at der til enkelte prøver er tilsat ekstra biocid, der ikke er indkapslet. Den samlede mængde biocid omfatter både indkapslet og ikke indkapslet biocid.

Maling	Gel med indkapslet Zinkpyrithion (vægt--%)	Koncentrat ion gel (vægt--%)	Tilsat biocid (vægt--%)	Samlet mængde biocid (vægt-%)
Mille Ultimate 2	(ZnP, ingen gel)		3-4	3-4
Test 1	Gel med 75 % ZnP	2,0	0	1,5
Test 2	Gel med 45 % udfældet ZnP + ekstra harpiks i bundmalingen	1,1	0	0,5
Test 3	Gel med 50 % ZnP	1,0	0	0,5
Test 4	Gel med 45 % udfældet ZnP	1,1	0	0,5
Test 5	Gel med 45 % udfældet ZnP	1,1	1,0	1,5
Test 6*	Gel med 45 % udfældet ZnP	1,1	2,0	2,5
Test 7*	Gel med 45 % udfældet ZnP (stabiliseret)	1,0	0	0,5
Test 8*	Gel, tom	0,5	0	0

*= De markerede testmalinger er kun testet i Svanemøllen havn

4.1 Raft-plan og placering af rafts

Der er lavet 4 rafts, med 12 pladser til paneler på hver. Alle produkter er påført i 2 lag svarende til størrelsesorden 100 µm.

Der er placeret 1 raft i Jyllinge havn, 1 raft i Horsens havn og 2 raft i Svanemøllen havn. Grundet tidsnød er raftene kommet senere ud end ønskeligt, dvs. vi missede maj måned. Vores opfattelse ud fra tidligere erfaring er at den første opblomstring af rurer kommer i maj måned og den næste i juli måned.

Raftene er vendt mod syd og er placeret ca. 0,5 m under vandlinien sådan at afprøvningsbetingelserne er så ensartede som muligt. En princip skitse på en raft kan ses i tabel 4.2.

Tabel 4.2 Principskitse for en raft i Danmark, hvor placering af referencer og testmaling vises. Der er to paneler for hver testmaling.

Raft nummer X			
Blank (dvs. akrylplade)	Maling test 2	Maling test 3	Maling test 5
Maling test 1	Maling test 2	Maling test 4	Maling test 5
Maling test 1	Maling test 3	Maling test 4	Reference (Mille Ultimate 2)

4.2 Resultater fra Danmark 2012-2013

I tabel 4.3 kan vurderingen efter 5 måneder (19-20 uger) og 12 måneder ses for de tre havne. Resultaterne er meget konsistente, hvor der er tydelige tendenser med hensyn til den mængde ZnP der anvendes. Endvidere kan det ses at en tom gel ikke kan beskytte mod begroning.

Testmalingerne har tilsvarende eller bedre antibegronings egenskaber sammenlignet med det kommercielle produkt. Det bør dog påpeges at det meste af begroningen er brunalger, der sidder løst. Endvidere er der i stort set ikke begroning i den øverste halvdel af raften i Horsens, hvorfor resultaterne der skal tages med forbehold. Se bilag 1. for billedokumentation.

En generel betragtning er at begroningen er forskellig på referencen og på testmalingerne. Dette kan ikke betragtes som overraskende da der er stor forskel i teknologi/malingsammensætning.

Tabel 4.3 Vurdering af raft-test i 3 havne. Jyllinge, Horsens og Svanemøllen i 2012 og 2013. Evaluering af begroning på samtlige paneler. 0 = ingen begroning, 5 = helt begroet. To tal angiver at 2 paneler er vurderet med forskelligt resultat.

Malingtype og biocid i våd maling	Jyllinge		Horsens		Svanemøllen	
	5 md	12 md	5 md	12 md*	5 md	12 md
Reference med 3-4 %	4	4,5	4,5	4,5**	3-4	4,5**
Test med 0,5 % indkapslet ZnP	2-3	2,5-5	2-4	2-5*	1-2	1-3
Test med 1,5 % indk. ZnP	2-3	2-3,5	1-3	2-3,5*	0,5-2	0,5-2
Test med 0,5% indk. ZnP (udfældet)	2-4	3-3	3-3	2-4*	3-4	2,5-4
Test 0,5% indk. (udfældet) +1% ZnP	2-3,5	2,5-4	2-3	2-3,5*	1-3	0,5-1***
Test med 0,5% indk. ZnP (udfældet) + ekstra harpiks	2-3	4-5	2-3	2-4*	2,5-4	2-4
Blank (ubehandlet akrylpanel)	3	5	3	4*	4-5	4-4
Test 0,5% indk. (udfældet og stabiliseret)			-	-	3-3	3-5
Test med 0,5% indk. ZnP (udfældet) + 2 % ZnP			-	-	0,5-0,5	0,5-2
Test uden biocid, tom gel	-	-	-	-	4,5-5	3-3***

*= Raften var i løbet af vinteren faldet til bunds i havnen. Snorene var knækket.

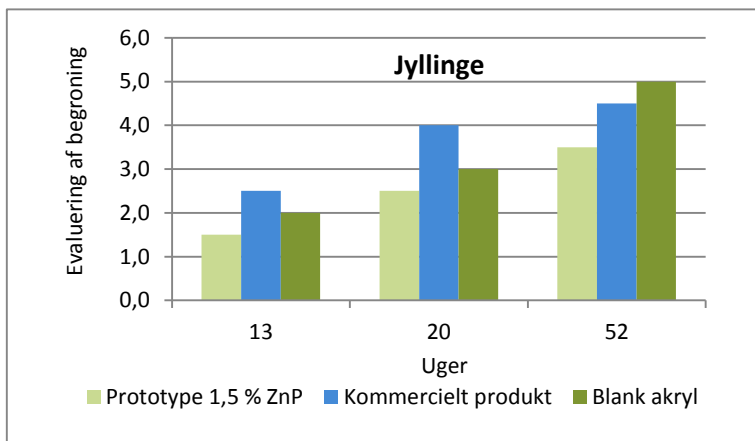
**= Malingen var delvist faldet af grundet sprød malingfilm. Kunne formentlig været forhindret ved anvendelse af primer.

***= Begroningen af panelerne er vurderet lavere end efter 5 måneder. Dette må betyde at dele af begroningen er faldet af i løbet af vinteren.

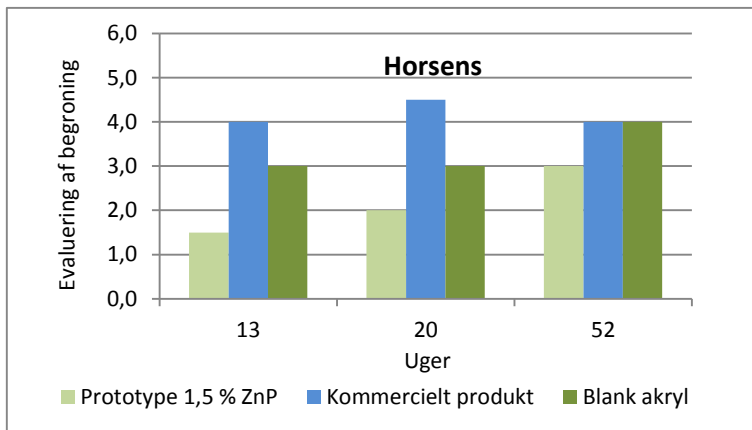
For at vise forskellen mellem prøverne og havnene er der lavet en graf for hver havn, hvor den kommercielle reference, en testmaling med 1,5 vægt-% ZnP og et blankt panel sammenlignes, se figur 4.1-4.3. De viste resultater er gennemsnitsresultater og viser at der er forskel mellem havnene og at testmalingen med 1,5 vægt-% ZnP klarer sig ganske godt.

Panelerne er taget op efter 15 måneder. Der er valgt ikke at lave en evaluering af på dette tidspunkt grundet to forskellige årsager. Den kommercielle reference er faldet af akryl-panelerne. Dette problem vil muligvis ikke have opstået hvis akrylpanelet havde fået en primer først. Herudover er der massiv begroning på stort set alle paneler efter 15 måneder. På denne baggrund må det konstateres at effekten af det indkapslede biocid er aftaget også for de bedste prøver, hvilket betyder at med de nuværende mængder biocid kan en levetid udover 12 måneder ikke forventes.

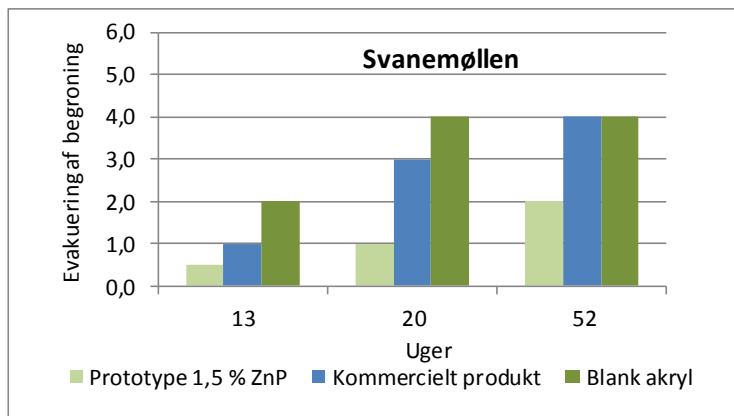
Figur 4.1 Vurdering af raft-test over tid: Jyllinge havn i 2012-2013 (gennemsnit). Evaluering af begroning på samtlige paneler. 0 = ingen begroning, 5 = helt begroet.



Figur 4.2 Vurdering af raft-test over tid i Horsens havn i 2012-2013 (gennemsnit). Evaluering af begroning på samtlige paneler. 0 = ingen begroning, 5 = helt begroet.



Figur 4.3 Vurdering af raft-test over tid i Svanemøllen havn i 2012-2013 (gennemsnit). Evaluering af begroning på samtlige paneler. 0 = ingen begroning, 5 = helt begroet.



4.3 Afsmitning fra eksponerede paneler

Ved den sidste vurdering af begroning 2012 (5 måneder) blev afsmitning fra enkelte paneler vurderet. Dette blev udført ved at gnide et stykke filterpapir mod panelets overflade 10 gange og herefter vurdere afsmitningen af maling på filterpapiret. Sammenligningen er udført som en visuel vurdering og derfor naturligvis relativ. En kraftig afsmitning tyder på høj poleringsrate og en lille afsmitning tyder på lav poleringsrate. Poleringsraten er et udtryk for hvor hurtigt en bundmalings overflade nedbrydes ved eksponering i vand.

4.3.1 Resultat fra vurdering af afsmitning fra eksponerede paneler

Det interessante ved denne vurdering er at afsmitningen fra testen med 1,5 % ZnP er relativt ens i alle havne. Dette gælder dog ikke referencen der har en væsentlig større afsmitning i Svanemøllen og Jyllinge sammenlignet med Horsens. Da dette altid vil være en kvalitativ vurdering kan resultatet kun bruges til at konstatere at afsmitning og således polering vil variere til en vis grad alt efter de lokale forhold hvad angår mekanisk påvirkning og vandkvalitet. Denne egenskab er ikke specifikt monitoreret over tid i dette projekt.

4.4 Konklusioner fra raft-test i Danmark 2012-2013

Antifouling resultaterne fra de tre forskellige havne viser at de malinger der opnår det bedste resultater efter 12 måneder er testmaling med minimum 1,5 % ZnP. Denne type maling har en antifouling effekt på niveau med eller bedre end den kommercielle reference. Det skal dog også bemærkes at efter 15 måneder er effekten af biocidet i testmalingen aftaget i en grad der betyder at evaluering ikke længere giver mening.

5. Test på et forsøgsanlæg til bølgekraft

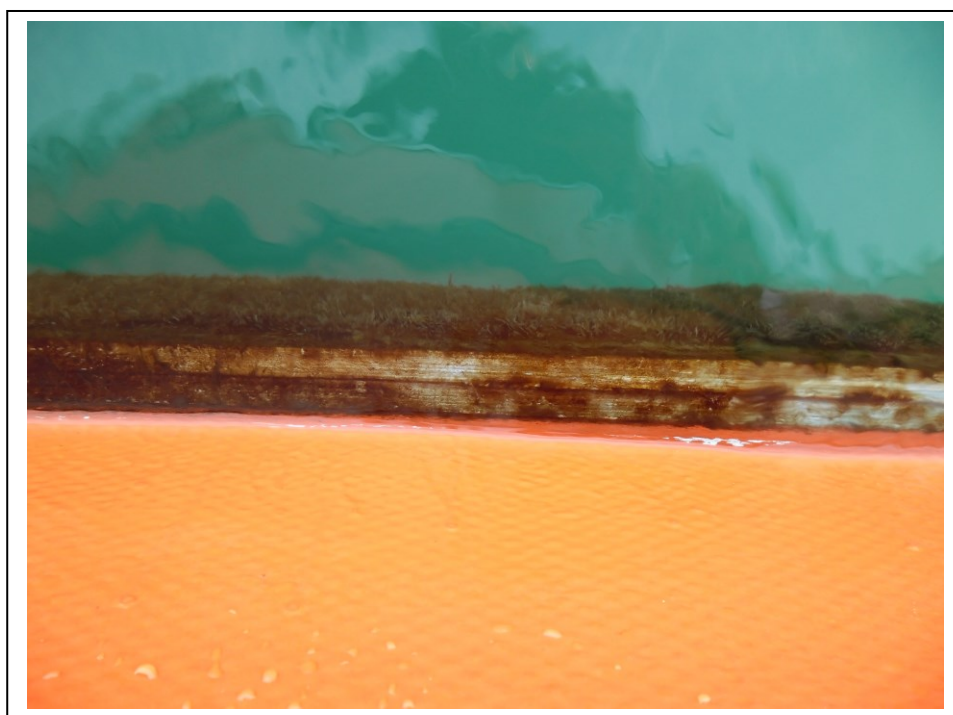
I løbet af projektet er vi kommet i kontakt med Crestwing ApS i Frederikshavn (<http://crestwing.dk/>), der arbejder med bølgekraft. Crestwing spurgte om de kunne få en prøve til at male det som svarer til vandlinien på en båd. Deres reference var en fuldstændigt biocidfri hammerlak.

Der er fremsendt en testmaling fremstillet i 2012, med 1,5 vægt-% indkapslet ZnP i aerogel, som også er testet på raft. Påføringen er udført af Crestwing selv og der er påført 3 lag af begge typer maling. Anlægget kom ikke i vandet med det samme efter påføring.

