

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-524949
(P2014-524949A)

(43) 公表日 平成26年9月25日(2014.9.25)

(51) Int.Cl.

C09D 183/04 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01)
C09D 171/02 (2006.01)
C09D 183/12 (2006.01)

F 1

C09D 183/04
C09D 7/12
C09D 201/00
C09D 171/02
C09D 183/12

テーマコード(参考)

4 F 1 O O
4 J O 3 8

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 47 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-517465 (P2014-517465)
(86) (22) 出願日 平成24年6月29日 (2012.6.29)
(85) 翻訳文提出日 平成25年12月9日 (2013.12.9)
(86) 國際出願番号 PCT/DK2012/050228
(87) 國際公開番号 WO2013/000479
(87) 國際公開日 平成25年1月3日 (2013.1.3)
(31) 優先権主張番号 11172163.5
(32) 優先日 平成23年6月30日 (2011.6.30)
(33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)
(31) 優先権主張番号 11172166.8
(32) 優先日 平成23年6月30日 (2011.6.30)
(33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)
(31) 優先権主張番号 11172169.2
(32) 優先日 平成23年6月30日 (2011.6.30)
(33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(71) 出願人 501477945
ヘンペル エイ／エス
デンマーク、デーコーー 2800コンゲン
ス・リュンビュー、ルントフテゴーズヴァ
イ91番
(74) 代理人 100100158
弁理士 鮫島 瞳
(74) 代理人 100068526
弁理士 田村 恒生
(74) 代理人 100103115
弁理士 北原 康廣
(72) 発明者 ペーター・クリスティアン・ヴァインリッ
ヒ・トルラクセン
デンマーク、デーコーー 2680ソールレ
ズ・ストラン、ドルーマーケン7番
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】付着抑制塗料組成物

(57) 【要約】

本願は、ポリシロキサンを基材としたバインダー母材および1種以上の殺生物剤を含む付着抑制硬化塗膜であって、前記バインダー母材がその一部として含有される親水性オリゴマー／ポリマー部分を有し、前記親水性オリゴマー／ポリマー部分と前記1種以上の殺生物剤との重量比が1：0.02～：20の範囲内であり、前記バインダー系の50%以上がポリシロキサン部である硬化塗膜を開示する。本願はさらに、海洋構造物であって、その外面の少なくとも一部に、前記硬化塗膜からなる最外塗膜を含む海洋構造物を開示する。また本願は、親水性オリゴマー／ポリマー部分で変性された1種以上のポリシロキサン成分と1種以上の殺生物剤との組み合わせの使用であって、前記親水性オリゴマー／ポリマー部分と前記1種以上の殺生物剤との重量比が1：0.02～：20の範囲内である、ポリシロキサンを基材とした塗料組成物の防汚性を改善するための使用を開示する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリシロキサンを基材としたバインダー母材および1種以上の殺生物剤を含有する硬化塗膜であって、

前記バインダー母材がその一部として含有される親水性オリゴマー／ポリマー部分を有し、前記親水性オリゴマー／ポリマー部分と前記1種以上の殺生物剤との重量比が1：0.02～1：20の範囲内であり、前記バインダー母材の50重量%超がポリシロキサン部により表される硬化塗膜。

【請求項 2】

親水性オリゴマー／ポリマー部分が、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ[N-(2-ヒドロキシプロピル)メタクリルアミド]、ポリ(アクリル酸)、ポリ(グリセロール)、ポリHEMA、多糖類、ポリ(ビニルアルコール)、ポリケトン類、ポリ(アルデヒドグルコネート)、ポリビニルアミン、ポリカプロラクトン類、ポリ(ビニルアセテート)、ポリ(エチレングリコール)、ポリ(プロピレングリコール)のようなポリオキシアルキレン類、ポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)、および前記のもののコポリマー、特にポリ(オキシアルキレン)コポリマーから選択される請求項1に記載の塗膜。10

【請求項 3】

ポリ(オキシアルキレン)が、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンおよびポリ(オキシエチレン-co-オキシプロピレン)から選択される請求項2に記載の塗膜。20

【請求項 4】

少なくとも1種の殺生物剤が有機殺生物剤である請求項1～3のいずれかに記載の塗膜。20

【請求項 5】

前記1種以上の殺生物剤が前記塗膜の乾燥重量で0.1～10%を構成する請求項1～4のいずれかに記載の塗膜。

【請求項 6】

前記親水性オリゴマー／ポリマー部分と前記1種以上の殺生物剤との重量比が1：0.05～1：5の範囲内である請求項1～5のいずれかに記載の塗膜。

【請求項 7】

海洋構造物であって、その外面の少なくとも一部に、請求項1～6のいずれかに記載の塗膜を含む海洋構造物。30

【請求項 8】

前記最外塗膜を有する外面の少なくとも一部が前記構造物の水中に沈んでいる部分である請求項7に記載の構造物。

【請求項 9】

ポリシロキサンを基材としたバインダー系、および1種以上の殺生物剤を含有する付着抑制塗料組成物であって、

前記バインダー系が親水性オリゴマー／ポリマー部分で変性された1種以上のポリシロキサン成分を含み、前記親水性オリゴマー／ポリマー部分と前記1種以上の殺生物剤との重量比が1：0.02～1：20の範囲内であり、前記バインダー系の50重量%超がポリシロキサン部により表される組成物。40

【請求項 10】

ポリシロキサンを基材としたバインダー系、および1種以上の殺生物剤を含有する付着抑制塗料組成物であって、

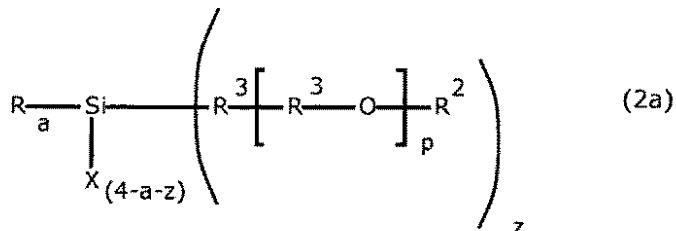
前記バインダー系が、一端または両端に-Si(R^{*})₃基(式中、R^{*}はそれぞれ独立して、C_{1～4}-アルキルおよびC_{1～4}-アルコキシから選択され、少なくとも1つがC_{1～4}-アルコキシである)を有する1種以上の親水性オリゴマー／ポリマー部分を含み、前記親水性オリゴマー／ポリマー部分と前記1種以上の殺生物剤との重量比が1：0.02～1：20の範囲内であり、前記バインダー系の50重量%超がポリシロキサン部により表される組成物。50

【請求項 1 1】

ポリシロキサンを基材としたバインダー系、および1種以上の殺生物剤を含有する付着抑制塗料組成物であって、

前記バインダー系が、式(2a)：

【化1】



10

20

20

[式中、Rはそれぞれ独立して、炭素原子数1～6の無置換または置換1価炭化水素基または加水分解性基を表す；Xはそれぞれ独立して、加水分解性基を表す；R²はそれぞれ独立して-H、C_{1～4}-アルキル(例えば、-CH₃、-CH₂CH₃、-CH₂CH₂CH₃、-CH(CH₃)₂、-CH₂CH₂CH₂CH₃)、フェニル(-C₆H₅)、およびC_{1～4}-アルキルカルボニル(例えば、-C(=O)CH₃、-C(=O)CH₂CH₃および-C(=O)CH₂CH₂CH₃)、特に-Hおよびメチルから選択される；R³はそれぞれ独立して、C_{2～5}-アルキレン(例えば、-CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₂CH₃)-)、アリーレン(例えば、1,4-フェニレン)およびアリールで置換されたC_{2～5}-アルキレン(例えば、1-フェニルエチレン)、特にC_{2～5}-アルキレン、例えば-CH₂CH₂-および-CH₂CH(CH₃)-から選択される；pは0～50である；aは0～2である；zは1～3である]

の架橋剤を含み、ポリ(オキシアルキレン)と前記1種以上の殺生物剤との重量比が1：0.02～1：20の範囲内であり、前記バインダー系の50重量%超がポリシロキサン部により表される組成物。

【請求項 1 2】

親水性オリゴマー/ポリマー部分が、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ[N-(2-ヒドロキシプロピル)メタクリルアミド]、ポリ(アクリル酸)、ポリ(グリセロール)、ポリHEMA、多糖類、ポリ(ビニルアルコール)、ポリケトン類、ポリ(アルデヒドグルコネート)、ポリビニルアミン、ポリカプロラクトン類、ポリ(ビニルアセテート)、ポリ(エチレングリコール)、ポリ(プロピレングリコール)のようなポリオキシアルキレン類、ポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)、および前記のもののコポリマー、特にポリ(オキシアルキレン)コポリマーから選択される請求項9～10のいずれかに記載の塗料組成物。

30

【請求項 1 3】

ポリ(オキシアルキレン)が、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンおよびポリ(オキシエチレン-co-オキシプロピレン)から選択される請求項11に記載の塗料組成物。

40

【請求項 1 4】

少なくとも1種の殺生物剤が有機殺生物剤である請求項9～13のいずれかに記載の塗料組成物。

【請求項 1 5】

前記親水性オリゴマー/ポリマー部分と前記1種以上の殺生物剤との重量比が1：0.05～1：5の範囲内である請求項9～14のいずれかに記載の塗料組成物。

50

【請求項 1 6】

親水性オリゴマー/ポリマー部分で変性された1種以上のポリシロキサン成分と1種以上の殺生物剤との組み合わせの使用であって、

50

前記親水性オリゴマー／ポリマー部分と前記1種以上の殺生物剤との重量比が1：0.02～1：20の範囲内である、ポリシロキサンを基材とした塗料組成物の防汚性を改善するための使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規な付着抑制塗料組成物(fouling control coating compositions)に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、シリコーン配合物は、主として弾性率および表面張力などの因子のような物理的手段により、生物学的付着物の少ない表面を作り出している。従来のポリジメチルシロキサン(PDMS)塗膜は、生物学的付着物の付着防止が時間とともに困難になるので、抵抗が低減されるという利点が減少する。