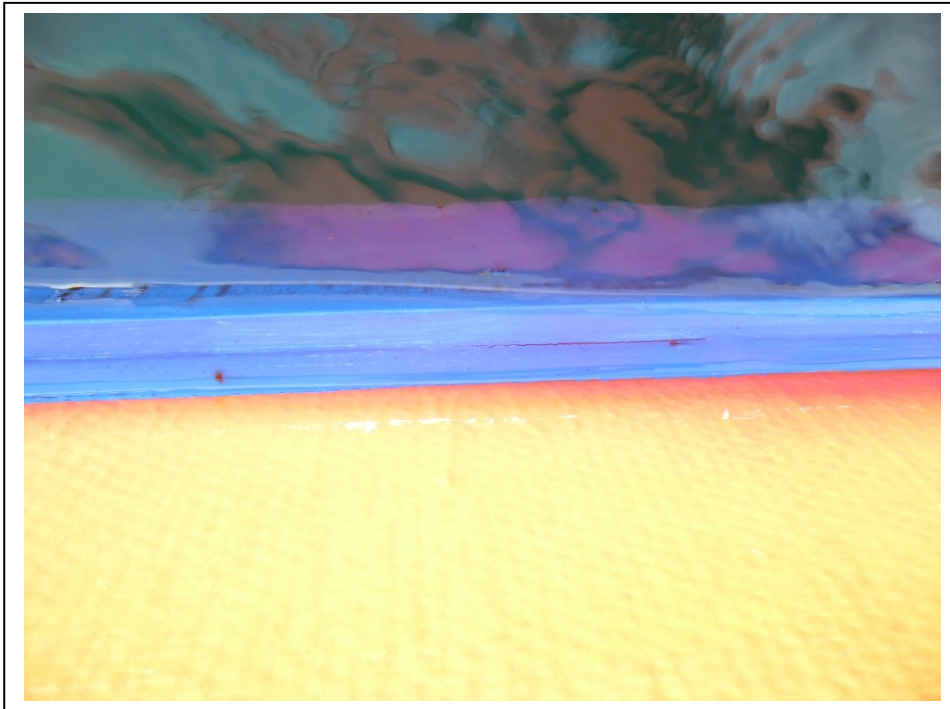
5.1 Resultat fra forsøg på et bølgekraftsanlæg

Bølgekraftanlægget har ligget i vandet fra juni 2013 og er evalueret i slutningen af oktober 2013, hvilket svarer til ca. 4 måneder. Resultatet kan ses på nedenstående billeder 5.1 og 5.2, der er modtaget i slutningen af oktober 2013. Billederne er taget, hvor anlægget stadig ligger i vandet. Det kan tydelig ses at hammerlakken har masser af alger på overfladen, hvor testmalingen ikke udviser begroning.

Figur 5.1 Billedet er taget op fra og ned i vandet, dvs. vandet er øverst i billedet. Hammerlakken der er påført vandlinien er begroet med alger.



Figur 5.2 Billedet er taget op fra og ned i vandet, dvs. vandet er øverst i billedet. Testmalingen der er påført vandlinien er i stort set ren.



5.2 Konklusion fra forsøg på et bølgekræfts anlæg

Der er påført testmaling på et forsøgsanlæg til bølgekræft, hvor kanten er malet. Bølgekræftanlægget har ligget i vandet i Frederikshavn, hvor testmalingen ved vurdering i efteråret efter ca. 4 måneders eksponering var i stort set ren. Referencen der her er en biocidfri hammerlak giver et dårligere resultat, hvor det synlige areal var dækket med alger. Maling der skal anvendes til bølgekræfts anlæg skal have en holdbarhed på minimum 5 år svarende til de krav der stilles til storskibsmaling. Den anvendte testmaling vil derfor skulle tilpasses for at opfylde kravene. Dette vil kunne gøres ved at vælge et andet biocid og tilpasning af poleringshastighed.

6. Dokumentation af testmaling

Ved udvælgelse af testmalinger til raft-test i Australien og til raft i Danmark er der fremstillet malingsprøver, hvor underlag/primere respektive geler er varieret systematisk. På basis af raftforsøgene er der endvidere fremstillet en større mængde maling til forsøg på lystbåde. Ved fremstilling af malingsprøver finfordeles pigment og fyldstof i en rivebase. Rivefinheden måles med Hegman ifølge DS/EN ISO 1524. I dette arbejde har vi stilet efter en rivefinhed på 10-15 µm for at opnå en glat overflade.

Den våde maling skal have både en lagerstabilitet og påføringsegenskaber, der svarer til et kommercielt produkt. I dette projekt indgår følgende parametre:

- Viskositet, 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. Den laboratorietest der udføres er accelereret og skal derfor ikke betragtes som den endelige test.
- Overmalbarhed er helt afgørende for brugeren. Maling skal kunne påføres og hæfte på forskellige primere og tidligere malede overflader. Der må ikke opstå malingfilmfejl i denne forbindelse.
- Påføringsforsøg med rulle er en god test for at undersøge om påføringsegenskaberne er acceptable, det vil sige at konsistensen på malingen svarer til et kommercielt produkt.

De fremstillede testmalinger påføres et underlag og testes/analyseres i laboratoriet med hensyn til følgende tørre filmegenskaber:

- Pendulhårdhed / mekaniske egenskaber.
- Vandabsorption, en væsentlig parameter da denne påvirker malingens langtidsholdbarhed. Vandabsorptionen må ikke være for høj, da det kan betyde dårligere mekaniske egenskaber.
- Udludning af zinkpyrithion fra malingfilm er vurderet i det omfang det er muligt ud fra tidligere forsøg og kemiske analyser.
- Relativ poleringsrate; 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 screeningsmetode.

I de næste afsnit beskrives forskellige testmetoder der er anvendt eller vil blive anvendt senere i projektet. Alle målinger udføres over for et kommercielt reference produkt.

6.1 Viskositet

Påføringsegenskaberne for en maling er afhængig af produktets konsistens/viskositet/reologi. Viskositeten er afhængig af fysisk påvirkning/omrøring og temperatur. Det betyder at viskositeten er højere i beholderen end når man påfører med rulle eller pensel. Endvidere er resultatet til en vis del afhængigt af målemetoden. Da viskositet/flydeegenskaber er afhængig af en række parametre er det vanskeligt at give et eksakt tal for egenskaben. Derfor vil man sammenligne med en velfungerende kommerciel reference og prøve at opnå samme flydeegenskaber.

For at bestemme produkternes viskositet, påføringsegenskaber såvel som tendens til bundfældning kan man således måle forskellige reologiske egenskaber. Reologimålinger er her foretaget med Bohlin Rheometer VOR (Millennium software). Der bruges standard geometrier til målingerne, se også ISO 3219-93. Målingerne der rapporteres her er oscillerende målinger udført ved stuetemperatur.

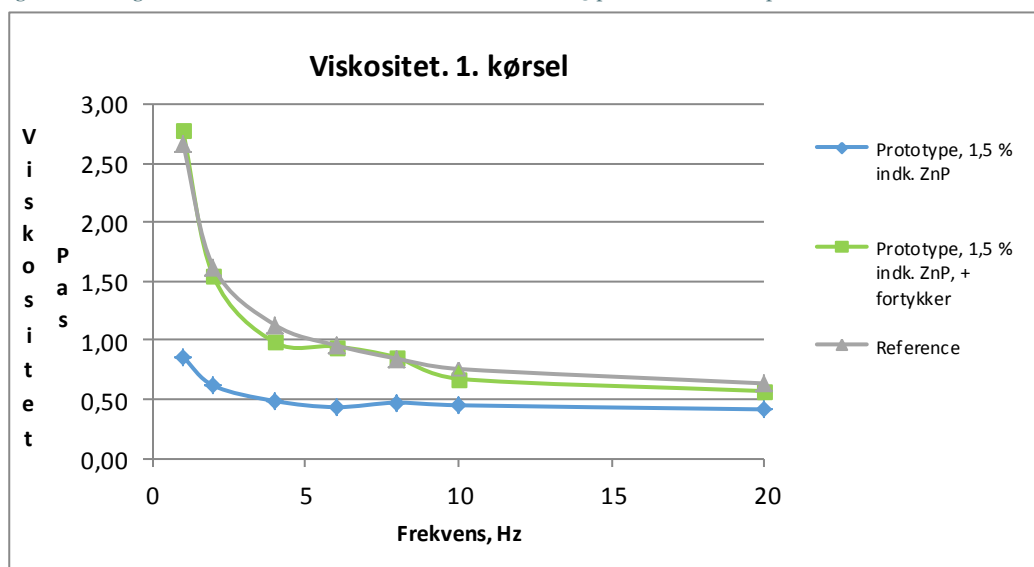
6.1.1 Resultater fra viskositetsmåling

Der er ingen tendens til bundfældning. Dette skyldes formentlig at der ikke indgår pigmenter med meget høj massefylde. Derfor vurderes konsistensen/viskositeten at være konstant inden for det første år på hylden/lager.

I forbindelse med fremstilling af den større mængde maling skal konsistens/viskositet også justeres sådan at produktet svarer til den valgte kommercielle reference.

Der er målt viskositet i oscillation, hvor geometri C/P 5/30 er anvendt. Målingerne er udført ved stuetemperatur. Den første prøve viser en lavere viskositet ved lav frekvens sammenlignet med referencen. Prøve 2 med justeret sammensætning (tilsat fortykker) udviser en viskositetskurve der er sammenfaldende med referencen. Se figur 6.1.

Figur 6.1 Måling af viskositet ved oscillation med Bohlin VOR for 3 prøver ved stuetemperatur.



6.2 Lagerstabilitet

En væsentlig egenskab for brugeren er et produkts lagerstabilitet både med henblik på at kunne anvende en maling ved et senere tilfælde og for at minimere spild/affald. Et produkt bør være stabilt i minimum 1 år under forudsætningen af at opbevaringen er forsvarlig, dvs. beholderen er ordentlig lukket. Et produkts lagerstabilitet kan vurderes som accelereret test ved at anbringe produktet i en lukket beholder i varmeskab ved forhøjet temperatur i kortere tid. Testen udføres typisk ved 40°C i 2 eller 4 uger. Erfaringsmæssigt svarer det til 3 respektive 6 måneders lagertid. Reologiske målinger kan anvendes som evalueringsparameter for lagerstabilitet. Det vil sige, at konsistens/reologi er bestemt inden start af lagertest og igen efter afslutning af forsøget hvorefter resultaterne sammenlignes.

6.2.1 Resultater fra lagerstabilitet

Der er fremstillet en test maling med gel indkapslet ZnP (75 %), hvor halvdelen af prøven er anbragt i varmeskab. Der vurderes på basis af konsistens/viskositet ikke at være forskel mellem den oprindelige prøve og den varmebehandlede prøve efter 4 uger.

Dette tyder på at der er en lagestabilitet på minimum 6 måneder, hvor praksis i laboratoriemiljø pt. har vist en lagestabilitet på 1-2 år.

6.3 Pendulhårdhed / Mekaniske egenskaber

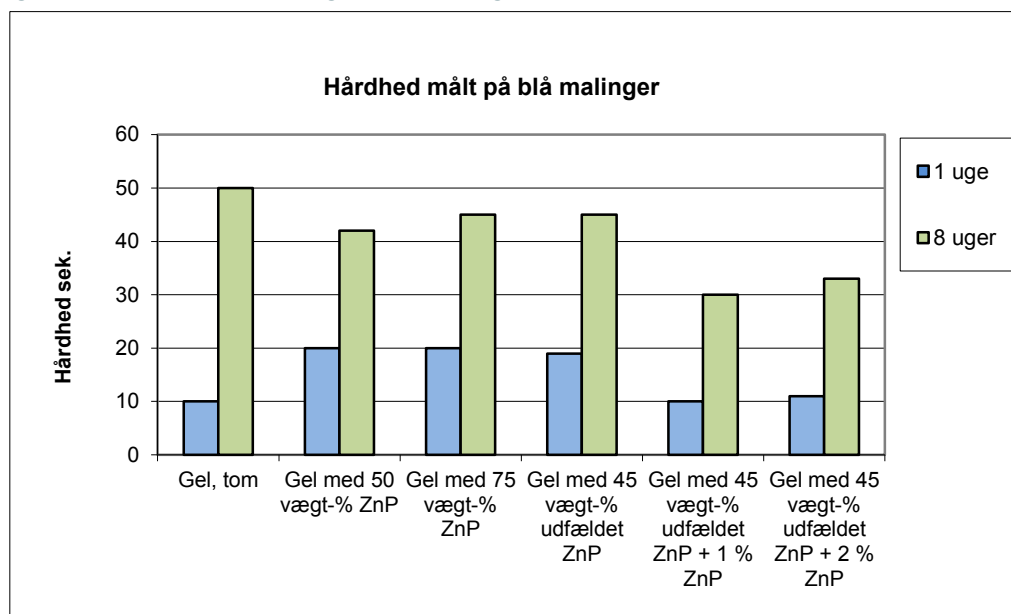
En malingfilms mekaniske egenskaber har betydning for hvor godt materialet beskytter en overflade. En meget blød malingsfilm kan resultere i ridser/skader i filmoverfladen ved forøgning af en båd f.eks. Endvidere har de forskellige begroingsformer letter ved at få fat i en overflade når den er blød. En meget hård film kan til gengæld risikere at blive sprød, hvilket kan medføre at malingen begynder at skalle af. Derfor er ønsket at malingfilmen skal udvikle en rimelig hårdhed over tid.

Pendulhårdhed måles ifølge ISO 1522-73 "Pendulum damping test" efter forskellige tørretider. Malingen påføres en glasplade med applikator 240 µm. Panelet placeres på en plade, hvor ophænget til pendulet placeres. Ophænget består af 2 kegler som hviler på malingen / lakken. Pendulet sættes til at svinge. Hvis den malede overflade er meget hård dæmpes svingningen meget lidt. En hurtig dæmpning betyder således en blød overflade. Udstyret kalibreres mod en hård overflade af glas (dæmpningstid på ca. 170 sekunder). Prøvernes hårdhed bestemmes ved at registrere den tid i sekunder det tager for at opnå en dæmpning af penduludslaget, der er defineret i standarden ISO 1522-73. Jo længere tid der går, jo hårdere er således malingfilmen. Målingerne udføres efter 1 uge og efter 8 uger.

6.3.1 Måling af pendulhårdhed på Testmalinger

Der er målt hårdhed på de anvendte Testmalinger for at vurdere hvor meget valget af gel betyder. Umiddelbart har det betydning at gelen har et indhold af ZnP, men mængden ser ud til at være underordnet. Tilsætning af ekstra ZnP til malingen ser ud til at reducere malingfilmens hårdhed.

Figur 6.2 Resultat for hårdhedsmåling for blå Testmalinger.



6.4 Test af Testmaling på primere

Det er vigtigt at en maling kan hæfte på primere og også på andre malinger, der tidligere har været anvendt på et lystfartøj. Derfor er der udført en række forsøg med forsøgsmaling på primere af forskellig art fra forskellige leverandører.

I dette forsøg påføres primer på en glasplade med en spaltapplikator, f.eks. 120 µm våd malingfilm. Dagen efter påføres Testmalingen på tilsvarende måde. Efter 1 døgnstørretid laves der et kryds i det

tørre malinglag, hvorefter der ved hjælp af tape konstateres om der er god vedhæftning mellem lagene, dvs. malingen slipper ikke fra primeren.

6.4.1 Resultater fra primer-forsøg.

I de tidligere undersøgelser er Testmaling afprøvet på 2 typer af epoxy maling. I begge tilfælde er der konstateret god vedhæftning.

Den nye Test maling fra foråret 2011 og 2012 ser ud til at hæfte fint på både den ”hjemmelavede” primer og Yacht primeren. Begge primere har en hårdhedsudvikling der svarer til kommercielle produkter. Herudover kan det konstateres at test malingen hæfter fint på de nye kommercielle primere fra Jotun og International der er afprøvet i projektet.

6.5 Påføringsforsøg med rulle

En væsentlig faktor i forbindelse med overfladebehandling er at man får påført en tilstrækkelig mængde med maling f.eks. med rulle for at opnå den ønskede lagtykkelse og dermed beskyttelse af overfladen. Ifølge producenten af referencen (Mille Ultimate 2) er rækkeevnen for produktet 13 m²/l, hvilket er angivet at svare til 40 mm tør lagtykkelse. Formålet er derfor at opnå omtrent samme lagtykkelse med prototypemalingen som med referencen. Der er derfor udført påføringsforsøg med rulle på akrylpanel (15x20 cm i alt 0,03 m²). Panelet vejes før påføring og efter malinglaget er tørret i 24 timer. Der er udført påføringsforsøg på akrylplader, både med og uden primer. Dette skyldes at man må forvente at primeren har indvirkning på lagtykkelsen grundet primerens genopløselighed.