【0003】

従って、従来のポリシロキサンを基材とした付着物剥離性塗料組成物(fouling-release coating compositions)の利点と、殺生物剤を基材とした防汚塗料組成物(antifouling coating compositions)の利点とを組み合わせた、ポリシロキサンを基材とした付着抑制塗料組成物への必要性が存在する。

【0004】

国際公開2007/053163には、殺生物特性および／または付着物剥離特性を提供する適切なコポリマー(例えば、ブロックコポリマー、グラフトコポリマー等)を1種またはそれ以上の多数種で含有してもよい防汚材料が開示されている。コポリマーは、ポリシロキサン主鎖および該ポリシロキサン主鎖へグラフトした1種以上のポリマーを含んでもよい。このようなグラフト化ポリマーは殺生物基を備えていてもよい。

【0005】

国際公開2008/132195には、硬化性ポリマー(例えば、オルガノシロキサン含有ポリマー)および有機シリコーンポリマーを含有する防汚塗料組成物が開示されている。

【0006】

国際公開2008/132196には、海洋での付着を物理的に防止する方法が開示されており、当該方法は、硬化性ポリオルガノシロキサン、ポリオキシアルキレンブロックコポリマー、有機ケイ素架橋剤および／または触媒を含む塗膜組成物を支持体上で形成することを含む。ポリオキシアルキレンを付加反応(ビニル／ハイドライド)によりシリコーンバインダーと反応させ、ポリオキシアルキレンおよびポリシロキサンのブロックコポリマーを形成する。その後、当該コポリマーをビニルトリメトキシシランで停止させ、湿分硬化性バインダーを形成することができる。

【0007】

米国2004/006190には、室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物が開示されており、当該組成物は、(A)末端がヒドロキシル基、加水分解性基、またはこれらの両方の種類の基でブロックされたオルガノポリシロキサン、(B)加水分解性基を含有する有機ケイ素化合物、その部分的加水分解・縮合生成物、または当該2種の混合物、および(C)少なくとも1つのオキシアルキレン基が、例えばC-C-Si結合によりケイ素原子へ結合したポリシロキサンを含有する。

【0008】

国際公開2002/088043には、ケイ素含有層を有するシリカ質支持体を塗布する方法が開示されており、当該方法の第1工程では、殺生物剤を含有する層を適用する。

【0009】

米国2002/0197490A1には、硬化性防汚性の、ポリシロキサンを基材とした組成物が開示されており、当該組成物は疎水性シリカを、あるいは親水性シリカと組み

10

20

30

40

50

合わせて含むものである。幾つかの実施態様においては、当該組成物は、シリコーンオイル、例えば、ポリ(エチレンギリコール)またはポリ(プロピレンギリコール)部分を含有するオイルをさらに含む。さらには、防汚剤、特に銅および無機系銅化合物が使用されてもよいことが考察されている。

【0010】

欧洲 2103655A1 には、硬化性防汚性の、ポリシロキサンを基材とした組成物が開示されており、当該組成物は、反応硬化性シリコーンゴムおよび特別に設計されたオルガノポリシロキサン混合物を含有する。幾つかの実施態様においては、当該組成物は、シリコーンオイル、例えば、ポリエーテル変性シリコーンオイルをさらに含有する。さらには、防汚剤、特に銅および無機系銅化合物が使用されてもよいことが考察されている。

10

【0011】

米国 6,313,193B1 には、シラノール末端ポリジメチルシロキサン、ジメチルエトキシ末端ポリジメチルシロキサン、ポリジエトキシシロキサン、および塩化ベンザルコニウムを含有する組成物が開示されている。ポリジエトキシシロキサンは、当該ポリジエトキシシロキサンがバインダー網状構造の一体部分となるように、ポリジメチルシロキサンと反応させる。

【0012】

日本国 2006052283A には、ポリオキシアルキレン側鎖を有するポリエーテル変性シリコーンオイル、ポリシロキサンマクロポリマーを基材とするアクリル型バインダー系および防汚剤を含有する塗料組成物が開示されている。

20

【0013】

日本国 2006299132A には、ポリシロキサン側鎖を含有し、かつある反応性シランで変性されているビニルコポリマーバインダー系を基材とする防汚塗料組成物であって、さらに例えば、ポリ(オキシアルキレン)-変性ポリシロキサンを含有するものが開示されている。当該組成物は、防汚剤を含有してもよい。

【0014】

日本国 05-263022 には、典型的には酸無水物ビニルバインダーを基材とする加水分解性塗料組成物が開示されており、水性生物の付着を防止する。

【0015】

欧洲 1261318A1 には、アミン化合物で安定化されるトリフェニルボロン化合物含有防汚塗料組成物が開示されている。当該組成物はオキシアルキレン基で変性された非反応性ポリシロキサン(オイル)を含有する。

30

【0016】

米国 2009/0018276A1 には、バインダー母材に共有結合した殺生物剤部分を有する、ポリシロキサンを基材とした塗料組成物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献 1】国際公開 2007/053163

【特許文献 2】国際公開 2008/132195

【特許文献 3】国際公開 2008/132196

【特許文献 4】米国 2004/006190

【特許文献 5】国際公開 2002/088043

【特許文献 6】米国 2002/0197490A1

【特許文献 7】欧洲 2103655A1

【特許文献 8】米国 6,313,193B1

【特許文献 9】日本国 2006052283A

【特許文献 10】日本国 2006299132A

【特許文献 11】日本国 05-263022

【特許文献 12】欧洲 1261318A1

40

50

【特許文献 13】米国 2009 / 0018276 A1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

シリコーンを基材とする付着物剥離性塗料は、引きずり抵抗 (drag resistance) が有意に低いという、従来の防汚塗料以上の利点を示すので、船舶の燃料消費を低減させた。シリコーン塗膜には粘質物の付着などの海洋での付着がないので、それらの差は特に明らかである。多くの従来のシリコーン塗料は、今まで、粘質物のない表面を短期間維持できているだけである。

【0019】

シリコーンを基材とする付着物剥離性塗料と比較して、例えば静的条件下において海洋での付着物に対する耐性が大きかった殺生物剤含有防汚塗料が少しは存在する。しかしながら、このような塗膜の表面特性は表面に付着物がないときであっても、シリコーン塗膜と比較して引きずり抵抗の増加をもたらすだろう。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明の背後にある論理的根拠は、防汚塗料に由来する殺生物剤成分とシリコーンを基材とする付着物剥離性塗料とを組み合わせることにより、シリコーンを基材とする塗膜の粘質物のない期間を長期化させたことにある。これにより、従来のシリコーンを基材とする付着物剥離性塗料よりも長期間にわたって付着物のない状態が続く、引きずり抵抗が小さい塗膜が提供される。

【0021】

本願発明者等は、上記した必要性を考慮して、(i) ポリシロキサンを基材としたバインダー母材であって、その一部として含有される親水性オリゴマー／ポリマー部分を有するもの、および(ii) 1種以上の殺生物剤を含有し、前記母材が殺生物剤の滲出を促進および制御する新規な付着抑制塗膜を製造するための塗料組成物を開発するに至った。このように、シリコーンの付着物剥離に関する利点を、常套の防汚塗料の利点と組み合わせるので、殺生物剤を比較的少量で使用することにより、付着のない低摩擦表面が得られる。

【0022】

本願発明者等は、ポリシロキサンを基材としたバインダー系であって、その一部として含有される親水性オリゴマー／ポリマー部分、特にポリ(オキシアルキレン)部分を有するもの(さらに以下を参照のこと)、の使用が、水および殺生物剤を硬化ポリシロキサン母材膜中、移送させる材料を得るのを可能にすることを実現した。殺生物剤の滲出速度は、特に、親水性オリゴマー／ポリマー部分の量および親水度(hydrophilicity)により制御可能である。

【0023】

従って、本発明の第1の側面は、ポリシロキサンを基材としたバインダー母材および1種以上の殺生物剤を含有する硬化塗膜であって、前記バインダー母材がその一部として含有される親水性オリゴマー／ポリマー部分を有し、前記親水性オリゴマー／ポリマー部分と前記1種以上の殺生物剤との重量比が1:0.02~1:20の範囲内であり、前記バインダー母材の50重量%超がポリシロキサン部により表される硬化塗膜に関するものである。

【0024】

本発明の第2の側面は、海洋構造物であって、その外面の少なくとも一部に、本明細書中で規定される塗膜を含む海洋構造物に関するものである。

【0025】

本発明の第3の側面は、ポリシロキサンを基材としたバインダー系、および1種以上の殺生物剤を含有する付着抑制塗料組成物であって、

前記バインダー系が親水性オリゴマー／ポリマー部分で変性された1種以上のポリシロ

10

20

30

40

50

キサン成分を含み、前記親水性オリゴマー／ポリマー部分と前記1種以上の殺生物剤との重量比が1：0.02～1：20の範囲内であり、前記バインダー系の50重量%超がポリシロキサン部により表される組成物に関するものである。

【0026】

第4の側面においては、本発明は、ポリシロキサンを基材としたバインダー系、および1種以上の殺生物剤を含有する付着抑制塗料組成物であって、

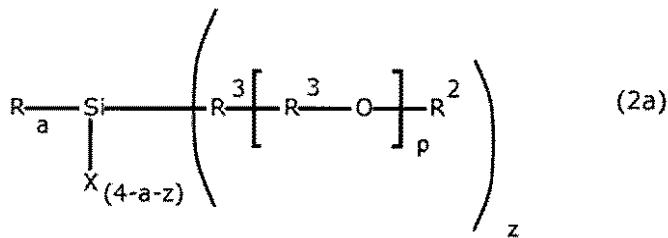
前記バインダー系が、一端または両端に-Si(R^{*})₃基（式中、R^{*}はそれぞれ独立して、C_{1～4}-アルキルおよびC_{1～4}-アルコキシから選択されるか、またはR^{*}は別の縮合硬化性末端基であって、少なくとも1つがC_{1～4}-アルコキシであるか、または少なくとも1つが別の縮合硬化性末端基である）を有する1種以上の親水性オリゴマー／ポリマー部分を含み、前記親水性オリゴマー／ポリマー部分と前記1種以上の殺生物剤との重量比が1：0.02～1：20の範囲内であり、前記バインダー系の50重量%超がポリシロキサン部により表される組成物に関するものである。
10

【0027】

本発明の第5の側面は、ポリシロキサンを基材としたバインダー系、および1種以上の殺生物剤を含有する付着抑制塗料組成物であって、

前記バインダー系が、式(2a)：

【化1】



（式中、Rはそれぞれ独立して、炭素原子数1～6の無置換または置換1価炭化水素基または加水分解性基を表す；Xはそれぞれ独立して、加水分解性基を表す；R²はそれぞれ独立して-H、C_{1～4}-アルキル（例えば、-CH₃、-CH₂CH₃、-CH₂CH₂CH₃、-CH(C₂H₅)₂、-CH₂CH₂CH₂CH₃）、フェニル（-C₆H₅）、およびC_{1～4}-アルキルカルボニル（例えば、-C(=O)CH₃、-C(=O)CH₂CH₃および-C(=O)CH₂CH₂CH₃）、特に-Hおよびメチルから選択される；R³はそれぞれ独立して、C_{2～5}-アルキレン（例えば、-CH₂CH₂-、-CH₂CH(C₂H₅)-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH(C₂H₅)CH₂-）、アリーレン（例えば、1,4-フェニレン）およびアリールで置換されたC_{2～5}-アルキレン（例えば、1-フェニルエチレン）、特にC_{2～5}-アルキレン、例えば-CH₂CH₂-および-CH₂CH(C₂H₅)-から選択される；pは0～50である；aは0～2である；zは1～3である）

の架橋剤を含み、ポリ(オキシアルキレン)と前記1種以上の殺生物剤との重量比が1：0.02～1：20の範囲内であり、前記バインダー系の50重量%超がポリシロキサン部により表される組成物に関するものである。
30
40

【0028】

本発明の第6の側面は、親水性オリゴマー／ポリマー部分で変性された1種以上のポリシロキサン成分と1種以上の殺生物剤との組み合わせの使用であって、

前記親水性オリゴマー／ポリマー部分と前記1種以上の殺生物剤との重量比が1：0.02～1：20の範囲内である、ポリシロキサンを基材とした塗料組成物の防汚性を改善するための使用に関するものである。

【発明を実施するための形態】

【0029】

硬化塗膜

本発明は、上記したように、ポリシロキサンを基材としたバインダー母材および1種以上の殺生物剤を含有する硬化塗膜であって、前記バインダー母材がその一部として含有される親水性オリゴマー／ポリマー部分を有し、前記親水性オリゴマー／ポリマー部分と前記1種以上の殺生物剤との重量比が1：0.02～1：20、例えば1：0.05～1：10の範囲内であり、前記バインダー系の50重量%超がポリシロキサン部により表される硬化塗膜を提供する。

【0030】

当該塗膜は、2種以上の塗膜層を含む塗膜系（例えば、トップコートに加えて、少なくともプライマーコートおよびタイコート）においてトップコートとして使用されることが好ましい。

10

【0031】

いかなる理論にも拘束されるものではないが、オリゴマー／ポリマー部分により親水性を付与された、ポリシロキサンを基材としたバインダー母材の作用は、海水との接触により、表面への殺生物剤の移送および接近容易性を促進することであると考えられる。潜在的には、塗膜・水界面相で形成される水和層も表面での殺生物剤の保持を促進するので、当該塗膜がその防汚活性を長期の暴露の間、発揮するのを可能にする。

【0032】

親水性オリゴマー／ポリマー部分はポリシロキサンを基材としたバインダー母材の一部を形成するものであり、すなわち当該部分はバインダー母材に共有結合的に組み込まれているものと理解するべきである。また形成された共有結合（複数）は非加水分解性であることが好ましいことも理解するべきである。

20

【0033】

ポリシロキサンを基材としたバインダー母材は典型的には硬化塗膜の、乾燥重量で少なくとも40%、例えば、乾燥重量で40～98%、または乾燥重量で45～95%、または乾燥重量で50～95%、特に乾燥重量で50～90%、または乾燥重量で55～90%、または乾燥重量で60～90%、または乾燥重量で60～80%を構成する。

【0034】

「ポリシロキサンを基材としたバインダー母材」という用語は、当該バインダー母材は主にポリシロキサン部からなることを意味するものであり、すなわち、当該バインダー母材の50重量%超、好ましくは60重量%超、例えば、70重量%超がポリシロキサン部により表される。好ましくはポリシロキサン部はバインダー母材（すなわち、バインダー成分およびあらゆる架橋剤）の50～99.99重量%、例えば、50～99.9重量%、特に60～99.5重量%、または50～99重量%、または60～98重量%、70～97重量%、またはさらに70～99重量%、または80～98重量%、または90～97重量%を構成する。バインダー母材の残りは好ましくは、親水性オリゴマー／ポリマー部分およびあらゆる（非ポリシロキサン型の）架橋剤からできている。このことは、親水性オリゴマー／ポリマー部分がバインダー母材の1～30重量%、例えば2～20重量%、例えば1～10重量%を構成することが好ましいことを意味している。

30

【0035】

ポリシロキサンを基材としたバインダー母材中に含有される親水性オリゴマー／ポリマー部分は非ケイ素系のものであることを、もちろん理解するべきである。

40

【0036】

ポリシロキサン部および親水性オリゴマー／ポリマー部分それぞれの量を計算するとき、典型的には、与えられた出発原料（または付加物）を当該2種に区別することはかなり容易なことである。しかしながら、当該2種の間のあらゆる結合についてのあらゆる懸念を取り除くために、親水性オリゴマー／ポリマー部分は、当該親水性オリゴマー／ポリマー部分に隣接するケイ素原子までの全ての原子を含むが、当該ケイ素原子を含まないことを理解するべきである。例えば、[ポリシロキサン-O]-Si(Me)₂-CH₂CH₂CH₂-[親水性オリゴマー]-CH₂CH₂CH₂-Si(Me)₂-[O-ポリシロキサン]の構造において、[ポリシロキサン-O]-Si(Me)₂部はシリコーン部

50

として構成される一方で、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - [親水性オリゴマー] - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 部は親水性オリゴマー部として構成される。

【0037】

適切な親水性オリゴマー / ポリマー部分は以下から選択されるものである：ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ[N-(2-ヒドロキシプロピル)メタクリルアミド]、ポリ(N,N-ジメタクリルアミド)、ポリ(アクリル酸)、ポリ(グリセロール)、ポリHEM A、多糖類、ポリ(ビニルアルコール)、ポリケトン類、ポリ(アルデヒドグルコネート)(poly(aldehyde guluronate))、ポリビニルアミン、ポリカプロラクトン類、ポリ(ビニルアセテート)、ポリ(エチレングリコール)、ポリ(プロピレングリコール)のようなポリオキシアルキレン類、ポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)、その他、前記のもののコポリマー。ポリ(エチレングリコール)のようなポリオキシアルキレン部分による変性により親水性を得ることが好ましい。

10

【0038】

ポリシロキサンポリマー主鎖への上記親水性オリゴマー / ポリマーの組み込みは、典型的には、連結基を介して行われる。連結基は、相互に反応性のある2個の官能基の反応、例えばポリシロキサン主鎖の1個の官能基と親水性オリゴマー / ポリマーの1個の官能基の反応、による生成物として理解される。例えば、アミン連結基は、排他的ではないが、例えばグリシジルエーテルと第1級または第2級アミンとの反応の結果物である。親水性オリゴマー / ポリマーとポリシロキサン主鎖との有用な連結基の具体例として以下のものが挙げられる：アミン基、エーテル基、アミド基、1,2,3-トリアゾール、C-C結合、C-C二重結合、C-C三重結合、Si-C結合、C-S結合、S-S結合、ウレタン基、ウレア基。最も好ましい連結基は、ポリシロキサン主鎖の官能基が水素化物であって、親水性オリゴマー / ポリマーの官能基がアリル基である場合において、白金により触媒されるヒドロシリル化反応により調製されるSi-C結合である。

20

【0039】

幾つかの実施態様においては、親水性オリゴマー / ポリマー部分はバインダー母材に対する恒久的な親水性の貢献を提供することが好ましい。従って、このような実施態様においては、親水性オリゴマー / ポリマー部分は海水中において加水分解し得る結合を有さないことが好ましい。このため、親水性オリゴマー / ポリマー部分はエステル結合または酸無水物結合を含有しないことが好ましい。

30

【0040】

他の実施態様においても、親水性オリゴマー / ポリマー部分はバインダー母材に対する恒久的な親水性の貢献を提供することが好ましい。しかし、このような実施態様においては、親水性オリゴマー / ポリマー部分とシリコーンとの連結は、海水中において加水分解し得る結合を有さないことが好ましい。従って、親水性オリゴマー / ポリマー部分は、例えば、エステル結合または酸無水物結合などの加水分解性基を介してポリシロキサンに結合していないことが好ましい。しかしながら、親水性部分はそれ自体の中に、例えば、アセテートキャップポリ(オキシアルキレン)(acetate capped poly(oxyalkylene))などの加水分解性結合を含有していてもよい。

40

【0041】

本明細書中、オリゴマー / ポリマー部分は、少なくとも3個の繰り返し単位、例えば、少なくとも5個の繰り返し単位を含有するものと理解される。典型的には、変性に使用されるオリゴマー / ポリマー部分は3~1,000個の繰り返し単位、例えば3~200個、または5~150個、または5~100個、または10~80個、または5~20個の繰り返し単位を含有する。

【0042】

幾つかの好ましい実施態様においては、親水性オリゴマー / ポリマー部分(すなわち、バインダー母材に組み込まれるオリゴマー基またはポリマー基)は数平均分子量(Mn)が100~50,000g/mol、例えば、100~30,000g/mol、特に150~20,000g/mol、または200~10,000g/molの範囲内である