6.5.1 Resultater fra påføringsforsøg

Den påførte mængde maling i gram er omregnet til lagtykkelse, hvor resultatet kan ses i tabel 6.1. Det kan ses at det påførte lag er lidt lavere når der er primer som underlag end hvis malingen påføres direkte på akrylpanelet. De påførte mængder ser ud til svare rimeligt til den mængde leverandøren af referencen opgiver. Endvidere er der umiddelbart ingen forskel mellem referencen og Testmalingen. Umiddelbart bliver mængden påført på primer lidt lavere end ved direkte påføring på akrylpladen. Omvendt vil man nok i praksis kunne påføre lidt tykkere lag alene ved at man arbejder med en gennemvædet rulle på et større areal. Derfor vurderes at det er realistisk at kunne påføre ca. 80 mm ved påføring i 2 lag, hvilket må være den målsætning leverandøren af referencen har.

Tabel 6.1 Påført tørt malinglag af Testmaling og reference på akrylpanel respektive primet akrylpanel.

Forsøg	Underlag	µm tør film
1	Akrylpanel	42
2	Akrylpanel	42
3	Akrylpanel	46
Reference	Akrylpanel + primer	27
4	Akrylpanel + primer	28
5	Akrylpanel + primer	28

6.6 Vandabsorption

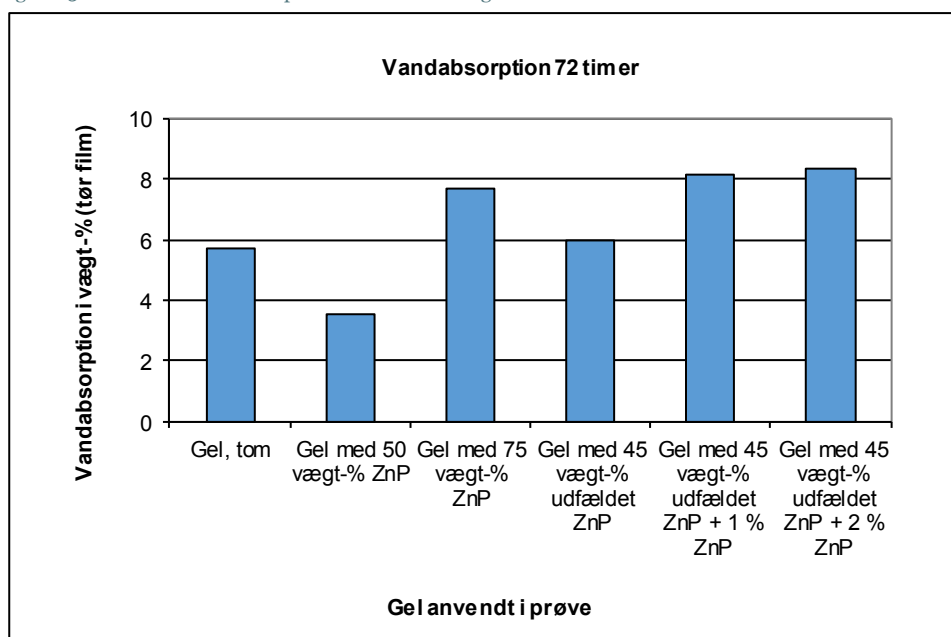
Malingen påføres et objektglas (aminosilane-prepglas), hvor test-arealet holdes konstant. Glassene vejes før og efter påføring for at kunne registrere mængden af maling der er påført. Malingfilmen bliver opbevaret i klimarum i minimum 2 døgn. Herefter vejes alle objektglas, hvorefter de nedsænkes i artificielt havvand. Vandabsorptionen registreres hvert døgn indtil ligevægt eller at en klar tendens kan ses. Salt opløsningen er et kunstigt havvand, med en saltprocent der efterligner naturligt havvand. Saliniteten ligger i intervallet 3,1-3,5 % (svarende til Vesterhavet), 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 - akser er vandabsorption i % malingvægt.

6.6.1 Resultater fra vandabsorption

Vandabsorptionen for den anvendte Testmaling i den røde udgave (jernoxid) med 0,5 % ZnP (gel med 50 % ZnPt) har tidligere været af størrelsesorden 2,5 vægt-% på malingfilmen efter 72 timer. Resultatet bliver lidt anderledes med et andet pigment (ca. 1 % højere), se figur 6.3.

Vandabsorptionen med den blå udgave er lidt højere, men den afgørende faktor ser i dette tilfælde ud til at være afhængig af biocidet. Resultaterne viser at tilstedeværelse af ZnP kan reducere vandabsorptionen, men med højere mængde ZnP øges også vandabsorptionen. Den udfældede ZnP fylder mindre, hvorfor vandabsorptionen svarer til en tom gel. Tilsætning af ZnP uden for gelen øger vandabsorptionen. Det bør bemærkes at vandabsorptionen kan tilpasses ved ændring af malingens formulering/sammensætning.

Figur 6.3 Resultat for vandabsorption for blå testmalinger.



Ved fremstilling af en større mængde maling med 1,5 ZnP (gel med 75 % ZnP) er der lavet en kontrol måling af vandabsorption, hvor samme malingsammensætning med samme mængde gel men fremstillet i større mængde giver en vandabsorption der 1-2 % lavere. Dette er formentlig en fordel da vandabsorptionen skal balanceres mod antifouling effekt og polering.

6.7 Relativ poleringsrate

Antifouling maling er polerende for at overfladen skal kunne fornyes med tiden. Poleringsraten er således et udtryk for hvor hurtigt en bundmalings overflade nedbrydes ved eksponering i vand. Når det yderste overfladelag fjernes vil dette også kunne reducere mængden af løst siddende begroning.

Dette er specielt vigtigt for både der ikke sejler ret meget. Man vil typisk igen forsøge at kopiere en udvalgt kommerciel references egenskaber.

Malingen påføres et objektglas (aminosilane-prepglas), hvor testarealet holdes konstant. Tørretiden er fastlagt til 3 døgn (konstant vægt). En beholder i rustfrit stål fyldes med et vandigt medium (indstillet til pH=8,2 og 3,5 % NaCl). Det bør bemærkes at resultaterne til en vis grad er afhængig af pH. Det betyder f.eks. at stoffer der ændrer opløselighed som funktion af pH kan indvirke kraftigt på resultaterne. Objektglassene placeres imellem 2 plastikholdere (anvendes normalt til postere). Plastikholderne placeres i stålbeholderen og fæstnes mod beholderens inderside. En omrører (JK RW 20, HASTIGHED 1,5) med en forholdsvis lang propel (dobbel) med diameter 80 mm (Bredde 7 cm, højde 7 cm) nedsænkes. Der udføres en våd test over 4 uger (længere testperiode vil dog være en fordel), sådan at alle prøver der tages ud relateres til starttidspunktet. For hver enkelt prøve registreres startvægt og lagtykkelse. Herefter kan ændringen i disse parametre registreres. Det vil sige den enkelte prøve tages ud og undersøges efter minimum 2 døgn tørring. Der tages prøver ud for hver uge.

6.7.1 Måling af relativ poleringsrate

Resultaterne med kunstigt havvand viser nogenlunde samme polering for referencen som for testmalingen med 1,5 vægt-% indkapslet ZnP indenfor 1 måned. Forsøget er udført som dobbeltbestemmelser. Gennemsnitlig reduceres lagtykkelsen med 4 µm over 1 måned for både reference og Test. Denne vurdering er baseret på vægtændring hos de prøver der er testet. Målemetoden er dog ikke færdigudviklet og bliver det heller ikke inden for dette projektets økonomiske ramme. Målingen er udført over kort tid og det giver en relativt stor måleusikkerhed. Desuden kan der ske ændring i polering over tid f.eks. på grund af malinglagets udvikling af hårdhed.

6.8 Zink forekomst og fordeling i test 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 være anderledes end hvis zinc pyrithion blandes direkte i malingen. Endvidere vil opløseligheden af biocidet blive påvirket af om biocidet er indkapslet eller om det er blandet direkte produktet.

I tidligere projekt er udludningen af ZnP undersøgt ved brug af UV spektrometri. Dette har vist at der initialt er en større udludning som efterfølgende bliver lineær. Men ZnP's vandopløselighed er pH-afhængig, hvilket betyder at udludningen ikke direkte kan relateres til praksis.

Det blev besluttet at mængden af zink i malingfilmen vil blive forsøgt bestemt ved hjælp af kemisk analyse. Dette indebærer endvidere at der er udført en række beregninger af zink i malingfilmen, som er forsøgt sammenlignet med de kemiske analyser.

Følgende prøver er sendt til ekstern analyse:

- Reference prøve med Testmaling der ikke har været eksponeret i havvand.
- Eksponeret panel fra Horsens (15 måneder)
- Eksponeret panel fra Jyllinge (15 måneder)
- Eksponeret panel fra Svanemøllen (15 måneder)

6.8.1 XRF analyse

Analysen er foretaget med et håndholdt XRF udstyr, som bestråler ca. 5x5 mm. Indtrængningsdybden er afhængig af det materiale man kigger på, men generelt kan det ligge i 100 µm området. Dette udstyr er ikke så nøjagtigt som et stationære udstyr, men prøvens størrelse blev afgørende for valget af udstyr. En nøjagtigere analyse vil kunne foretages, når prøven skæres op. XRF står for "X-ray Fluorescens analysis". Princippet er at den karakteristiske røntgenstråling fra elementerne i prøver bliver anslået af røntgenstråling fra et røntgenrør i udstyret. Den anslåede stråling analyseres herefter med henhold til energi og intensitet, hvorudfra koncentrationen i vægt% kan

beregnes efter korrektion for absorption, vinkler og atomnummer. Analysen er udført 3 forskellige steder på de udvalgte prøver.

6.8.1.1 Resultat fra XRF

Resultaterne fra XRF viser at der er stor forskel mellem referencen og de eksponerede prøver. Der var kun muligt at opnå et resultat for den panel der var eksponeret i Horsens. De andre havde en koncentration af Zn under udstyrets detektionsgrænse på 55-62 ppm. Forskellen mellem referencen og panelet fra Horsens er en reduktion med en faktor 15. Lagtykkelsen for Horsens panelet være kraftigt reduceret. Hvad dette indebærer for resultatet er svært at vurdere endeligt. Det bør bemærkes at analysen er udført som en screening og dermed en relativ analyse mellem prøver.

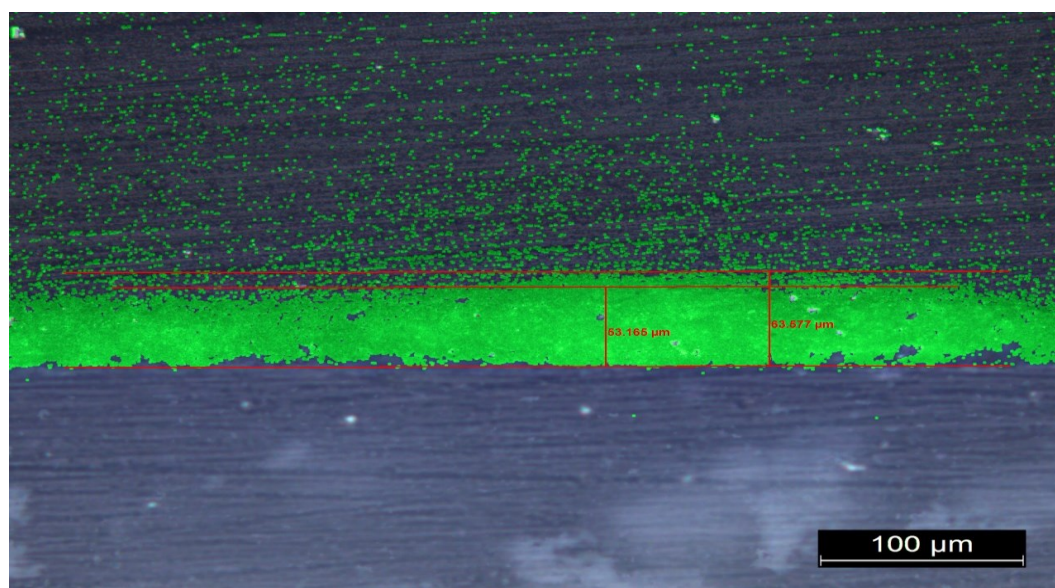
6.8.2 Optisk mikroskopi

Prøven er skåret igennem og støbt ind i epoxy. Herefter er prøven slebet med henblik på anvendelse i forskellige former for mikroskopi. Optisk mikroskopi er udført på enkelte fremstillede tværsnit. Ved brug af billedbehandling er kontrasterne forbedret sådan at malinglaget kan ses væsentlig tydeligere. Endvidere er der lavet en udmåling af malinglagets tykkelse.

6.8.2.1 Resultat fra optisk mikroskopi

Prøven fra Horsens viser i nedenstående optiske billede at der er ca. 55-60 μm tilbage af den påførte malingfilm. Den oprindelige påførte lagtykkelse efter tørring var gennemsnitlig 156 μm beregnet på det vejede lag. Det betyder at lagtykkelsen tilsyneladende er reduceret med ca. 100 μm på 15 måneder. Det er dog samtidig tydelig at malinglaget påvirkes af fremstillingen af tværsnittet. Lagtykkelsen kan derfor have været højere inden fremstillingen af tværsnittet.

Figur 6.4 Optisk billede af tværsnit fra et panel eksponeret i Horsens i 15 måneder. Malingen er ved billedbehandling farvet grøn.



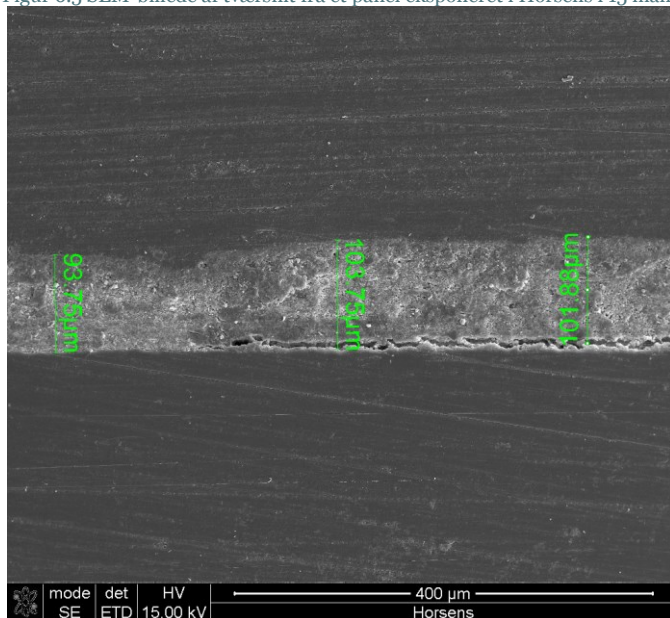
6.8.3 SEM-EDX analyse

Den næste mulighed for kemisk analyse er at bruge et tværsnit af prøven hvor malingfilmens lagtykkelse og forskellige grundstoffer i malinglaget bestemmes. SEM er en forkortelse af "Scanning Electron Microscopy", hvor overflader kan ses ved en meget høj opløsning. Som tilbehør til SEM er der mulighed for at anvende EDX som er en røntgenanalyse, hvor grundstoffer detekteres.