50

。

【0043】

本願の明細書および特許請求の範囲中、「親水性オリゴマー／ポリマー部分」、「親水性ポリマー部分」および類似の用語は、当該オリゴマーまたはポリマー部分がそれ自体（すなわち、別個の分子として表現したとき）、25%の脱塩水中、少なくとも1%（w/w）の溶解度を有することを意味している。

【0044】

ポリシロキサンを基材としたバインダー系

本発明の硬化塗膜は、典型的には、当該硬化塗膜中、殺生物剤（複数）ならびに添加剤、顔料、充填材などの他の成分を含有する架橋ポリシロキサン系バインダー母材を硬化により形成するバインダー系から製造される。10

【0045】

したがって、ポリシロキサンを基材としたバインダー母材は、反応性ポリシロキサンバインダー成分、例えば、官能性オルガノポリシロキサン、架橋剤、シリケート（例えば、エチルシリケート）などから構成されることを理解できるであろう。したがって、このような成分間の反応は、典型的には、三次元的に相互に共有結合した網状構造形態のバインダー母材をもたらすものと考えられる。

【0046】

硬化塗膜は、種々の方法で調製され、例えば、縮合反応を介してシロキサン結合を形成することによる重合／架橋により、または、例えばアミン／エポキシ、カルビノール／イソシアネートなどのそれらの反応性基の使用により調製される。縮合反応が好ましい。20

【0047】

ポリシロキサンを基材としたバインダーは、末端官能性および／またはペンドント官能性を有する官能性オルガノポリシロキサンである。末端官能性が好ましい。官能性基は、加水分解性基、例えばアルコキシ基、ケトキシム基またはシラノール基のいずれであってもよい。1分子あたり最小で2個の反応性基が好ましい。分子が反応性基、例えばシラノール基、を2個しか含有しない場合、所望の架橋密度を得るために、さらなる反応体、架橋剤を使用することが必要である。架橋剤は、例えばメチルトリメトキシシランなどのアルコキシシランであってもよいが、後述するように、広範囲の有用なシラン類を利用できる。シランは、そのまま使用してもよく、またはその加水分解・縮合生成物として使用することもできる。縮合硬化が非常に好ましいが、オルガノポリシロキサンの官能性は縮合硬化に制限されるものではない。所望により、例えばアミン／エポキシなどの他の種類の硬化を単独で、または縮合反応との組み合わせで利用することができる。このような場合、オルガノポリシロキサンは、エポキシまたはアミンの末端基およびペンドント加水分解性基、例えばアルコキシ官能性を備えるものを有することができる。30

【0048】

上記したポリシロキサンを基材としたバインダー系は、当該バインダー母材の一部として含有される、親水性オリゴマー／ポリマー部分で変性された1種以上のポリシロキサン成分を有することにより特徴付けられる。従って、このようなポリシロキサン成分は、他のポリシロキサン成分および架橋剤との反応により、バインダー系に親水特性を提供する。別法として、ポリシロキサンバインダーまたは親水性オリゴマー／ポリマー部分との反応および非加水分解性結合の形成を可能にする反応性シランで官能基化された親水性オリゴマー／ポリマー部分を使用してもよい。40

【0049】

ポリシロキサンを基材としたバインダー系の他の成分との反応を促進するためには、ポリシロキサン成分は、Si-OH基などのケイ素反応性基、Si-OR（例えば、アルコキシ、オキシム、アセトキシ等）基などの加水分解性基などを含有しなければならない。

【0050】

好ましい上記の実施態様においては、親水性オリゴマー／ポリマー部分はポリ（オキシアルキレン）部分である。50

【0051】

ある実施態様においては、ポリシロキサンを基材としたバインダー系を含有する付着抑制塗料組成物は、当業者にとって明らかなように、反応硬化性組成物であってもよく、縮合・硬化性組成物であってもよい。それらの例は、シラノール反応性ポリジオルガノシロキサンと加水分解性基を有するシランに基づいた2成分縮合硬化性組成物、またはアルコキシまたは他の加水分解反応性基を有するポリジオルガノシロキサンに基づく1成分縮合硬化性組成物である。別の例は、エポキシ官能性ポリシロキサンバインダーと、アミン官能性ポリシロキサン硬化剤に基づく反応硬化性組成物である。バインダーまたは硬化剤(あるいは両方)が縮合硬化性基、例えばアルコキシ基を含む場合、反応硬化性組成物と、縮合硬化性組成物の組み合わせが可能である。

10

【0052】

一実施態様においては、バインダー相は(i)バインダーおよび(ii)架橋剤を含有し、その内、バインダー(i)は母材の形成に参加するように加水分解性基または他の反応性基を含有するべきである。

【0053】

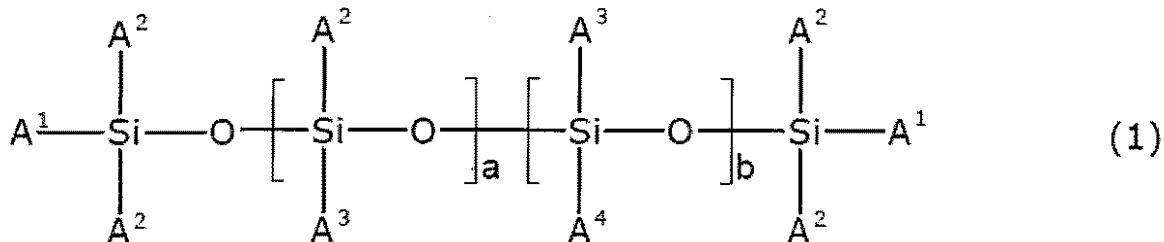
バインダー(i)は典型的には塗料組成物の、乾燥重量で20~90%を構成するものである。バインダー(i)が、例えば、非変性硬化性ポリシロキサンおよび親水性部分で変性されている硬化性ポリシロキサンを含有するように、バインダー(i)は異なる種類のもの、例えば2種以上の上記したものであってもよいことを理解するべきである。

20

【0054】

ある実施態様においては、バインダーは以下の一般式(1)で表される硬化性ジオルガノポリシロキサンを含む：

【化2】



30

(式中、A¹は、それぞれ独立して、ヒドロキシル基、加水分解性基および別の官能基、例えばアミンまたはエポキシ、から選択される；

A²は、それぞれ独立して、アルキル、アリール、アルケニルおよび加水分解性基から選択される；

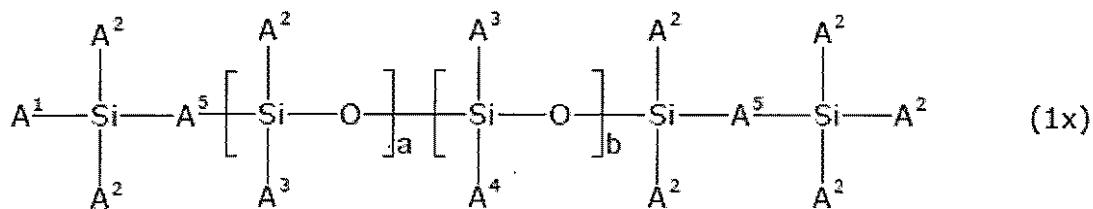
A³およびA⁴は、それぞれ独立して、アルキル、アリールアルケニルおよび親水性基、例えばポリオキシアルキレン基から選択される；A³および/またはA⁴が親水性基、例えばポリオキシアルキレン基などである場合、このような基は、C₂₋₅-アルキレンリソルバーを介してケイ素原子に結合していてもよい；a=1~25000、b=1~2500およびa+bは少なくとも5である。)

40

【0055】

別の一実施態様においては、バインダーは以下の一般式(1x)で表される硬化性ジオルガノポリシロキサンを含む：

【化3】



(式中、A¹、A²、A³、A⁴、aおよびbのそれぞれは式(1)で上記したとおりであり、A⁵はそれぞれ独立して酸素または炭素原子数2～5のアルキル基から選択される。)

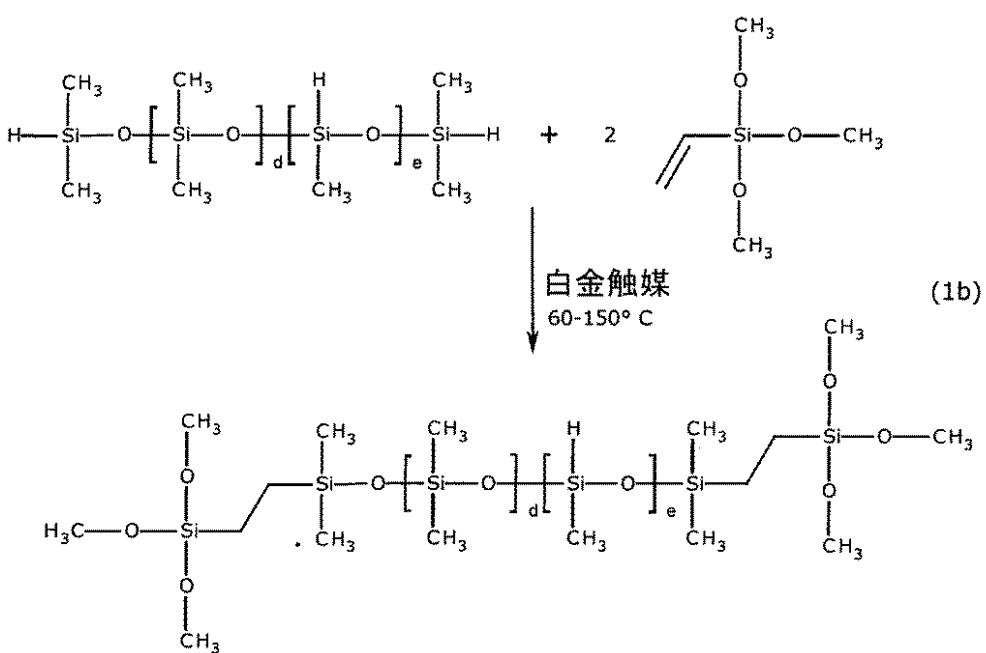
10

【0056】

別の実施態様においては、ポリシロキサンバインダーは、以下に記載されるように、側鎖としてグラフト化された親水性オリゴマー／ポリマー部分（ペンダント親水性基）を有し、それは、水素化官能性ポリシロキサンと、不飽和基（-CH=CH₂）、例えばアリルまたはビニル基などを含有する親水性成分との間で、ヒドロシリル化触媒（例えば白金）の存在下、式(1c)に従って、ヒドロシリル化反応により調製できる。ここで、親水性化合物の例は、アリル-末端ポリ（エチレングリコール）である。合成は、例えば60～150の高温にて行われる。ポリマー硬化性をもたらすために、それを加水分解性基で官能基化するか、または、他の方法、反応、基（例えばビニルトリメトキシシラン）により官能基化する必要がある。反応は、親水性化合物をポリシロキサンにグラフト化する場合のように、以下と同じ原理であり、式(1b)に概要を示す。親水性基を結合させる前に官能基化は行われてもよいが、必ずしも行う必要はない。