6.8.3.1 Resultat fra SEM-EDX analyse

Ved udmåling af malinglagets tykkelse i SEM må det konstateres at laget er tykkere end forventet, se figur 6.5. Det kan ses på billedet at malingfilmen er tykkere sammenlignet med det optiske billede. Endvidere er malinglaget delvist sluppet fra underlaget. Det er svært at sige om lagtykkelsen er repræsentativ eller ej. Da tværsnittet er lavet for enden af panelet hvor malingen er trukket ud over kanten, så kan den høje lagtykkelse muligvis skyldes kanteffekter ved påføringen.

Figur 6.5 SEM-billede af tværsnit fra et panel eksponeret i Horsens i 15 måneder.



Der er endvidere udført analyse på tværsnittet (panelet fra Horsens), men der er ikke nogen respons fra Zn, hvilket må betyde mængden er under detektions-grænsen. Det er muligt at detektere mange andre grundstoffer som C, O, N, Na, Si, Al, Fe etc. Det ville være nærliggende at vurdere malinglaget ud fra Si men silica indgår ikke kun i de geler der er fremstillede, men også i andre fyldstoffer. Da vi må formode at der er en naturlig variation grundet partikelstørrelse så må vi også formode at små variationer ikke nødvendigvis er signifikante. Det ser ud til at der ikke er nogen tydelige forskelle mellem top og bund af det eksponerede malinglag hvad angår pigment og fyldstoffer. Det er heller ikke muligt at se et tydeligt udludningslag på de billeder der er taget. Det er derfor ikke rapporteret specifikke resultater, da vi ikke har fundet resultater, der viser signifikante mønstre/variationer med hensyn til fordeling af grundstoffer hverken specifikt eller generelt.

6.8.4 Vurdering af lagtykkelsesreduktion baseret på vægttab hos eksponerede paneler

Grundet at de kemiske analyse resultater er begrænsede er udvalgte paneler vejet og den samlede vægtreduktion vurderet. Dette betyder at det primært er målt på de prøver der indeholder 1,5 vægt-% ZnP i våd tilstand. Det har af gode grunde ikke været muligt at veje paneler med reference materiale fra de forskellige havne, da malingen var væk. Der er endvidere den begrænsning at hvis panelet har været meget begroet efter en let rensning med vand vil det ikke være muligt at fjerne begroning uden at samtidig påvirke malinglaget.

6.8.4.1 Resultat fra vurdering af lagtykkelsesreduktion

Ved fremstillingen af paneler til eksponering på raft er panelerne vejet initialt og efter påføring, hvor malingen har haft mulighed for at tørre minimum 3 døgn. Der er brugt en vægt med 3 decimaler. Lagtykkelsesreduktionen per måned for de vurderede paneler er af størrelsesordenen 4-5 µm for den Testmaling, der udviser egenskaber tæt på referencen, se tabel 6.2. Dette resultat baseres på 2 paneler, hvilket er i underkanten statistisk set. Når dette resultat sammenlignes med

den optiske måling på et panel eksponeret i Horsens ses en lidt højere reduktion per måned. Til gengæld viser billedet fra SEM nærmest samme resultat som for panelet fra Svanemøllen. Umiddelbart må man forvente en vis spredning, da panelerne har været placeret i hver sin havn, hvor foldene givetvis varierer. Man må forvente at poleringen (reduktion/måned) er større for et fartøj der sejler. Derfor ville det være naturligt at forvente en forhøjelse af den målte værdi ved sejlads.

Tabel 6.2 Måling af reduktion i malingens lagtykkelse ved vejning eller billedanalyse foretaget efter eksponering i 3 havne.

Panel	Havn	Reduktion i lagtykkelse (μm) efter eksponering i 15 måneder	Reduktion /måned (μm)
64	Svanemøllen	76	5,1
52	Jyllinge	67	4,4
40	Horsens	96* resp. 60**	6,4* resp. 4*

*= Baseret på optisk måling af lagtykkelse, se afsnit 5.7.2.1.

**= Baseret på måling af lagtykkelse på SEM billede, se afsnit 5.7.3.1.

6.9 Konklusion/diskussion fra dokumentation af testmaling

Dokumentationen af de bedste testmalings tekniske egenskaber viser at produktet som våd maling udviser en god lagerstabilitet. Der er f.eks. ingen tendens til udfældning i forbindelse med accelereret ældning eller ved lagring over mindst 1 år ved stuetemperatur.

Malingens viskositet er indstillet og ligner den kommercielle reference, hvilket blandt andet betyder at begge typer maling har næsten samme rækkeevne og er omtrent lige nemme at påføre et underlag.

Det tørre malinglag hæfter fint på de gængse kommercielle primere malingen er testet på.

Ved vurdering af tør malingfilm på et underlag viser det sig at indkapsling af det aktive stof er en fordel. Det vil sige at malingfilmens hårdhed bliver højere når det tilsatte aktiv stof er indkapslet sammenlignet med ikke indkapslet aktivstof.

Tilsætning af ekstra biocid uden for gelen ser endvidere ud til at øge malingfilmens vandabsorption. Disse effekter kan formentlig reduceres ved at korrigere malingens formulering.

Den målte relative poleringsrate (kort tids test) viser en polering på ca. 4 μm /måned der er nærmest ens for referencen og testmalingen.

Resultatet fra mikroskopi og vejning, der anvendes til at vurdere malinglagets tykkelse efter eksponering i havnene, viser en reduktion af testmalinglaget der er lidt højere, men af samme størrelsesorden (4-6 μm).

Det er vist en kraftig reduktion i Zn koncentration (faktor 15) ved en screening med XRF hvor en reference (ikke eksponeret prøve / testmaling) og test (eksponeret i Horsens) er sammenlignet. Dette resultat kan dog ikke bruges til at vurdere den reelle reduktion af biocid, da effekten af biocidet nærmest var ophørt på dette tidspunkt.

Det kan konstateres at med den nuværende koncentration af ZnP på 1,5 vægt-% i våd maling vil der være ca. 2,2 vægt-% ZnP i det tørre malinglag. Ved en massefylde på 1,8 g/cm³ for den tørre malingfilm vil det betyde at der forefindes ca. 40 mg/cm³. Ved en reduktion på 15 gange vil det betyde at mængden ZnP reduceres med ca. 2,5 mg/cm³/måned. Denne betragtning er dog meget

usikker, da vi ikke ved om XRF analysen giver et retvisende resultat. Endvidere er reduktionen heller ikke er målt i praksis, som et tidsforløb efter eksponering i havvand.

Det vil derfor være behov for yderligere afprøvning hvis reduktionen af biocid skal vurderes mere nøjagtig. Hvis denne type test skal laves burde der udtages prøver med maksimum 3 måneders mellemrum. En konklusion er dog at ovenstående resultater tyder på at polering og udvaskning af ZnP ikke er i fase. Det vil sige poleringen er langsommere end udvaskningen. Det bør dog samtidig konstateres at vi pt. ikke kan vurdere om dette er gældende for en dynamisk afprøvning f.eks. ved sejlads.

Den samlede konklusion på basis af de gennemførte målinger er at den testmaling der indeholder 1,5 vægt-% indkapslet ZnP er på dette tidspunkt den mest velegnede testmaling til bådforsøg. Det er derfor den maling der blev udvalgt til de praktiske test i 2014 med lystbåde.

7. Raft-test i Danmark 2014

Raft-test i Danmark 2014 er en parallel undersøgelse med praktisk afprøvning på lystbåde og skal betragtes som et komplement.

Denne gang er der valgt at anvende en ny udgave af den bedste blå maling, der blev testet i 2012-2013. Den valgte reference er fortsat blå Mille Ultimate 2, dog med den forskel at den er lys blå. Dette skyldes at den blå reference der er brugt til de tidligere undersøgelser og også til bådtest viste sig at være udsolgt hos vores leverandør. Der kan være en forskel i anti-fouling effekt mellem de to blå kommercielle referencer, men udgangspunktet må være at de begge er velfungerende anti-fouling produkter.

Denne gang anvendes en lidt anderledes tilgang, da vi har valgt at tage udgangspunkt i ECHA's "Transitional Guidance on the Biocidal Products Regulation; Transitional Guidance on Efficacy Assessment for Product Type 21 Antifouling Products" May 2014 (4), som standard for planlægning af raft og vurdering af begroning.

I denne serie af testmaterialer er formålet at sammenligne den producerede testmaling med referencen Mille Ultimate 2 og den tidligere testmaling fra 2012. Forskellen mellem testmalingerne er alene hvem, der har produceret ZnP gelen. Da forskellige produktionsforhold kan have indflydelse på slutresultatet, så har vi valgt at lave denne kontrol. Se tabel 7.1.

Tabel 7.1 Malinger anvendt ved raft-test i 3 havne i Danmark. Mængdeangivelser er relateret til våd maling. Testmalingen er formuleret ens i begge tilfælde, men har forskellig alder. Tilsat mængde biocid refererer til at biocidet ikke er indkapslet. Den samlede mængde biocid omfatter både indkapslet og ikke indkapslet biocid.

Maling	Gel med indkapslet Zinkpyrithion (vægt--%)	Koncentration gel (vægt--%)	Tilsat biocid/ZnP (vægt--%)	Samlet mængde biocid/ZnP (vægt-%) i produktet
Mille Ultimate 2	(ZnP, ingen gel)	-	3-4	3-4
Testmaling 1, 2012	Gel med 75 % ZnP	2,0	0	1,5
Testmaling 2, 2014	Gel med 75 % ZnP	2,0	0	1,5

7.1 Raft-plan og placering af rafts

Der er lavet 3 rafts, med 12 pladser til paneler på hver. Alle produkter er påført i 2 lag svarende til tør lagtykkelse på ca. 100 µm.

Der er placeret 1 raft i Horsens havn, 1 raft i Jyllinge havn og 1 raft i Svanemøllen havn. Grundet tidsnød er raftene kommet senere ud end ønskeligt, dvs. vi missede maj måned. Vores opfattelse ud fra tidligere erfaring er at den første opblomstring af rurer kommer i maj måned og den næste i juli måned.

Raftene er placeret efter aftale med havnen. De er placeret ca. 0,5 m under vandlinien sådan at afprøvningsbetingelserne er så ensartede som muligt. En princip skitse på en raft kan ses i tabel 7.2.

Tabel 7.2 Principskitse for en raft i Danmark, hvor placering af referencer og maling vises. Den blanke er et ubehandlet panel og referencen er det kommercielle anti-fouling produkt.

Raft nummer X			
Blank (dvs. akrylplade)	Test maling 2, 2014	Test maling 1, 2012	Reference (Mille Ultimate 2)
Blank (dvs. akrylplade)	Test maling 2, 2014	Test maling 1, 2012	Reference (Mille Ultimate 2)
Blank (dvs. akrylplade)	Test maling 2, 2014	Test maling 1, 2012	Reference (Mille Ultimate 2)

7.2 Evalueringsprincipper

I nedenstående afsnit ses de vurderingsprincipper der er beskrevet i ECHA's retningslinier. I tabel 7.3 vises den vurderingsskala vi har brugt for hvor stort areal af panelet der er begroet. Dette er ikke en fast definition angivet i ECHA's retningslinier.

Tabel 7.3 Begroning vurderes i % og tildeles et skalatrin per område.

Begroning	Skala
0-25%	1
25 til 50%	2
50 til 75%	3
75 til 100%	4

Typen af begroning deles op i fire forskellige kategorier der benævnes let slimet, tykt slimlag, makroalger og dyr, se tabel 7.4. Hver kategori tildeles en vægtning, der beskriver hvor omfattende begroningen er. Disse tal bruges til at lave den endelige vurdering af antifouling effekten, det vil sige malingens evne til at beskytte mod begroning.

Tabel 7.4 Typen af begroning sammenholdt med den skala der beskriver mængde, hvor en vægtet værdi tildeles alt efter type begroning og mængde.

Type af begroning	Spor (1)	Lav (2)	Medium (3)	Kraftig(4)
Let slimet	0	1	3	5
Tykt slimlag	3	5	10	20
Makro alger	5	10	30	50
Dyr, f.eks. mosdyr og rurer	5	10	30	50

For at bedømme begroningsresistens kan man lægge de vægtede tal sammen og trække fra 100. Da et let slimlag ikke har nogen betydning for bådens sejlerenskab vil den bedste bedømmelse ligge mellem 100 og 90, hvilket betyder der primært er et slimlag. Når der er mange dyr og makroalger vil bedømmelsen kunne komme ned til 0, hvilket svarer til følgende vægtning: $100 - (50+50)$. Den skala der er brugt her kan genfindes i tabel 7.5.

Tabel 7.5 Skala for den samlede vægtede værdi ($100 - \text{sum}(\text{slim, alger, dyr})$) med angivelse den begroningshæmmende effekt.

Vægtet skala for vurdering af begroningsresistens:	Effekt
100 – 85	Fremragende
84 -> 70	God
79 -> 50	Rimelig
49 -> 0	Dårlig

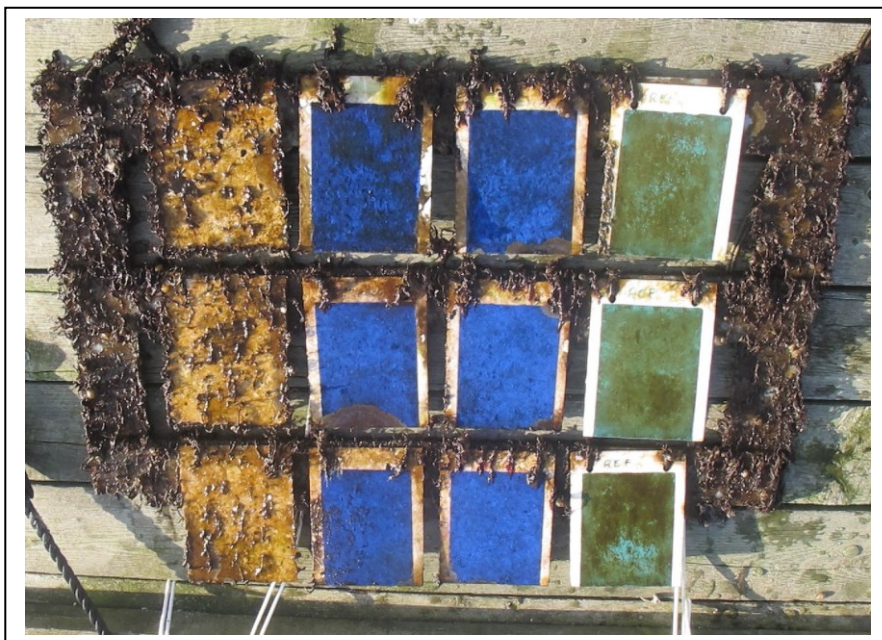
7.3 Resultater af rafttest i Danmark 2014

For at sikre en så god vurdering som muligt af den opnåede anti begroningseffekt er raftene i hver enkelt havn vurderet for efterfølgende at kunne sammenligne resultaterne. De rapporterede periode er dækker juni-oktober 2014. Testperioden rapporteret her er derfor under 6 måneder. Dette skyldes at projektperioden er udløbet. Test panelerne er dog fortsat placeret på raftene i de tre havne.

7.3.1 Raft i Horsens havn

Ved visuel sammenligning af paneler i Horsens havn kan det konstateres at den blanke er som forventet den mest begroede og at testmalingerne er på niveau eller bedre end referencemalingen. Det ser ud som om at testmalingen fra 2012 giver et lidt bedre resultat end testmalingen fra 2014 ved denne trippelbestemmelse, se billede 7.1. Den visuelle vurdering er en vægtet værdi der tildeles de forskellige typer af begroning for hvert panel, se tabel 7.6.

Figur 7.1. Raft eksponeret i Horsens havn juni-oktober 2014. I de fire kolonner fra venstre til højre ses blank, testmaling 2014 (TI-2014), testmaling 2012 (TII-2012) og referencemaling (MU2). I dette tilfælde er testmalingerne mindst på niveau med den kommercielle maling.



Tabel 7.6 Raft eksponeret i Horsens havn juni-oktober 2014. Der er fire typer af paneler: blank, testmaling 2014 (TI-2014), testmaling 2012 (TII-2012) og referencemaling (MU2). Den vægtede værdi for de forskellige registrerede typer af begroning er angivet for hvert panel, der er eksponeret i Horsens havn. Der er udregnet en gennemsnitsværdi og antibegroningseffektiviteten er angivet.

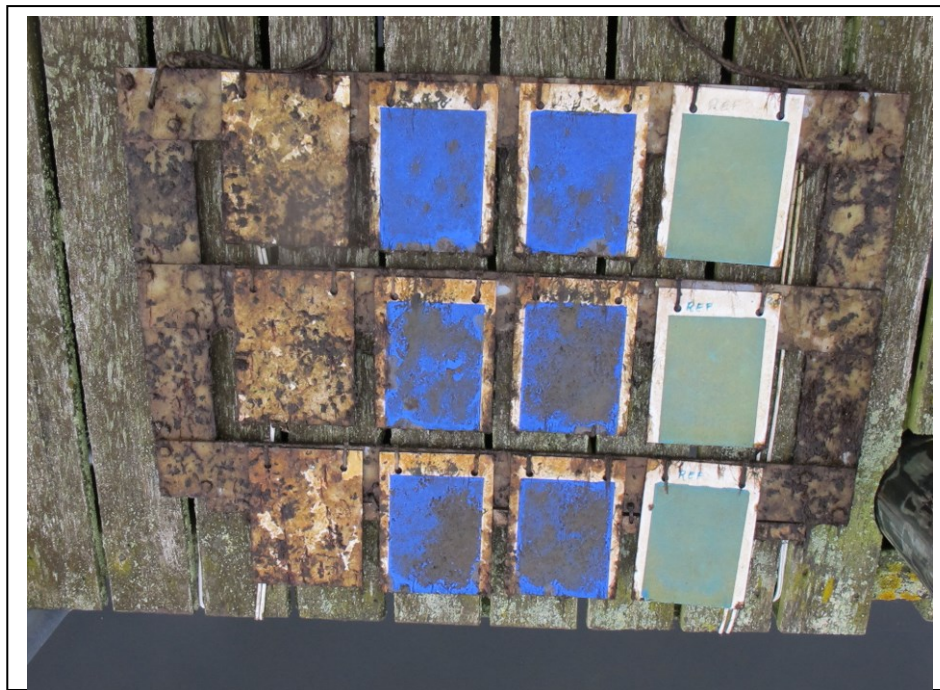
Panel	Let slimet, værdi	Makro alger, værdi	Dyr, værdi	Samlet vægtet værdi (100 – sum (slim, alger, dyr))	Gennemsnit af 3	Effekt
Blank	5	10	50	35		Dårlig
Blank	5	10	50	35	35	Dårlig
Blank	5	10	50	35		Dårlig
TI-2014-1	1	30	-	69		Rimelig
TI-2014-2	1	10	5	84	81	God
TI-2014-3	1	10	-	89		Fremragende
TII-2012-1	1	10	5	84		God
TII-2012-2	1	10	-	89	87	Fremragende
TII-2012-3	1	10	-	89		Fremragende
MU2-1	5	30	-	65		Rimelig
MU2-2	5	30	-	65	65	Rimelig
MU2-3	5	30	-	65		Rimelig

7.3.2 Raft i Jyllinge havn

Ved visuel sammenligning af paneler i Jyllinge havn kan det konstateres at den blanke er som forventet den mest begroede og at referencemalingen ser ud til at give det bedste resultat. Det ser her ud som om at testmalingen 2014 giver et lidt bedre resultat end testmalingen 2012. Der kan

ikke konstateres rurer på nogen af panelerne, se figur 7.2. Den visuelle vurdering er en vægtet værdi der tildeles de forskellige typer af begroning for hvert panel, se tabel 7.7.

Figur 7.2. Raft eksponeret i Jyllinge havn juni-oktober 2014. I de fire kolonner fra venstre til højre ses blank, testmaling 2014 (TI-2014), testmaling 2012 (TII-2012) og referencemaling (MU2). I dette tilfælde har den kommercielle maling mindst begroning.



Tabel 7.7 Raft eksponeret i Jyllinge havn juni-oktober 2014. Der er fire typer af paneler: blank, testmaling 2014 (TI-2014), testmaling 2012 (TII-2012) og referencemaling (MU2). Den vægtede værdi for de forskellige registrerede typer af begroning er angivet for hvert panel, der er eksponeret i Jyllinge havn. Der er udregnet en gennemsnitsværdi og antibegroningseffektiviteten er angivet.

Panel	Let slimet, værdi	Makro alger, værdi	Dyr, værdi	Samlet vægtet værdi (100 – sum (slim, alger, dyr))	Gennemsnit af 3	Effekt
Blank	5	10	50	35		Dårlig
Blank	5	10	50	35	35	Dårlig
Blank	5	10	50	35		Dårlig
TI-2014-1	1	5	-	94		Fremragende
TI-2014-2	1	10	-	89	91	Fremragende
TI-2014-3	1	10	-	89		Fremragende
TII-2012-1	1	5	-	94		Fremragende
TII-2012-2	1	30	-	69	77	Rimelig
TII-2012-3	1	30	-	69		Rimelig
MU2-1	5	-	-	95		Fremragende
MU2-2	5	-	-	95	95	Fremragende
MU2-3	5	-	-	95		Fremragende

7.3.3 Raft i Svanemøllen havn

Ved visuel sammenligning af paneler i Svanemøllen havn kan det konstateres at den blanke er som forventet den mest begroede og at testmalingerne er på niveau eller bedre end referencemalingen. Testproduktionen 2014 giver et lidt bedre resultat end testproduktionen 2012. Der kan ikke konstateres rurer på nogen af panelerne, se figur 7.3. Den visuelle vurdering er en vægtet værdi, der tildeles forskellige typer af begroning for hvert panel, se tabel 7.8.

Figur 7.3. Raft eksponeret i Svanemøllen havn juni-oktober 2014. Der er fire typer af paneler: blank, testmaling 2014 (TI-2014), testmaling 2012 (TII-2012) og referencemaling (MU2). Raft eksponeret i Svanemøllen havn juni-oktober 2014. I de fire kolonner fra venstre til højre ses blank, testmaling 2014 (TI-2014), testmaling 2012 (TII-2012) og referencemaling (MU2). I dette tilfælde er testmalingerne på niveau med den kommercielle maling.



Tabel 7.8. Vægtet værdi af begroning på paneler i Svanemøllen havn. Der er udregnet en gennemsnitsværdi og antibegroningseffektiviteten er angivet.

Panel	Let slimet , værdi	Makro alger, værdi	Dyr, værdi i	Samlet vægtet værdi (100 – sum (slim, alger, dyr))	Gennemsnit af 3	Effekt
Blank	5	50	-	45		Dårlig
Blank	5	50	-	45	45	Dårlig
Blank	5	50	-	45		Dårlig
TI-2014-1	5	5	-	90		Fremragende
TI-2014-2	5	5	-	90	90	Fremragende
TI-2014-3	5	5	-	90		Fremragende
TII-2012-1	5	0	-	95		Fremragende
TII-2012-2	5	5	5	85	90	Fremragende
TII-2012-3	5	5	-	90		Fremragende
MU2-1	3	10	-	87		Fremragende
MU2-2	3	10	-	87	80	Fremragende
MU2-3	3	30	-	67		Rimelig

7.3.4 Sammenligning mellem de tre havne

Ved sammenligning af antifouling effekten mellem testmaling og referencemaling kan det ses at resultatet varierer mellem havnene. Det gælder også begroningstype og mængde, se billede 7.1-7.3. Der er kanteffekter på mange paneler, da kanterne er ubehandlede.

Det samlede billede viser testmalingen er på højde med referencen i Horsens og Svanemøllen dog med det forbehold at referencen ser ud til at klare sig bedst i Jyllinge.

I tabel 6.9 kan vurderingen efter 3-4 måneder ses for de tre havne. Resultaterne varierer med hensyn til type af begroning, hvor referencen generelt har en anden type begroning end testmalingerne. Referencen udvikler i alle tilfælde et slimlag og i nogen tilfælde lidt brunalger. Testmalingerne er som regel slimet, hvor der også udvikles alger i mere eller mindre grad. Dette kan være en konsekvens af at der er stor forskel i teknologi/malingsammensætning. Resultaterne varierer endvidere mellem havnene.

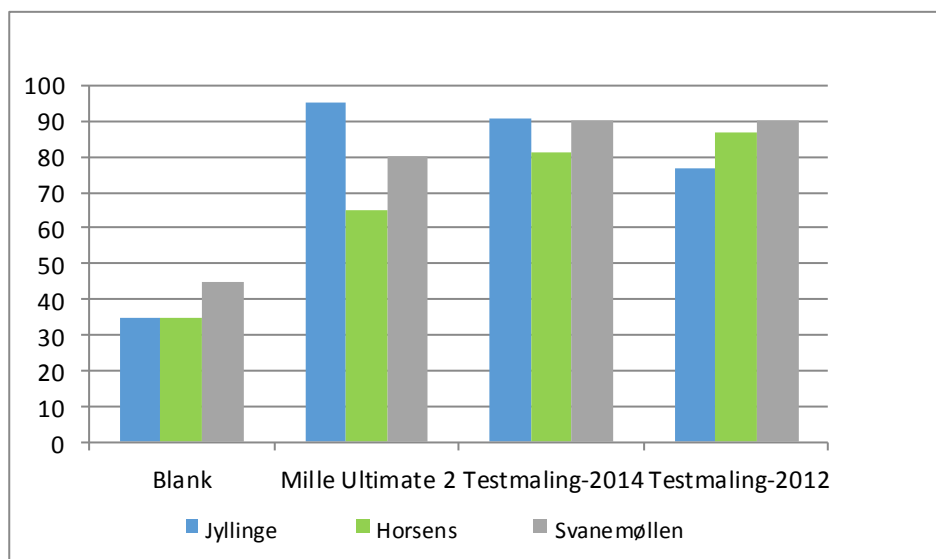
Vurderingen af begroningsarealet skal betragtes som et gennemsnit. Vurderingsmetoder ifølge ECHA's retningslinier er baseret på at man vurderer det begroede areal og typen af begroning. Forskellen mellem testproduktionerne af maling i 2012 respektive 2014 kan til dels tilskrives at gelen er fremstillet i forskellig mængde, hvilket betyder at produktionsforholdene for gelen ikke har været ens om end sammensætningen er ens.

Testproduktionen af maling fra 2014 har tilsvarende eller bedre anti-begroings egenskaber sammenlignet med det kommercielle produkt i Horsens og Svanemøllen havn. Til gengæld er resultaterne ikke helt på højde med referencen i Jyllinge havn. Variationen er dog af en størrelsesorden der giver et lidt broget billede også når man sammenligner med testmalingen fra 2012. I tabel 7.9 og figur 7.4 ses variationen mellem havnene for de forskellige malinger. Se bilag for billeddokumentation.

Tabel 7.9 Vurdering af raft-test i 3 havne. Jyllinge, Horsens og Svanemøllen i 2014. Evaluering af areal med makro fouling begroning på samtlige paneler, skala 1-4, hvor 1 er bedst. Den vægtede værdi afspejler type og mængde begroning, hvor de højeste værdier (maksimum 100) svarer til det bedste resultat. Endvidere angives malingens antibegroings effektivitet. Alle tal er et gennemsnit af resultatet fra 3 paneler.

Malingtype og biocid i våd maling	Jyllinge			Horsens			Svanemøllen		
	Begro nings skala (1-4)	Vægt værdi	Effekt	Begro nings skala (1-4)	Vægt værdi	Effekt	Begro nings skala (1-4)	Vægt værdi	Effekt
Mille <u>Ultimate 2</u> ; reference med 3-4 % ZnP	1	95	Fremra gende	3	65	Rimeli g	2	80	God
Test maling 1, 2012, med 1,5 % indkapslet ZnP	3	77	God	2	87	Fremra gende	1	90	Fremra gende
Test maling 2, 2014, med 1,5 % indkapslet ZnP	2	91	Fremra gende	2	81	God	1	90	Fremra gende
Blank (dvs. akrylplade)	4	35	Dårlig	4	35	Dårlig	4	45	Dårlig

Figur 7.4 Vurdering af raft-test, hvor resultatet er et vægtede gennemsnit af begroningen. Det bedste resultat er højest.



7.4 Konklusion fra raft-test i Danmark 2014

Antibegronings resultaterne fra raft-test i de tre forskellige havne viser at testmalingerne har en antibegronings effekt på niveau med den kommercielle reference. En væsentlig betragtning er at testmalingen er bedst i Svanemøllen og Horsens havn, men dårligere i Jyllinge havn. Ifølge ECHA's retningslinier skal der være under 25 % areal der er dækket af makrofouling. Dette kriterie opfyldes kun i en enkelt havn for referencen og for en anden havn af testmalingen. Dette kan skyldes at den meget varme sommer i 2014 har haft væsentlig indflydelse på resultatet. Den blanke (negativ kontrol skal have dækket 75 % af arealet med begroning. Dette krav er opfyldt.

Der er en tydelig forskel mellem begroningen i de forskellige havne. Referencen har altid et let slimlag. Herudover kan der være brunalger. Testmalingerne har typisk et let slimlag. Begroningen består herudover primært af brunalger. Hvilken begroning der er mest dominerende på de to malingsoverflader varierer fra havn til havn. Der er ikke rurer på de malede overflader uanset om det er test maling eller reference maling. Der er en tendens til at mosdyr vokser på de ubehandlede kanter og i nogen tilfælde ind på den malede overflade med testmaling. Dette skal primært betragtes som kanteffekter.

8. Praktisk afprøvning af testmaling på lystbåde

Formålet med denne del af denne praktiske afprøvning er, at undersøge virkningen af den udviklede testmaling under realistiske forhold. Målet var, at vurdere i hvilket omfang teknologien kan forhindre begroning på skibsbunde på almindelige lystfartøjer gennem en hel sejsæson (ca. maj-oktober). I denne del af projektet er det derfor afgørende at finde interesserede brugere som er villige til at udføre det ekstra arbejde det indebærer at teste en forsøgsmaling. Den anvendte testmaling er produceret i 2014 og er den samme som der er testet på raft. Som reference er Mille Ultimate 2 (mørkeblå) anvendt. Se også tabel 7.1.

8.1 Kontakt til bådejere

Den indledende kontakt til bådejerne er taget i et samarbejde mellem Jesper Højenvang hos FLID og Eva Wallström hos EnCoat ApS. Efter diskussion i følgegruppen var det besluttet at hovedvægten skulle ligge på Horsens og Jyllinge havn, men da det er svært at garantere at man kan finde et tilstrækkeligt antal bådejere i disse to havne er der taget kontakt til kontaktpersoner i Horsens, Jyllinge og Svanemøllen havn. Umiddelbart var tanken at finde 8-10 bådejere der ønskede at deltage i afprøvningen. Der har i forløbet været kontakt til 9 bådejere, men det endte med 7 bådejere. Dette frafald er dog ikke afgørende for undersøgelsens resultat, da de havne der udviser mest begroning er godt repræsenteret. Deltagerne der har indvilliget i dette forsøg er beskrevet ud fra bådtype og havn i tabel 8.1.

Tabel 8.1 Både der har deltaget i forsøget med testmaling 2014.