20

【化4】



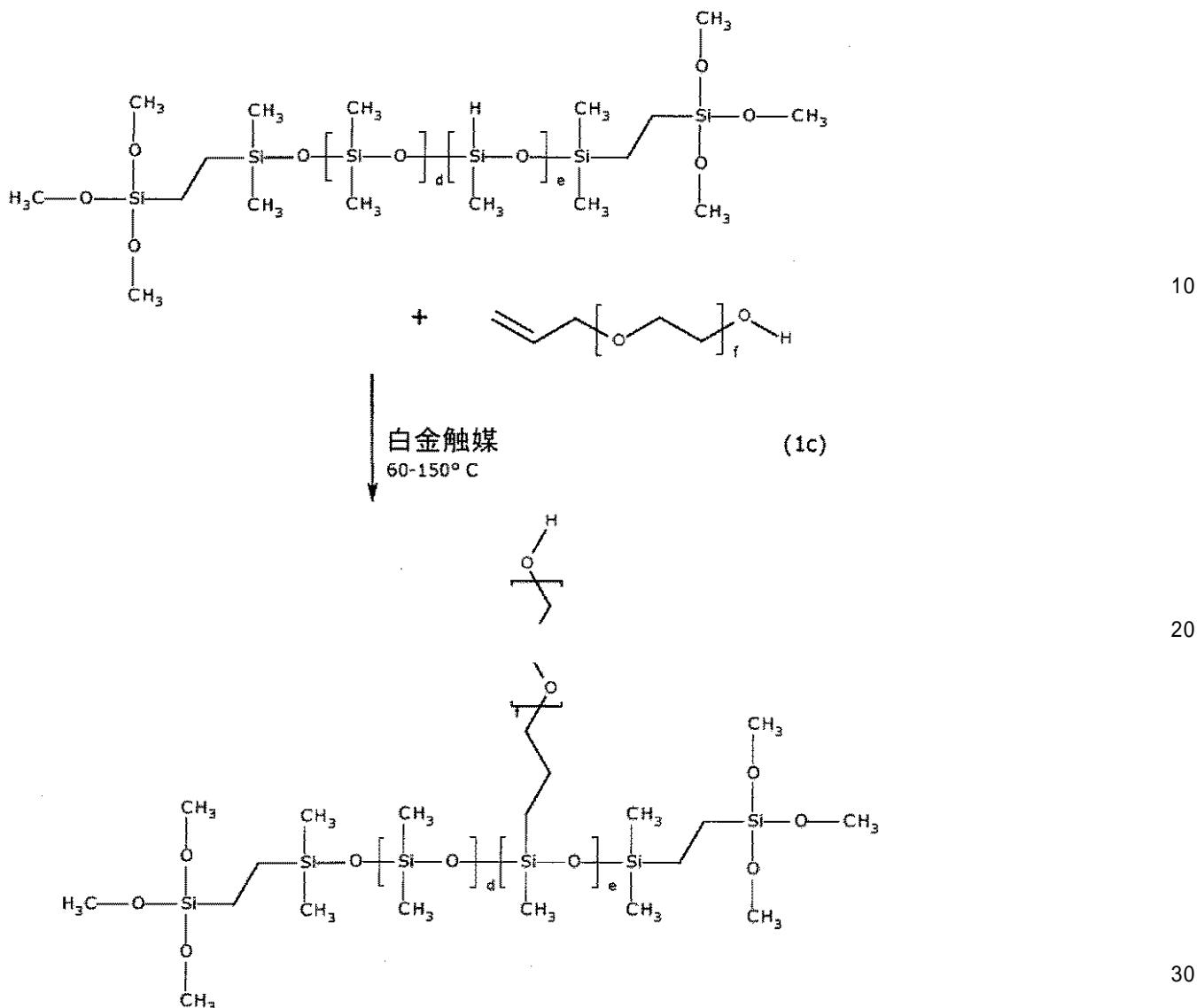
30

【0057】

反応(1b)から得られるバインダーは、式(1c)に概略が説明されるように、親水性成分、例えば、ポリ（エチレングリコール）モノアリルエーテル、でさらに変性され、親水性オリゴマー／ポリマー部分で変性された硬化性のポリシロキサンがもたらされる。

40

【化5】



【0058】

得られたバインダーは、それ自体で使用できるし、または（式1で表される一般的な種類の）硬化性ジオルガノシロキサンと組み合わせて使用できる。前述のように、ポリ（エチレンギリコール）以外の親水性ポリマーもまた、ポリシロキサン親水性をもたらすのに有用である。

【0059】

ポリシロキサンに加水分解性シランをグラフト化する前に、ポリシロキサンに親水性ペンドント部分をグラフト化すること（すなわち、式（1b）と（1c）に記載される合成と逆の順番で行うこと）が可能である。

【0060】

したがって、1つの好ましい実施態様において、ポリシロキサンを基材としたバインダー母材を含有する硬化塗膜は、その一部としてペンドント親水性オリゴマー／ポリマー部分を含んでいる。

【0061】

「ペンドント」という表現は、親水性オリゴマー／ポリマー部分が、非末端部でポリシロキサン主鎖に結合され、このような部分が一端のみで結合されることにより、ペンドント親水性オリゴマー／ポリマーがポリシロキサン主鎖（母材）に「グラフト」を形成することを意味する。

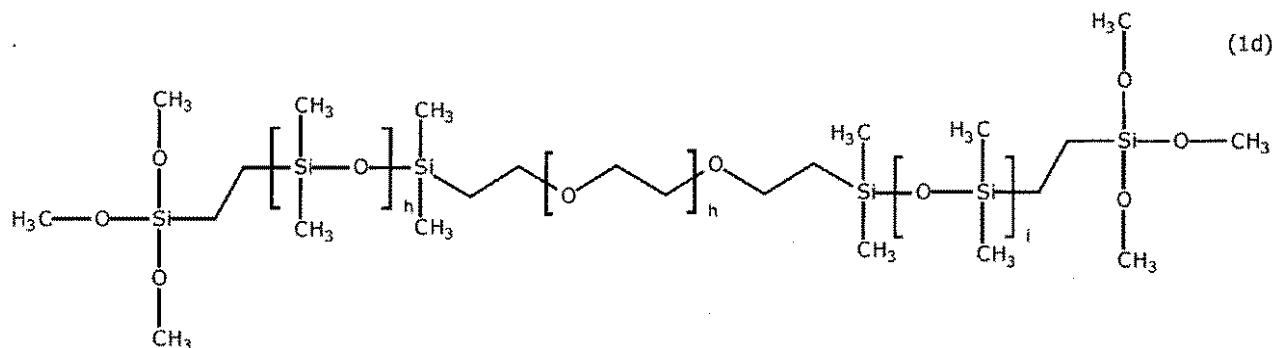
【0062】

ペンダント親水性オリゴマー／ポリマー部分は、原則として、自由端にて、官能基（非反応性基）、例えば、殺生物性効果などを示す基を有してもよい。しかしながら、多くの実施態様において、親水性オリゴマー／ポリマー部分は、このような官能基を有さず、元々のオリゴマー／ポリマーの形態であるが、アルキル基などで末端キャップをすることが可能であり、またはヒドロキシル基またはメトキシ基で末端処理されてもよい。

【0063】

バインダーの別の変形例は、ポリシロキサン（A）と、ポリ（オキシアルキレン）などの親水性ポリマー（B）のA-B-Aコポリマーである。ポリマーの構造の例は、式（1d）に記載される。この変形例において、ポリオキシアルキレンなどの、親水性特性を有するポリマーの単位は、ポリシロキサン主鎖に組み込まれ、交互ブロックコポリマーを形成する。バインダー中に、オキシアルキレン基などの親水性基を導入することは、参考文献WO 2008 / 132196に記載されているように、バインダーの親水性を増加させ得る。バインダーは単独で用いてもよく、組み合わせて用いてもよく、コポリマーの構造はA-B-AおよびB-A-Bであることができる。B-A-Bの場合、ペンダント硬化性官能基が必要となる。なぜならば、ケイ素部分の末端基は、親水性ポリマーによってブロックされ得るからである。

【化6】



【0064】

別の変形例において、親水性成分は、ヒドロシリル化触媒、例えば白金など、の存在下で、少なくとも1種の不飽和基（-CH=CH₂）、例えばアリルまたはビニル基などを含有するポリオキシアルキレン化合物と、水素化物基、例えばHSi(R*)₃基[式中、R*はそれぞれ独立して、C₁-C₄アルキルおよびC₁-C₄アルコキシ（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシおよびブトキシ）から選択され、少なくとも1つはC₁-C₄アルコキシである]を有するシラン、例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシランまたはメチルジメトキシシランとのヒドロシリル化により得られ、硬化性ポリ（オキシアルキレン）を生成する。反応は60～150の高温にて行われる。合成は式（1e）に概説される。ポリマーは、成分(i)（式（1））と組み合わせて使用される。有用なシランの更なる例には、これらに限定されないが、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、tert-ブチルジエトキシシランが含まれる。