Bådtype	Våd overflade (M ²), dvs. areal under vandlinien	Havn
DamJolle	13	Horsens
H-båd	12	Horsens
Discovery 3000	20	Horsens
Finnsailer 29	31	Svanemøllen
Jupiter 30	25-30	Jyllinge
Kitt 25	18-20	Jyllinge
Bandholm 24	18	Jyllinge

8.2 Fremstilling af test-maling til lystbåde

Forudsætningen for at kunne beregne den mængde testmaling, der skal anvendes til det antal testbåde der indgår i undersøgelsen er at det besluttes hvor stort areal der skal males per båd. For at kunne beregne mængden er der antaget at der skal bruges testmaling til to testfelt á 3 m² per deltagende båd. Dette indebærer at der skal males 6 m² per båd i 2 lag.

Der er udført påføringsforsøg med rulle (afsnit 5.5.1), hvor det er vist at test-malingen og den kommercielle reference er meget ens med hensyn til påføringsegenskaber. Derfor har vi valgt at regne med en rækkeevne på 12-13 m²/liter i lighed med referencen. Dette betød at der var behov for at fremstille ca. 15 liter for at kunne dække behovet til 7 både. I praksis vil den fremstillede mængde blive lidt mindre, da der er behov for at filtrere malingen efter fremstilling. Malingen er fyldt i metalbeholdere og mængden af maling i hver beholder er vejjet.

Justering/indstilling af viskositet er udført i overensstemmelse med de forsøg der er beskrevet i afsnit 5.1, hvor en mindre mængde fortykker er tilsat.

8.3 Distribution af primer, maling, vejledning og andre materialer

Der er udleveret primer (Hempels Underwater primer, tidligere Yachtprimer), referencemaling (Hempel Mille Ultimate 2), test-maling, påføringsvejledning/tegning og egnede påføringsremedier (bakker, rulle samt tape) til hver deltager i testen. Distributionen er fundet sted i april – maj 2014.

8.4 Vejledning af bådejere

8.4.1 Påføring

Testsejleren står selv for at påføre primer, reference-, samt testmalinger. Primeren, en 1-komponent Underwater primer (Hempel), anvendes som forbehandling. Primeren forsejler tilbagesiddende gammel kobberholdig bundmaling og sikrer god vedhæftning for testmalinger og reference maling. Herved sikres et ensartet udgangspunkt for testen, samt at den gamle bundmaling ikke influerer på resultaterne.

Testmalingen påføres i felter af ca. 3 m² på begge sider af skroget. Herved kan testmalingernes effektivitet, på hver enkelt båd, direkte sammenlignes med almindelig kobbermaling (Mille Ultimate 2), der påføres det resterende areal.

Efter påføring af testmalingen lukkes bøtten tæt til og gemmes. Den afhentes af projektmedarbejderne når båden første gang inspiceres på land.

8.4.2 Vurdering af testmalingernes antibegronings-egenskaber

EnCoat har efter aftale med FLID stået for at vurdere testmalingernes effektivitet over for begroning. Dette er sket primært på grundlag af aftalte inspektioner af testbåde samt på baggrund af udsagn fra de deltagende bådejere.

8.4.3 Inspektion

EnCoat har inspiceret forsøgsbådene i løbet af sejlsæsonen i det omfang det var muligt for løbende at følge testmalingernes 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 alt efter hvornår båden er sat i vandet
2. runde – når bådene bliver taget på land i oktober/november måned.

Ved inspektionerne kvantificeres begroningen og beskrives for at kunne vurdere, hvor godt testmalingen klarer sig sammenlignet med referencemalingen.

De enkelte begroningstyper observeret på bundene er kvantificeret i forhold til, hvor stor en andel af de enkelte begroningstyper, der dækkede skroget, se tabel 8.2.

Tabel 8.2 Kriterier anvendt for bedømmelse af begroning på bunden af de deltagende både.

Begroning	Ca. %-andel af skroget dækket af begroning	Skala
Ingen bevoksning	0%	0
Lidt bevoksning	0 - 5%	1
En del bevoksning	5 - 25%	2
Kraftig bevoksning	25 - 50%	3
Særdeles kraftig bevoksning	50 - 100%	4

De mest fremtrædende begroningstyper som er kvantificeret er:

- Slim
- Alger
- Rurer
- Mosdyr
- Søpunge

8.4.4 Afvaskning

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

Skulle testfelterne imidlertid begro mere end forventet og begroningen være så generende for testsejlerne at akut afvaskning var nødvendig, blev det aftalt, at testsejlerne i rimelig tid forinden skulle informere EnCoat herom. Herved er det forsøgt sikret, at produkternes reelle antibegronings-egenskaber kan vurderes. Dette er sket i et tilfælde, som der er redegjort for i resultaterne.

8.5 Resultater af bådtest i Danmark 2014

Testmalingen blev afprøvet på i alt 7 testbåde. En motorjolle og to sejlbåde i Horsens Lystbådehavn, en motorsejler i Svanemøllehavnen og en sejlbåd og to motorbåde i Jyllinge Lystbådehavn.

Den første inspektionsrunde i august/september er kun udført for de både hvor der var synlig begroning. Der var en enkelt båd i Horsens hvor bådejeren ønskede at rense bunden, se tabel. 8.3. Umiddelbart måtte det konstateres at testarealet var væsentlig større end anbefalet, hvilket betyder at det aktive lag er reduceret væsentlig, da de enkeltre bådejere i stort set har fået den testmaling de skulle bruge til et areal på 6-7 m². Ved påføring med rulle vil det første lag i bedste fald være ca. 50 µm med et andet lag der er lidt mindre. Vi vurderer at hvis der påføres 2 gode lag så burde lagtykkelsen være ca. 80 µm. Den båd der har malet et areal på ca. 10 m² vil efter vores beregninger maksimalt have kunne påført 50-60 µm.

Alle billeder i de kommende afsnit skal betragtes som eksempler der viser enten ingen forskel eller specifikke tendenser i begroning.

8.5.1 Resultater af bådtest i Horsens

Horsens motorjolle blev søsat i maj måned og har i gennemsnit sejlet 4 gange/uge. Den lysere maling er testmaling. Ved inspektion af Horsens motorjolle i oktober 2014 var resultatet for testmalingen meget godt. Der kunne ikke ses en væsentlig forskel til den kommercielle referencemaling. Der var nogen ganske få små rurer på begge de malede arealer.

Figur 8.1. Horsens motorjolle efter 5 måneder i vandet. Til venstre ses testmalingen fra 2014 og til højre ses referencemalingen. Der er ingen væsentlig forskel mellem de to malede overflader. Der er et slimlag på begge malinger.



Horsens sejlbåd blev søsat 1 måned senere og har sejlet i gennemsnit 4 gange/uge. Ved inspektionen i oktober 2014 var resultatet for testmalingen godt. Der kunne ikke ses en væsentlig forskel til den kommercielle referencemaling. Det var få meget små og bløde rurer ved optagningen i oktober 2014 på begge malingerne. Den lysere maling er testmaling.

Figur 8.2. Horsens sejlbåd efter 4 måneder i vandet. Til højre ses testmalingen fra 2014 og til venstre ses referencemalingen. Der er ingen væsentlig forskel mellem de to malede overflader. Der er et slimlag på begge malinger.



Horsens sejlbåd 2 kom i vandet forholdsvis tidlig på året. Ejeren mener at have sejlet ca. 800 sømil i alt under hele sæsonen. Ved inspektion i august 2014 (3 måneder) var der dog så mange rurer, både i stævnen og på agterpartiet, på testmalingen at ejeren ønskede at rense skroget. Det skal dog bemærkes at der var malet et væsentlig større areal med testmaling end anbefalet. Det lysere felt er testmaling og det mørkere er referencen. Referencemalingen havde et slimlag over hele overfladen. Der er ikke vurderet yderligere i efteråret.

Figur 8.3. Horsens sejlbåd efter 3 måneder i vandet. Til højre ses testmalingen fra 2014 og til venstre ses referencemalingen. Begroningen var mest udtalt på agterpartiet med testmalingen.



8.5.2 Resultater af bådtest i Svanemøllen

Efter 4 måneder i vandet blev Svanemøllens motorsejler inspiceret i begyndelsen af november. Den har ikke sejlet ret meget, men primært sejlet små hygge turer. Den lysere maling er testmaling. Der er kun påført et lag maling af både reference og test maling grundet at ejeren havde oplyst et alt for lille areal. Der er meget lidt begroning og der er ikke nogen væsentlig forskel mellem de to malinger.

Figur 8.4. Svanemøllens motorsejler efter 4 måneder i vandet. Til højre ses testmalingen fra 2014 og til venstre ses referencemalingen. Billedet er repræsentativt for begge de malede arealer. De er ingen forskel i resultat mellem de to malede flader.



Jyllinge motorbåden kom i vandet i slutningen i april. Båden har sejlet en del længere ture i løbet af sommeren. Ved den anden inspektion i oktober kunne det konstateres at der var en hel del rurer på testmalingen specielt neden under på bagpartiet. Der var knap så meget i stævnen. Dette resultat er overraskende da der ikke er rurer på tilsvarende maling på raft.

Figur 8.5. Jyllinge motorbåd efter 6 måneder i vandet. Til venstre ses testmalingen fra 2014 og til højre ses referencemalingen. Begroningen i stævnen er knap så udtalt som i agter og under bagpartiet. Testmalingen gav et væsentlig dårligere resultat end referencemalingen.



Jyllinge motorbåd 2 kom i vandet i slutningen i april. Båden har sejlet meget lidt i løbet af sommeren, mest hyggerture. Ved den anden inspektion i oktober kunne det konstateres at der var en hel del begroning på testmalingen på begge felter, se nedenstående billede. Det kan konstateres at begroningen er lidt mindre på denne båd til trods for at den har sejlet mindre end den tidligere nævnte.

Figur 8.6. Jyllinge motorbåd 2 efter 6 måneder i vandet. Til venstre ses testmalingen fra 2014 og til højre ses referencemalingen. Referencemalingen giver et bedre resultat end testmalingen.



Jyllinge motorsejler kom i vandet relativt sent på sæsonen. Båden har sejlet meget lidt i løbet af sommeren, mest hygeture. Ved denne inspektion i starten af november kunne det konstateres at der var en hel del begroning på testmalingen på begge felter, se nedenstående billede, der viser tendensen for begroning.

Figur 8.7. Jyllinge motorsejler efter knap 4 måneder i vandet. Til højre ses testmalingen fra 2014 og til venstre ses referencemalingen. Det er mere begroning på testmalingen end på referencemalingen.



8.5.4 Sammenligning af bådtest i Danmark 2014

Da test bådene blev inspiceret ved efterårsoptagningen var begroningsmængden varierende afhængig af hvilken havn båden har hjemmested i. To af bådene i Horsens udviste glimrende resultater for både testmalingen og referencen. Ligeledes var resultatet fra Svanemøllen udmærket for begge malinger. Til gengæld var begroningen på testmalingen i Jyllinge ikke acceptabel.

Tabel 8.3 Både der har deltaget i forsøget med testmaling 2014.

Bådtype	Ca. Antal måneder	Sejlads frekvens	Reference Slim/alger/dyr	Test Slim/alger/dyr	Kommentarer
DamJolle, motorbåd, Horsens	5	4 dage / uge	4 / 4 / 1 løst siddende	4 / 3 / 1 løst siddende	Dyr = Enkelte få små rurer. Bliver i vandet indtil frost/jul
H-båd, sejlbåd, Horsens	4	4 dage / uge	4 / 3 / 0-1 løst siddende	4 / 3 / 1 løst siddende	Dyr = Enkelte små rurer. Optaget oktober
Discovery 3000, sejlbåd, Horsens	3 måneder ved 1. inspektion	Har sejlet meget, ca. 800 sømil i alt.	4 / 3 / 0 løst siddende	4 / 3 / 3	For stort testareal= 10 m ² i forhold til leveret mængde maling. Renset efter 1. inspektion
Finnsailer 29, motorsejler Svanemøllen	4	Hygge-sejlads. Meget tid i havnen.	4 / 3 / 0 løst siddende	4 / 2 / 0 løst siddende	Kun et lag maling. Bliver i vandet
Jupiter 30, motorbåd, Jyllinge	6	Har sejlet meget	4 / 3 / 0 løst siddende	3 / 4 / 2,5	2 lag maling Dyr = rurer og mosdyr
Kitt 25, motorbåd, Jyllinge	6	Hygge-sejlads. Meget tid i havnen.	4 / 3 / 0 løst siddende	3 / 4 / 2	2 lag maling Dyr = rurer og mosdyr
Bandholm 24 Jyllinge	Knap 4 måneder	Hygge-sejlads. Meget tid i havnen.	4 / 3 / 0 løst siddende	2 / 4 / 2	2 lag maling Dyr = rurer og mosdyr

8.6 Konklusion fra bådtest i Danmark 2014

Testmalingen produceret i 2014, hvor bioakkumulerende stoffer som dikobberoxid og zinkoxid er fjernet og biocidmængden er reduceret/halveret, er mere miljøacceptabel sammenlignet med nuværende kommercielle bundmalinger. I de forsøg der er udført her er alle udført på en primer, der er genopløselig, hvilket må betyde at der vil være et blandingslag hvor aktivstoffet er reduceret. Derfor er det nødvendigt at sikre at det malinglag, der bliver påført en båd er tilstrækkeligt. Det kan løses på flere måder. En løsning ville være at bruge forskellig farver som første og andet lag, således at man er tvunget til at påføre et tilstrækkeligt lag 2 sådan at det første lag dækkes. En anden måde at sikre antifouling effekt på er at øge mængden biocid eller kombinere med et andet biocid. Dette betyder ikke at man sikrer en minimumslagtykkelse, kun at det malinglag der er påført er mere effektivt i den periode det stadig er tilstede.

De enkelte både i dette forsøg har typisk påført de anbefalede mængder. Resultaterne for disse både varierer med hvilken havn de ligger i. Bådene i Horsens havn gav gode resultater og bådene i Jyllinge havn gav ringe resultater.

Der er to både med for lave lagtykkelser. Den ene i Horsens, hvor der kom temmelig mange rurer i de første 3 måneder. Dette skyldes formentlig juli var meget varm og at Horsens er kendt for at have mange rurer. Båden har desuden sejlet meget også i områder, som er præget af brakvand.

Den anden båd med for lav lagtykkelse skyldtes at ejeren havde forregnet sig med hensyn til størrelsen af arealet under vandlinien og derfor malede et område der svarede til næsten det dobbelte af det anbefalede areal med den konsekvens at der ikke var nok maling til 2 lag.. Ud fra den mængde maling de modtog mener vi at lagtykkelsen har været af størrelsesorden 50 µm. Denne båd holder til i Svanemøllen havn/Øresund, hvor vandet er forholdsvis salt og begroningen mest består af slim og alger. Denne båd fik ikke problemer med rurer og var pæn ved sæsonens slutning.

Ud fra de opnåede erfaringer fra de udførte bådtest i Danmark 2014 kan følgende generelle konklusioner drages vedrørende begroning på testmalingerne:

- Sammenlignet med referencemalingen klarede testmalingen sig bedst i Horsens og Svanemøllen havn, hvor begge typer af arealer var forholdsvis rene. Der var således mere begroning på testmalingen end på referencen ved inspektioner i Jyllinge havn.
- På baggrund af de gennemførte bådtest kan det konkluderes, at testmalingen ikke giver det samme resultat i alle tre havne.

Denne konklusion giver anledning til yderligere vurdering af forskellen mellem havnene. Den logiske slutning må være at der er forskel mellem vandkvalitet/klimaforhold i de tre havne. I en tidligere miljørapport er der ved inspektioner i 6 havne målt pH, salinitet og vandtemperatur. Resultaterne viste store variationer i pH både mellem havnene og i løbet af sæsonen. Variationen kunne være fra 6-9 i pH. Saliniteten varierer også både mellem havnene og i løbet af en sæson. Et af resultaterne var at Horsens havn har en højere salinitet end Jyllinge havn (5).

Sommeren 2014 har været væsentlig varmere end de sidste par år, hvilket bekræftes af de data DMI stiller til rådighed (6). I starten af juni var vandtemperaturen i de indre farvande ca. 14°C og ved slutningen af juli var vandtemperaturen helt oppe på 21-22 °C. Mod slutningen af august faldt vandtemperaturen til ca. 16 °C. I den varmeste periode var vandtemperaturen en 3-4 °C højere end tilsvarende periode i 2012 (6).

Ud fra publicerede erfaringer er det logisk at undersøge om vandabsorption og polering varierer ved eksponering i havvand respektive brakvand. Vi har derfor lavet nogle enkle screenings forsøg. Disse viser at eksponering af testmaling i demineraliseret vand i stedet for artificielt havvand øger vandabsorptionen med ca. 3 vægt-%. Hvis det demineraliserede vand har et pH på ca. 5 sammenlignet med artificielt havvand med pH på 8,2 så øger poleringen af testmalingen, hvilket i screeningsforsøget kan ses ved at teste afsmitning. Dette forklarer hvorfor både i Jyllinge havn, der

ikke sejler meget, faktisk er mindre begroet. Ligeledes kan man konstatere at placeringen af begroning, der er størst i stævn og agter samt underenden formentlig skyldes at disse arealer er mest udsatte for den mekaniske påvirkning sejladserne medfører.

Det øgede vandabsorption samt polering skyldes formentlig bindersystemet. For at opnå de samme resultater under forskellige akvatiske forhold kræver det at bindersystemet og/eller formuleringen skal modificeres for at opnå en mekanisk mere robust malingfilm, hvor vandabsorptionen ikke varierer væsentlig mellem forskellige havne med forskellig vandkvalitet. Dette er dog fuldt ud muligt ved almindelig formuleringsteknologi.

9. Diskussion

De indledende forsøg i Australien 2012 (over 2 måneder) havde som formål dels at undersøge om testmalings lagtykkelse og/eller påføring på forskellige primere påvirkede den antibegronings-effekt testmalingen har.

Gode resultater fra raft forsøg i Australien 2012

Resultaterne fra dette indledende forsøg viser at testmaling med 0,5 vægt-% indkapslet ZnP havde en lige så god antifouling effekt som den kommercielle reference inden for afprøvningsperioden. Testmalingen blev afprøvet på to primere med i stort set tilsvarende resultater. Det kunne konstateres at antifouling-effekten kunne forbedres ved at øge mængden biocid. Forsøgene i Australien omfatter en relativt kort periode og må betragtes som vejledende. Derfor var det nødvendigt at udføre forsøg med minimum den samme koncentration af ZnP i Danmark over en hel sæson.

Positive erfaringer fra raft forsøg i Danmark 2012-2014

På basis af resultaterne i Australien er et raft forsøg med testmaling med 0,5 vægt-% indkapslet ZnP, et par malingsvarianter med en højere koncentration ZnP og den kommercielle reference udført i tre forskellige danske havne.

De bedste antifouling resultater på raft fra tre forskellige havne i Danmark i 2012 viser at den testmaling der opnår de bedste resultater efter 5 og 12 måneder er testmaling med 1,5 % indkapslet ZnP. Denne type maling har ifølge disse forsøg en antifouling effekt på niveau med eller bedre end den kommercielle reference.

Raft-test i 2014 i de samme tre forskellige havne viser at testmalingerne har en antifouling effekt på niveau med den kommercielle reference. I dette forsøg indgår både 2 år gammel testmaling og ny produceret testmaling. Der var ikke væsentlig forskel mellem de eksponerede paneler med ny og gammel maling.

Der er generelt en tydelig forskel mellem begroningstypen i alle tre havne. Referencen har altid et let slimlag. Herudover kan der være alger. Testmalingerne har typisk et let slimlag, men tendens til flere brunalger end referencen. Referencen indeholder dikobberoxid, zinkoxid og ZnP.

Testmalingen indeholder alene ZnP og endog i en mindre mængde end referencen. Mængden ZnP i testmalingen er i denne undersøgelse halveret i forhold til referencen.

Godt resultat på et forsøgsanlæg til bølgekraft i 2013

Der er påført testmaling på et forsøgsanlæg til bølgekraft, kanten er malet. Anlægget har ligget i vandet i Frederikshavn, hvor testmalingen ved vurdering i efteråret efter ca. 4 måneders eksponering var stort set ren. Testmalingen er her sammenlignet med en hammerlak. Det synlige areal af hammerlak i vandlinjen var dækket med alger. Det bør bemærkes at hvis denne type maling skal anvendes til bølgekraftsanlæg skal malingen tilpasses en holdbarhed på minimum 5 år svarende til de krav der stilles til storskibsmaling. Dette vil være realistisk ved et andet valg af biocid og tilpasning af poleringshastighed.

Sammenlignelige tekniske egenskaber mellem testmaling og referencemaling

For at få accept hos brugerne er det nødvendigt at kunne fremstille en testmaling med de samme påførings og brugsegenskaber som en kommerciel reference. Der har været udført en række forsøg

for at sikre at testmalingen havde en acceptabel lagerstabilitet og rækkeevne. Herudover skulle testmalingen kunne hæfte på forskellige primere og udvise en polering der ligner referencen.

De tekniske egenskaber for testmalingen var tilfredsstillende:

- Testmalingen udviser en god lagerstabilitet ved accelereret ældning eller ved lagring over mindst 1 år ved stuetemperatur. Det opstår ikke bundfald.
- Malingens viskositet indstilles og ligner den kommercielle reference, hvilket blandt andet betyder at begge typer maling har næsten samme rækkeevne og påføringssegenskaber.
- Det tørre malinglag hæfter fint på de gængse kommercielle primere malingen er testet på.
- Den målte relative poleringshastighed (kort tids test) i artificielt havvand viste en polering på ca. 4 $\mu\text{m}/\text{måned}$, der er nærmest ens for referencen og testmalingen.

Gode og interessante erfaringer fra bådtesten i Danmark 2014

Den udvalgte testmaling til rafttest 2014 er endvidere testet på 7 lystbåde i de samme havne som raftene er placeret. Der er udført enkelte inspektioner i midten af sæsonen og herefter inspektion af alle både ved slutningen af sæsonen.

- Testmalingen udviste antifouling resultater på samme niveau som den kommercielle reference maling i Horsens og Svanemøllen havn.
- I Jyllinge havn var der mere begroning på testmaling end på den kommercielle referencemaling idet testmalingen ikke var optimal i forhold ferskvand/brakvand.

Der var ingen indikationer fra tidligere års raft forsøg på at der burde være stor forskel på eksponering af testmalingen i forskellige havne.

Havvandets høje temperatur 2014

Forskellen mellem havnene må skyldes at der er forskel mellem vandkvalitet/klimaforhold i de tre havne. Sommeren 2014 har været væsentlig varmere end de sidste par år, hvilket bekræftes af de data DMI stiller til rådighed (6). DMI's data viser at havvandstemperaturen har været flere grader højere i hele 2014 sammenlignet med 2012. Den høje temperatur kan fremme væksten af forskellige typer af begroning i de forskellige havne.

Havvand og brakvand kan give forskellig vandabsorption

I alle de indledende forsøg med vandabsorption og polering er der anvendt artificielt havvand. Derfor var der behov for at vurdere om dette kan være en afgørende faktor.

Der findes publicerede erfaringer som peger på at vandabsorption ændres ved eksponering i havvand respektive brakvand. Der er derfor lavet enkelte forsøg med at bestemme vandabsorption i både artificielt havvand og demineraliseret havvand.

Forsøgene viste at vandabsorptionen for en testmalingfilm er højere i demineraliseret vand end i artificielt havvand. Desuden ser det ud til at den eksponerede malingfilm smitter mere af når den har været udsat for demineraliseret vand sammenlignet med artificielt havvand. Dette kan godt forklare forskellene mellem resultater fra Jyllinge havn kontra Horsens og Svanemøllen havn.

Denne problemstilling kan løses ved at modificere bindersystemet og fyldstofsammensætningen. Formålet med denne justering vil være at reducere vandabsorptionen i brakvand og formentlig samtidig opnå en mere mekanisk holdbar malingfilm.

10. Perspektivering

Målsætningen for dette udviklingsarbejde har fra begyndelsen været at reducere anvendelsen af bioakkumulerende stoffer i bundmaling til lystbåde. Denne målsætning skyldes at der er en stigende interesse i at reducere og i det omfang det er muligt at undgå denne type stoffer på grund af skærpede miljøkrav fra myndighedernes side. I denne forbindelse kan både lokale tiltag, som Bundmalingsbekendtgørelsen og Europæiske tiltag såsom Biociddirektivet nævnes. Målsætningen er blevet opfyldt endog med en reduktion af råvareomkostningerne.

Behov for ny teknologi til reduktion af aktivstoffer

Den grundlæggende problemstilling er at de aktive stoffer skal være effektive på de overflader der skal beskyttes og ikke akkumuleres for eksempel i havbunden.

Det er lykkedes med en indkapslingsteknologi at opnå en kontrolleret afgivelse af aktivstof/biocid og samtidig at holde malingens brugsegenskaber intakte.

Silica-gel indkapsling af biocid/aktiv stof

Vi har vist at det er muligt at indkapsle stoffer som zinkpyrithion, anvende det indkapslede stof i en testmaling og fortsat opnå antifouling effekt ved eksponering i havvand. Anvendelsen af det indkapslede stof medfører et mindre behov for biocid i forhold til kommercielle antifouling produkter med tilsvarende antifouling egenskaber. Dette skyldes at biocidet udnyttes i overfladen af malingfilmen, hvor biocid udvaskningen til omgivelserne begrænses.

Ved at indkapsle zinc pyrithone og anvende det indkapslede materiale i en bundmaling kan anvendelsen af dikobberoxid og zinkoxid endvidere begrænses. Det skyldes at silica-gel er relativt porøs (aerogel), hvilket betyder at gelen har en stor volumen, reducerer pigment volumen koncentrationen og derfor erstatter noget af det almindelig pigmentsystem. Endelig bidrager silica gelen til styringen af malingfilmens poleringsrate, hvilket betyder at behovet for dikobberoxid og zinkoxid reduceres, da disse stoffer er med til at styre antifouling malingens polering.

Hvilke egenskaber er afgørende for bundmalingens og gelens effekt?

En bundmaling skal have en tilpas poleringsgrad som skal kombineres og afbalanceres i forhold til vandabsorption og overfladestruktur. For at få en optimal effekt skal malinglagets vandabsorption kontrolleres. Vandabsorptionen er afhængig af gelens egenskaber, koncentration og bindersystemet. Vandabsorptionen kvælder også gelen, hvilket betyder at der dannes en overfladestruktur i nano-skala. Kvældningen bidrager til at biocidet opløses i malinglaget, hvilket øger biocidaktiviteten i overfladen. Denne effekt skal også kontrolleres for at opnå en konstant og styret afgivelse af biocid. Dette betyder at formuleringen af bundmaling skal tilpasses den nye råvare, men i øvrigt er formulerings- og produktionsteknologien af bundmaling den samme, som for nuværende kommercielle produkter.

Reduktion af råvareomkostninger

En væsentlig faktor for at indføre ny teknologi er omkostninger. I dette tilfælde vil prisen af den silica-gel indkapslede biocid formentlig ikke have den store betydning. Biocidet er som regel dyrt, hvor en reduktion af biocid er i princippet en besparelse, men indkapslingen vil have en kostpris som trækker lidt i den anden retning.

I tillæg vil en reduktion i brug af dikobberoxid have en væsentlig betydning for en bundmalings råvarepris. Denne prisreduktion er meget væsentlig. Vi har lavet en prisberegning baseret på

råvarepriser man kan finde på nettet. Disse beregninger indikerer at råvareprisen for en bundmaling til lystbåde kan halveres. En reduktion i råvarepris vil kunne være en drivende kraft for producenter af bundmaling.

Vurdering af denne nye teknologiens succes

De nye bundmalinger, uden dikobberoxid og zinkoxid der sigter mod lystbåde, har en tilsvarende holdbarhed med hensyn til begroning på raft som den kommercielle reference.

De nye bundmalingers holdbarhed i praksis på sejlbåde sammenlignet med kommercielle produkter er tilsvarende med hensyn til begroning i 2 af 3 havne.

Der er etableret kontakt til interesserede virksomheder med henblik på evaluering af råvaren, det vil sige gelen med indkapslet biocid, og anvendelse i bundmaling med henblik på kommercialisering og produktion.

En kommerciel tilgang til anvendelsen af silica-gel teknologi kan bane vejen for at intentionerne i Bekendtgørelse nr.1429 af 16/12/2014 kan iværksættes.

Udbredelse til andre områder

Mulighederne for at designe silica-gel med forskellig funktionalitet er mange. Der er derfor også mange muligheder for at indkapsle forskellige aktivstoffer/biocider. Den umiddelbare betragtning er at denne type teknologi kan anvendes til andre aktivstoffer og derfor anvendes i en lang række former for overfladebehandling. Den mest nærliggende er naturligvis bundmaling til store skibe.

Referencer

1. BEK nr. 1429 af 16/12/2014: Bekendtgørelse om begrænsning af import, salg og anvendelse af biocidholdig bundmaling
<https://www.retsinformation.dk/forms/R0710.aspx?id=165488>
2. EU nr. 1272/2008 af 16. december 2008 om klassificering, mærkning og emballering af stoffer og blandinger og om ændring og ophævelse af direktiv 67/548/EØF og 1999/45/EF og om ændring af forordning (EF) nr. 1907/2006, Bilag VII, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:353:0001:1355:da:PDF>
3. Wallström, E., Jespersen, H.T., Schaumburg, K., Højenvang, J.: Lystbådmaling med minimeret biocidindhold, Miljøprojekt Nr. 1403, 2012,
<http://mst.dk/service/publikationer/publikationsarkiv/2012/mar/lystbaadmaling-med-minimeret-biocidindhold/>
4. ECHA's "Transitional Guidance on the Biocidal Products Regulation; Transitional Guidance on Efficacy Assessment for Product Type 21 Antifouling Products" May 2014,
http://echa.europa.eu/documents/10162/15623299/biocides_transitional_guidance_efficiency_pt_21_en.pdf
5. Dansk Sejlunion og Hempels Skibsfarvefabrik A/S: Test af mekanisk rensning af skibsbunde og antibegroningsmidler med reduceret miljøbelastning, Miljøprojekt, 510, 2000, <http://mst.dk/service/publikationer/publikationsarkiv/2000/apr/test-af-mekanisk-rensning-af-skibsbunde-og-antibegroningsmidler-med-reduceret-miljoebelastning/>
6. Danmarks Metrologiske Institut (DMI): Danmark omgivet af varmt hav i sommeren 2014,
<http://www.dmi.dk/nyheder/arkiv/nyheder-2014/09/danmark-omgivet-af-varmt-hav-i-sommeren-2014/>

Bilag 1: Raft appendix 2012-2013

INTRODUKTION

Dette bilag indeholder foto dokumentation fra raft test der er udført i sommeren 2012 i 3 havne i Danmark: Jyllinge, Horsens og Svanemøllen.