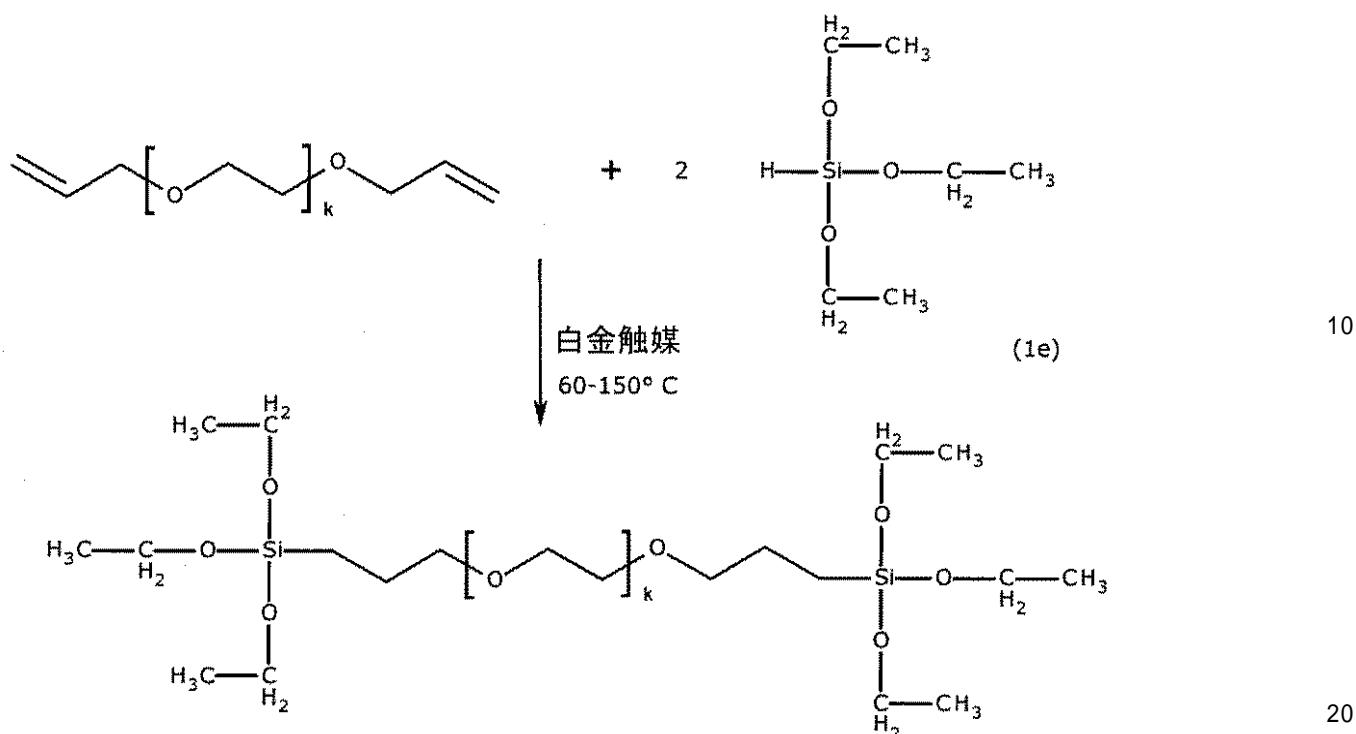
10

20

30

40

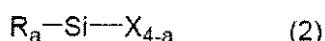
【化7】



【0065】

架橋剤(iii)は、塗料組成物の、乾燥重量で0~10%を構成することが好ましく、例えば、以下に示される一般式(2)で表されるオルガノケイ素化合物、その部分的加水分解・縮合生成物、または当該2種の混合物である：

【化8】



【0066】

(式中、Rは、それぞれ独立して、炭素原子数1~6の無置換または置換一価炭化水素基または加水分解性基を表し、Xは、それぞれ独立して、加水分解性基を表し、aは0~2、例えば0~1の整数を表す)。

【0067】

式(2)で表される化合物は、バインダー(i)の架橋剤として作用する。当該組成物は、バインダー(i)および架橋剤(iii)を混合することにより、1成分硬化性RTV(room-temperature vulcanizable(室温加硫性のもの))として配合することができる。バインダー(i)の末端Si-基の反応性基が容易に加水分解し得る基、例えばジメトキシまたはトリメトキシ、からなる場合、別の架橋剤は膜を硬化させるのに、通常は必要とされない。硬化メカニズムの技術背景および架橋剤の例は、先行技術(US2004/006190)に記載されている。

【0068】

一実施態様において、Rは、親水性基、例えばポリ(オキシアルキレン)を表す。この場合において、Si原子とポリオキシアルキレン基の間にC₂-C₅アルキルスペーサーを有することが好ましい。ここで、オルガノポリシロキサンは、オキシアルキレンドメイシンを有してもよい。

【0069】

一変形例において、親水性は、式(2a)に表される一般種などの親水性シランを用いることにより得てもよい(または、前項で概説したように成分(i)に親水性基を組み込むことにより得られる親水性に加えててもよい)。親水性シランは、バインダー成分(式(

30

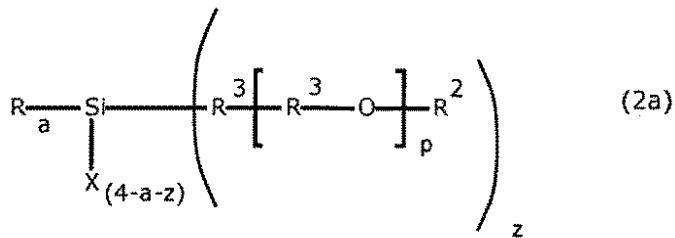
40

50

1) または(1e)における加水分解性基またはシラノールと反応し、それにより、親水性成分が組み込まれる。

【0070】

【化9】



(式中、Rはそれぞれ独立して炭素原子数1~6の非置換または置換一価炭化水素基または加水分解性基を表し;

Xは、それぞれ独立して加水分解性基を表し;

R²はそれぞれ独立して-H、C_{1~4}-アルキル(例えば、-CH₃、-CH₂CH₃、-CH₂CH₂CH₃、-CH(CH₃)₂、-CH₂CH₂CH₂CH₃)、フェニル(-C₆H₅)、およびC_{1~4}-アルキルカルボニル(例えば、-C(=O)CH₃、-C(=O)CH₂CH₃および-C(=O)CH₂CH₂CH₃)、特に-Hおよびメチルから選択される;

R³はそれぞれ独立してC_{2~5}-アルキレン(例えば、-CH₂CH₂-、-CH₂CH(H)CH₃-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH(H)CH₂CH₃-)、アリーレン(例えば、1,4-フェニレン)およびアリールで置換されたC_{2~5}-アルキレン(例えば、1-フェニルエチレン)、特にC_{2~5}-アルキレン、例えば-CH₂CH₂-および-CH₂CH(H)CH₃-から選択される; pは0~50であり、aは0~2であり、zは1~3である)。

【0071】

オルガノポリシロキサン中にオキシアルキレン単位を組み込むことは、バインダーの親水性を増加させ、特に、エチレンオキシド型-[CH₂CH₂-O]-が使用される場合、親水性が増加する。

【0072】

さらなる実施態様において、バインダーの親水性変性物は、(上述のような)A-B-A変性物およびペンダント親水性オリゴマー/ポリマー部分から構成される。

【0073】

好みしい架橋剤は、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン；テトラプロポキシシラン；テトラ-n-ブトキシシラン；ビニルトリス(メチルエチルオキシミノ)シラン；ビニルトリス(アセトキシム)シラン；メチルトリス(メチルエチルオキシミノ)シラン；メチルトリス(アセトキシム)シラン；ビニルトリメトキシシラン；メチルトリメトキシシラン；ビニルトリス(イソプロペノキシ)シラン；テトラアセトキシシラン；メチルトリアセトキシシラン；エチルトリアセトキシシラン；ビニルトリアセトキシシラン；ジ-t-ブトキシジアセトキシシラン；メチルトリス(エチルラクテート)シランおよびビニルトリス(エチルラクテート)シラン、ならびにこれらの加水分解・縮合生成物から選択されるものである。

【0074】

別の好みしい架橋剤は、ビニルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ならびにこれらの加水分解・縮合生成物から選択されるものである。

【0075】

ある好みしい実施態様において、ポリシロキサンを基材としたバインダーは、ポリジメチル-シロキサンを基材としたバインダーを含有する。

10

20

30

40

50

【0076】

別の好ましい実施態様において、バインダーはフルオロ変性物、例えば、フルオロアルキル変性ポリシロキサンバインダー、例えば、シラノール・末端ポリ(トリフルオロプロピルメチルシロキサン)を含んでもよい。

【0077】

ポリシロキサンを基材としたバインダー系は典型的には塗料組成物の、乾燥重量で少なくとも40%、例えば乾燥重量で40~98%、または乾燥重量で45~95%、または乾燥重量で50~95%、特に乾燥重量で50~90%、または乾燥重量で55~90%、または乾燥重量で60~90%、を構成する。

【0078】

塗料組成物

上記を考慮すると、硬化塗膜は、広範囲の様々な組み合わせの反応性ポリシロキサンおよびシランから製造されてもよい。

【0079】

従って、一実施態様においては、本発明は、ポリシロキサンを基材としたバインダー系、および1種以上の殺生物剤を含有する付着抑制塗料組成物であって、

前記バインダー系が親水性オリゴマー/ポリマー部分で変性された1種以上のポリシロキサン成分を含み、前記親水性オリゴマー/ポリマー部分と前記1種以上の殺生物剤との重量比が1:0.02~1:20、特に1:0.05~1:10、の範囲内であり、前記バインダー系の50重量%超がポリシロキサン部により表される組成物を提供する。

10

20

30

【0080】

別の実施態様においては、本発明は、ポリシロキサンを基材としたバインダー系、および1種以上の殺生物剤を含有する付着抑制塗料組成物であって、

前記バインダー系が、一端または両端に- $\text{Si}(\text{R}^*)_3$ 基[式中、 R^* はそれぞれ独立して、 C_{1-4} -アルキルおよび C_{1-4} -アルコキシ(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、およびブトキシ)から選択され、かつ少なくとも1つが C_{1-4} -アルコキシであるか、または R^* は別の縮合硬化性末端基であって、かつ少なくとも1つが C_{1-4} -アルコキシであるか、または少なくとも1つが別の硬化性末端基である]を有する1種以上の親水性オリゴマー/ポリマー部分を含み、前記親水性オリゴマー/ポリマー部分と前記1種以上の殺生物剤との重量比が1:0.02~1:20の範囲内であり、前記バインダー系の50重量%超がポリシロキサン部により表される組成物を提供する。

30

【0081】

一実施態様においては、1種以上の親水性オリゴマー/ポリマー部分は、一端のみにおいて、- $\text{Si}(\text{R}^*)_3$ 基を有する。このようにして、親水性オリゴマー/ポリマー部分のグラフトを有するポリシロキサン鎖のバインダーを構成することができる。

【0082】

別の実施態様においては、1種以上の親水性オリゴマー/ポリマー部分は、両端において、- $\text{Si}(\text{R}^*)_3$ 基を有する。当該親水性成分は、硬化の間に、架橋網状構造に組み込まれ、非加水分解性親水性部分を構成する。このようにして、親水性オリゴマー/ポリマー部分のセグメントが架橋部位により連結されて、割り込んだポリシロキサン鎖のバインダーを構成することができる。

40

【0083】

さらなる実施態様においては、本発明は、ポリシロキサンを基材としたバインダー系、および1種以上の殺生物剤を含有する付着抑制塗料組成物であって、

前記バインダー系が、上記式(2)(式中、Rはポリ(オキシアルキレン)を表す)の架橋剤を含み、前記ポリ(オキシアルキレン)と前記1種以上の殺生物剤との重量比が1:0.02~1:20の範囲内である組成物を提供する。

【0084】

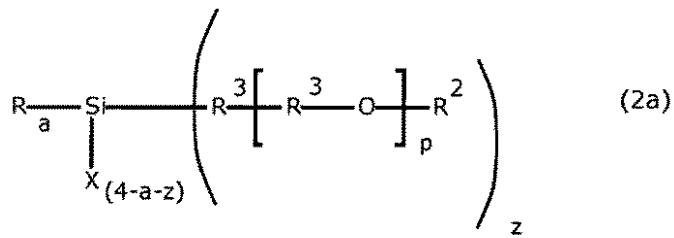
またさらなる実施態様においては、本発明は、ポリシロキサンを基材としたバインダー

50

系、および1種以上の殺生物剤を含有する付着抑制塗料組成物であって、

前記バインダー系が、式(2a)：

【化10】



10

[式中、Rはそれぞれ独立して、炭素原子数1～6の無置換または置換1価炭化水素基または加水分解性基を表す；Xはそれぞれ独立して、加水分解性基を表す；R²はそれぞれ独立して-H、C_{1～4}-アルキル(例えば、-CH₃、-CH₂CH₃、-CH₂CH₂CH₃、-CH(CH₃)₂、-CH₂CH₂CH₂CH₃)、フェニル(-C₆H₅)、およびC_{1～4}-アルキルカルボニル(例えば、-C(=O)CH₃、-C(=O)CH₂CH₃および-C(=O)CH₂CH₂CH₃)、特に-Hおよびメチルから選択される；R³はそれぞれ独立して、C_{2～5}-アルキレン(例えば、-CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₂CH₃)-)、アリーレン(例えば、1,4-フェニレン)およびアリールで置換されたC_{2～5}-アルキレン(例えば、1-フェニルエチレン)、特にC_{2～5}-アルキレン、例えば-CH₂CH₂-および-CH₂CH(CH₃)-から選択される；pは0～50である；aは0～2である；zは1～3である]

の架橋剤を含み、ポリ(オキシアルキレン)と前記1種以上の殺生物剤との重量比が1：0.02～1：20の範囲内であり、前記バインダー系の50重量%超がポリシロキサン部により表される組成物を提供する。

20

【0085】

上記実施態様の一変形例においては、親水性オリゴマー/ポリマー部分は、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ[N-(2-ヒドロキシプロピル)メタクリルアミド]、ポリ(アクリル酸)、ポリ(グリセロール)、ポリHEMA、多糖類、ポリ(ビニルアルコール)、ポリケトン類、ポリ(アルデヒドグルコネート)、ポリビニルアミン、ポリカプロラクトン類、ポリ(ビニルアセテート)、ポリ(エチレングリコール)、ポリ(プロピレングリコール)のようなポリオキシアルキレン類、ポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)、前記のもののコポリマー、特にポリ(オキシアルキレン)コポリマーから選択され、とりわけ、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンおよびポリ(オキシエチレン-co-オキシプロピレン)から選択される。

30

【0086】

「ポリシロキサンを基材としたバインダー系」という用語は、バインダー系が主にポリシロキサン部から構成されること、すなわち、バインダー系の50重量%超、好ましくは60重量%超、例えば、70重量%超が、ポリシロキサン部により表されることを意味する。好ましくは、ポリシロキサン部は、バインダー系(すなわち、バインダー成分とあらゆる架橋剤)の、50～99.99重量%、例えば、50～99.9重量%、特に60～99.5重量%、または50～99重量%、または60～98重量%、または70～97重量%、または70～99重量%、または80～98重量%、または90～97重量%を構成する。好ましくは、バインダー系の残りは、親水性オリゴマー/ポリマー部分およびあらゆる(非ポリシロキサン型)架橋剤から成る。このことは、親水性オリゴマー/ポリマー部分は、バインダー系の、1～30重量%、例えば2～20重量%、例えば1～10重量%を構成することを意味する。

40

【0087】

殺生物剤

硬化された付着抑制塗膜を形成するのに使用される塗料組成物は、1種以上の殺生物剤

50

を含む。

【0088】

本明細書中、「殺生物剤」という用語は、化学的または生物学的方法により、あらゆる有害生物を駆除すること、阻止すること、無害にすること、該生物の活動を防止すること、またはあらゆる有害生物の抑制効果を発揮することを目的とする活性物質を意味している。

【0089】

殺生物剤の具体例には、以下のものから選択されるものが含まれる：ビス（ジメチルジチオカルバマート）亜鉛、エチレン-ビス（ジチオカルバマート）亜鉛、エチレン-ビス（ジチオカルバマート）マンガン等の金属ジチオカルバメート及びそれらの複合体；ビス（1-ヒドロキシ-2（1H）-ピリジン-チオナト-O，S）-銅；アクリル酸銅；ビス（1-ヒドロキシ-2（1H）-ピリジンチオナト-O，S）-亜鉛；フェニル（ビスピリジル）-ビスマスジクロリド；酸化銅（I）、酸化第一銅、金属銅、銅-ニッケル合金類等の銅金属合金類のような金属殺生物剤類；チオシアノ酸第一銅、塩基性炭酸銅、水酸化銅、バリウムメタボレート、および硫化銅のような金属塩類；3a, 4, 7, 7a-テトラヒドロ-2-（（トリクロロメチル）-チオ）-1H-イソインドール-1, 3（2H）-ジオン、ピリジン-トリフェニルボラン、1-（2, 4, 6-トリクロロフェニル）-1H-ピロール-2, 5-ジオン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-（メチルスルホニル）-ピリジン、2-メチルチオ-4-tert-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミン-s-トリアジン、およびキノリン誘導体のような複素環式窒素化合物；2-（4-チアゾリル）ベンズイミダゾール、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、4, 5-ジクロロ-2-オクチル-3（2H）-イソチアゾリン（シー-ナイン（Sea-Nine）（登録商標）-211N）、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、および2-（チオシアナトメチルチオ）-ベンゾチアゾールのような複素環式硫黄化合物；N-（1, 3-ビス（ヒドロキシメチル）-2, 5-ジオキソ-4-イミダゾリジニル）-N, N'-ビス（ヒドロキシメチル）ウレア、およびN-（3, 4-ジクロロフェニル）-N, N-ジメチルウレア、N, N-ジメチルクロロフェニルウレアのようなウレア誘導体；カルボン酸のアミド類またはイミド類；2, 4, 6-トリクロロフェニルマレイミド、1, 1-ジクロロ-N-（（ジメチルアミノ）スルホニル）-1-フルオロ-N-（4-メチルフェニル）-メタンスルフェンアミド、2, 2-ジブロモ-3-ニトリロ-プロピオンアミド、N-（フルオロジクロロメチルチオ）-フタルイミド、N, N-ジメチル-N'-フェニル-N'-(フルオロジクロロメチルチオ)-スルファミド、およびN-メチロールホルムアミドのようなスルホン酸およびスルファン酸；2-（（3-ヨード-2-プロピニル）オキシ）-エタノールフェニルカルバメートおよびN, N-ジデシル-N-メチル-ポリ（オキシエチル）アンモニウムプロピオネートのようなカルボン酸の塩あるいはエステル類；デヒドロアビエチルアミンやココジメチルアミンのようなアミン類；ジ（2-ヒドロキシ-エトキシ）メタン、5, 5'-ジクロロ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、およびメチレン-ビスチオシアネットのような置換メタン；2, 4, 5, 6-テトラクロロ-1, 3-ベンゼンジカルボニトリル、1, 1-ジクロロ-N-（（ジメチルアミノ）-スルホニル）-1-フルオロ-N-フェニルメタンスルフェンアミド、および1-（（ヨードメチル）スルホニル）-4-メチル-ベンゼンのような置換ベンゼン；トリ-n-ブチルテトラデシルホスホニウムクロリドのようなテトラアルキルホスホニウムハロゲン化物；n-ドデシルグアニジンヒドロクロリドのようなグアニジン誘導体；ビス-（ジメチルチオカルバモイル）-ジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドのようなジスルフィド類；メデトミジンのようなイミダゾール含有化合物；2-（p-クロロフェニル）-3-シアノ-4-ブロモ-5-トリフルオロメチルピロールならびにそれらの混合物。