Testmalingerne er påført på sandblæste akrylpaneler, hvor kanterne ikke er behandlede. De forskellige testmalinger er påført i 2 lag for at opnå en tør filmtykkelse på ca. 100 µm, der svarer til den mængde der påføres på en lystbåd.

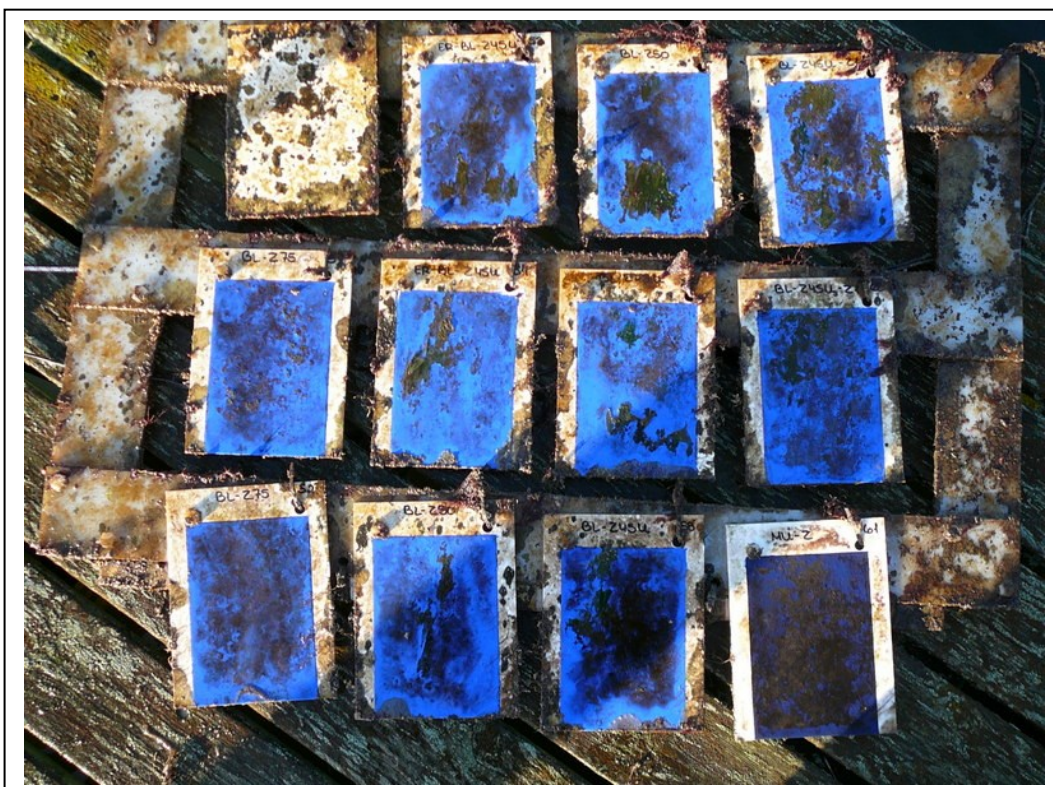
På hvert raft er der et blankt panel og en kommerciel reference maling, her er anvendt mørk blå Mille Ultimate 2 fra Hempel Skibsfarver A/S. Den kommercielle reference maling indeholder både en høj koncentration af kobber- og zinkoxid såvel som 3-4 vægt % zinc pyrithione. Testmalingerne er rene blå malinger (organisk pigment) uden kobber- og zinkoxid, men med indkapslet zinc pyrithione i forskellige koncentrationer fra 0,5 til 1,5 vægt %. Raftene placeredes i havnene fortrinsvis mod syd og 0,5 m under vandoverfladen.

Resultater fra 2012

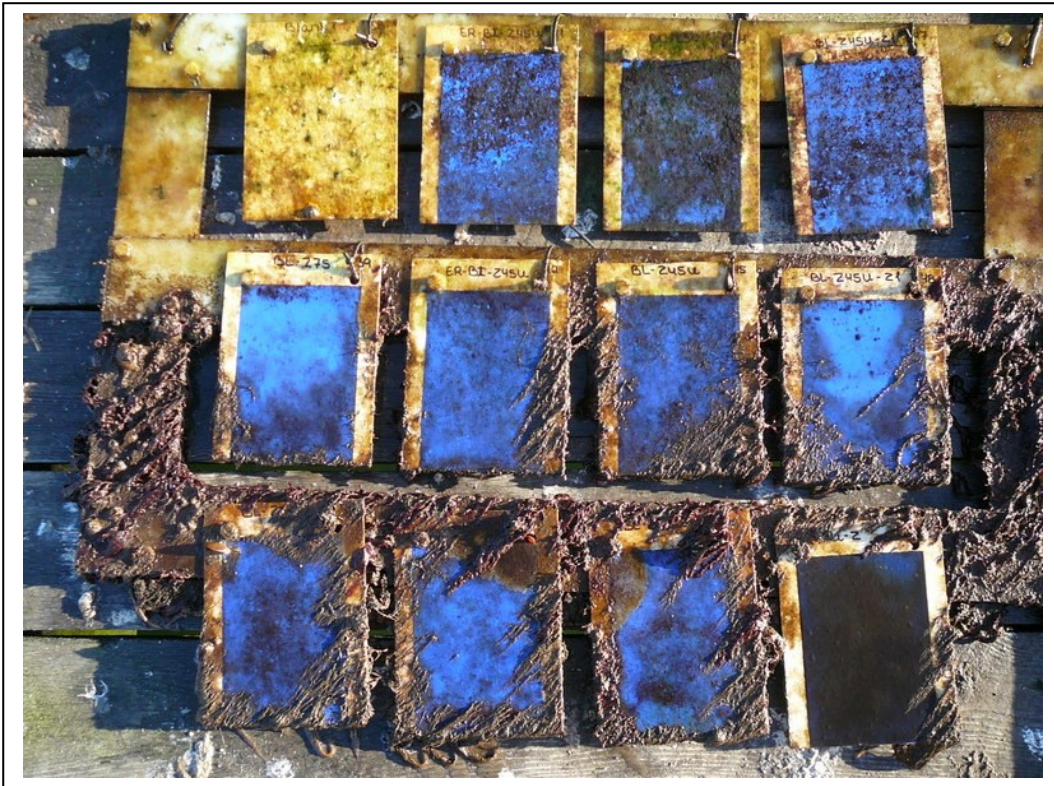
Antifouling effekten hos de fleste af test malingerne er på samme niveau, og i nogle tilfælde bedre end hos referencen, i alle 3 havne, se billede 1-3. Testmalingen i venstre side under det blanke panel er især værd at bemærke. Det aktive stof i denne maling er 1,5 vægt % indkapslet zinc pyrithione. Begroning af kanterne, der er størst i Horsens havn, skal der ses bort fra idet der ikke er foretaget kantbehandling. Reference malingen har næsten ingen begroning på kanterne beroende på en højere mængde aktivt stof.

Foulingen i Jyllinge havn består mest af alger, bryozoeer og rurer. Horsens har sædvanligvis mange rurer og Svanemøllen har mest alger men også rurer. Der har ikke været store mængder af rurer i 2012. Alle rafts blev i vandet til 2013.

Billede 1. Raft eksponeret i Jyllinge havn juni-november 2012. Resultatet er positivt med en antifouling effekt på samme niveau som den kommercielle reference.



Billede 2. Raft eksponeret i Horsens havn juni-november 2012. Den øverste række på dette raft har mindre fouling end de nedre rækker. Dette kan ikke forklares.



Billede 3. Raft eksponeret i Svanemøllen havn juni-november 2012.

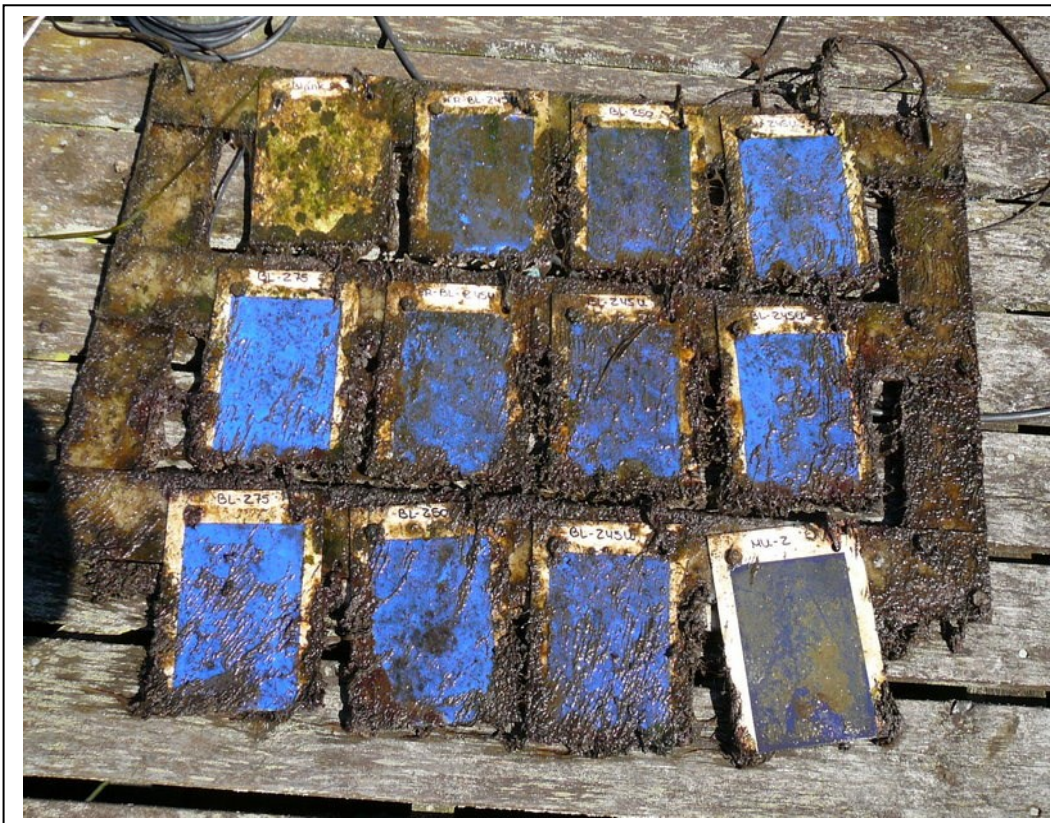


Resultater fra 2013

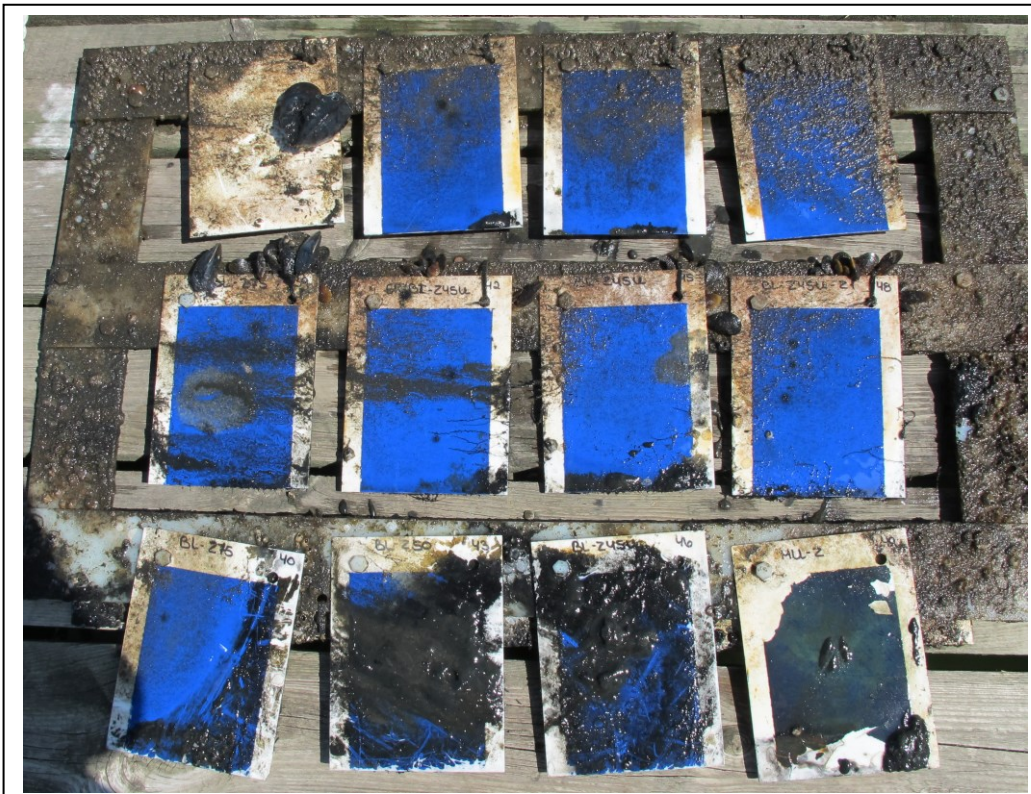
Resultaterne ser stadig meget lovende ud og der er flere eksempler på test malinger der matcher reference malingen med hensyn til antifouling effekt, se billede 4-6. På billede 5 og 6 ses at noget af reference malingen er forsvundet. Malingfilmen er muligvis for sprød, men da der ikke er primer under reference malingen, skal resultatet ikke tages med.

De forskellige test malinger er varieret med hensyn til mængde indkapslet gel og total mængde aktiv stof. Den bedste formulering i denne serie, til venstre i billede 4, indeholder 1,5 vægt % indkapslet zinc pyrithione.

Billede 4. Raft eksponeret i Jyllinge havn juni 2012 til juni 2013. Panelet til venstre giver det bedste resultat. Begroningen på det malede areal er løstsiddende alger.



Billede 5. Raft eksponeret i Horsens havn juni 2012 til juli 2013. Raftet har ligget på havbunden på grund af knækkede snører. Raftet blev rensat med en blød vandstråle og eksponeringen fortsætter.



Billede 6. Raft eksponeret i Svanemøllen havn juni 2012 til juni 2013. En del af begroningen er forsvundet i løbet af vinteren.



Konklusion

Forsøgsrækken viser at det er muligt at formulere antifouling maling til lystbåde med effekt der matcher kommercielle antifouling malinger uden brug af dikobber- og zinkoxid. Forsøgene viser desuden at mængden af biocid/aktiv stof kan reduceres væsentlig ved brug af silica gel indkapslings teknologi.

Den formulering der viste de bedste resultater fra alle 3 havne er valgt til det videre arbejde. Denne formulering er bleven modificeret lidt for at forbedre både påførings- og antifouling egenskaber sådan at testproduktet kommer til at ligne det kommercielle produkt med hensyn til nogle af de vigtigste brugsegenskaber inden der udføres test på lystbåde i 2014.

Lystbådmaling med minimeret biocidindhold

Dette projekts formål har været at demonstrere at en nyudviklet bundmalingsteknologi med en reduktion af R53-stoffer på over 90 % i polerende bundmalingsprodukter kan fungere på lystbåde i danske farvande. I henhold til Bekendtgørelse nr.1429 af 16/12/2014 er det efter 1. januar 2018 ikke tilladt for fritidsbåde at anvende biocidholdig bundmaling, der frigiver stoffer, der opfylder betingelserne for klassificering for miljøpåvirkninger med risikosætningen ”R53, kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet” alene eller i kombination med andre risikosætninger, der vedrører fare for vandmiljøet. Dette projekt har vist, at der kan fremstilles fungerende bundmalinger næsten uden stoffer med klassificeringen R53.



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Strandgade 29
DK - 1401 København K
Tlf.: (+45) 72 54 40 00

www.mst.dk