【0090】

本発明において、殺生物剤はスズを含まないことが好ましい。

【0091】

10

20

30

40

50

一般的に好ましい殺生物剤は以下のものから成る群から選択されるものである： 2 , 4 , 5 , 6 - テトラクロロイソフタロニトリル（クロロタロニル）、チオシアノ酸銅（スルホシアノ酸第一銅）、N - ジクロロフルオロメチルチオ - N' , N' - ジメチル - N - フェニルスルファミド（ジクロフルアニド）、3 - (3 , 4 - ジクロロフェニル) - 1 , 1 - ジメチルウレア（ジウロン）、N² - t e r t - ブチル - N⁴ - シクロプロピル - 6 - メチルチオ - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 - ジアミン（シブトリン（Cybutryne））、4 - ブロモ - 2 - (4 - クロロフェニル) - 5 - (トリフルオロメチル) - 1 H - ピロール - 3 - カルボニトリル、(2 - (p - クロロフェニル) - 3 - シアノ - 4 - ブロモ - 5 - トリフルオロメチルピロール；トラロピリル（Tralopyril）)、N² - t e r t - ブチル - N⁴ - シクロプロピル - 6 - メチルチオ - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 - ジアミン（シブトリン（Cybutryne））、(R S) - 4 - [1 - (2 , 3 - ジメチルフェニル) - 3 H - イミダゾール（メデトミジン（Medetomidine））、4 , 5 - ジクロロ - 2 - n - オクチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン（D C O I T、シー - ナイン（登録商標）211N）、ジクロロ - N - ((ジメチルアミノ) スルホニル) - フルオロ - N - (p - トリル) メタンスルフェンアミド（トリルフルアニド）、2 - (チオシアノメチルチオ) - 1 , 3 - ベンゾチアゾール（(2 - ベンゾチアゾリルチオ) メチルチオシアネット；T C M T B）、トリフェニルボランピリジン（T P B P）；ビス(1 - ヒドロキシ - 2 (1 H) - ピリジンチオナト - O , S) - (T - 4) 亜鉛（亜鉛ピリジンチオン；亜鉛ピリチオン）、ビス(1 - ヒドロキシ - 2 (1 H) - ピリジンチオナト - O , S) - T - 4) 銅（銅ピリジンチオン；銅ピリチオン；銅オマジン）、亜鉛エチレン - 1 , 2 - ビス - ジチオカルバメート（亜鉛 - エチレン - N , N' - ジチオカルバメート；ジネブ（Zineb））、銅（I）酸化物、金属銅、3 - (3 , 4 - ジクロロフェニル) - 1 , 1 - ジメチルウレア（Diuron）およびジヨードメチル - p - トリルスルホン；アミカル（Amical）48。少なくとも1種の殺生物剤が上記群から選択されることが好ましい。

【0092】

特に好ましい実施態様においては、殺生物剤は、粘質物（slime）および藻類等のような軟質付着物に対して効果的な殺生物剤の中から選択されることが好ましい。このような殺生物剤の例として、N² - t e r t - ブチル - N⁴ - シクロプロピル - 6 - メチルチオ - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 - ジアミン（シブトリン）、4 , 5 - ジクロロ - 2 - n - オクチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン（D C O I T、シー - ナイン（登録商標）211N）、ビス(1 - ヒドロキシ - 2 (1 H) - ピリジンチオナト - O , S) - (T - 4) 亜鉛（亜鉛ピリジンチオン；亜鉛ピリチオン）、ビス(1 - ヒドロキシ - 2 (1 H) - ピリジンチオナト - O , S) - T - 4) 銅（銅ピリジンチオン；銅ピリチオン）および亜鉛エチレン - 1 , 2 - ビス - ジチオカルバメート（亜鉛 - エチレン - N , N' - ジチオカルバメート；ジネブ）、銅（I）酸化物、金属銅、銅チオシアネット、（第1銅スルホシアノ酸）、ビス(1 - ヒドロキシ - 2 (1 H) - ピリジンチオナト - O , S) - (T - 4) 銅（銅ピリジンチオン；銅ピリチオン；銅オマジン）が含まれる。

【0093】

さらに好ましい実施態様においては、殺生物剤は有機殺生物剤であり、例えば、亜鉛ピリチオン、銅ピリチオンなどのピリチオン複合体が挙げられる。有機殺生物剤は原料の全部または一部が有機原料である殺生物剤である。

【0094】

U S 7 , 3 7 7 , 9 6 8 に記載されているように、殺生物剤が、例えば高い水溶性または母材組成物との高い非混和性により、膜から急速に激減する場合、殺生物剤の放出量（dosage）を制御して膜中での実効寿命を延ばす方法として、1種以上の殺生物剤（複数）を封入形態で添加することが有利である。遊離殺生物剤が防汚塗料としての使用に不利益な方法でポリシロキサン母材の特性（例えば、機械的結着性、乾燥時間等）を変化させる場合には、封入された殺生物剤を添加することもできる。

【0095】

特に好ましい実施態様において、殺生物剤は封入された 4 , 5 - ジクロロ - 2 - n - 才

10

20

30

40

50

クチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン (シーザイン C R 2) である。

【0096】

好ましくは、殺生物剤は、25 の水中で、0 ~ 20 mg / L、例えば 0 . 0 0 0 0 1 ~ 20 mg / L の溶解性を有する。

【0097】

殺生物剤は、典型的には、塗料組成物の、乾燥重量で 0 . 1 ~ 1 5 %、例えば乾燥重量で 0 . 5 ~ 8 %、特に乾燥重量で 1 ~ 6 % を構成する。

【0098】

親水性オリゴマー / ポリマー部分と 1 種以上の殺生物剤との相対重量比率は、典型的には、1 : 0 . 0 2 ~ 1 : 2 0、または 1 : 0 . 0 5 ~ 1 : 2 0、または 1 : 0 . 0 6 ~ 1 : 1 6、または 1 : 0 . 0 8 ~ 1 : 1 2、または 1 : 0 . 0 5 ~ 1 : 1 0、または 1 : 0 . 1 ~ 1 : 1 0、さらに 1 : 0 . 1 5 ~ 1 : 6、または 1 : 0 . 0 5 ~ 1 : 5、または 1 : 0 . 1 ~ 1 : 5、1 : 0 . 2 ~ 1 : 4 の範囲内である。他の実施態様においては、親水性オリゴマー / ポリマー部分と 1 種以上の殺生物剤との相対重量比率はは、典型的には、1 : 0 . 0 2 ~ 1 : 2 0、または 1 : 0 . 0 5 ~ 1 : 2 0、または 1 : 0 . 0 6 ~ 1 : 1 6、または 1 : 0 . 0 8 ~ 1 : 1 4、または 1 : 0 . 1 ~ 1 : 1 2、または 1 : 0 . 0 5 ~ 1 : 1 0、さらに 1 : 0 . 1 5 ~ 1 : 1 0、または 1 : 0 . 0 5 ~ 1 : 9、または 1 : 0 . 1 ~ 1 : 8、または 1 : 0 . 2 ~ 1 : 7 の範囲内である。

【0099】

触媒

硬化された付着抑制塗膜を形成するのに使用される塗料組成物は、架橋を促進させるために、縮合触媒をさらに含有してもよい。適切な触媒の例には、以下のものが含まれる：ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫 2 - エチルヘキサノエート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジオクトエート、ジオクチル錫 2 - エチルヘキサノエート、ジオクチル錫ジネオデカノエート、錫ナフテネート (tin naphthenate)、錫ブチレート、錫オレエート、錫カプリレート、ビスマス 2 - エチルヘキサノエート、ビスマスオクタノエート、ビスマスネオデカノエート、鉄 2 - エチルヘキサノエート、鉛 2 - エチルオクトエート、コバルト - 2 - エチルヘキサノエート、マンガン 2 - エチルヘキサノエート、亜鉛 2 - エチルヘキサノエート、亜鉛ナフテネート、亜鉛ステアレート、コバルトナフテネートおよびチタンナフテネート等の有機カルボン酸の有機金属および金属塩；テトラブチルチタネート、テトラキス (2 - エチルヘキシル) チタネート、トリエタノールアミンチタネート、テトラ (イソプロペニルオキシ) チタネート、チタンテトラブタノレート、チタンテトラプロパノレート、チタンテトライソプロパノレート、ジルコニウムテトラプロパノレート、ジルコニウムテトラブタノレート等のチタネートおよびジルコネートエステル；ジイソプロピルビス (アセチルアセトニル) チタネート等のキレート化チタネート。さらなる触媒には、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミンおよび 1 , 4 - エチレンピペラジンなどの第三級アミンを含む。更なる例には、グアニジン系触媒が含まれる。縮合触媒の更なる例は、WO 2008 / 132196 および US 2004 / 006190 に記載されている。

【0100】

触媒を単独で使用してもよく、2種以上の触媒を組み合わせて使用してもよい。使用する触媒の量は、触媒および架橋剤 (複数) の反応性と、所望の乾燥時間に依存する。好ましい実施態様において、触媒濃度は、バインダー (i) と架橋剤 (ii) の総混合量の 0 . 0 1 ~ 1 0 重量 %、例えば、0 . 0 1 ~ 3 . 0 重量 %、または 5 . 0 ~ 1 0 重量 %、または 0 . 1 ~ 4 . 0 重量 %、または 1 . 0 ~ 6 . 0 重量 % である。

【0101】

ある実施態様において、触媒は含まれない。

【0102】

親水性 - 変性ポリシロキサンオイル

10

20

30

40

50

組成物は、親水性 - 変性ポリシロキサンオイル、すなわちポリシロキサンを基材としたバインダー母材に対して共有結合を形成しない成分、をさらに含有してもよい。親水性 - 変性ポリシロキサンオイルは、同一分子中に親水性基と親油性基の両方を含有するために、界面活性剤および乳化剤として広く使用されている。親水性 - 変性ポリシロキサンオイルは、上記したポリシロキサン成分とは対照的に、バインダー（もしくはバインダー成分）または架橋剤（存在する場合）と反応し得る基を含有しないように選択されるので、親水性 - 変性ポリシロキサンオイルは、特にバインダー成分に対して非反応性であることを意味している。特に、親水性 - 変性ポリシロキサンオイルは、Si-OH基のようなケイ素反応性基、Si-OR（例えば、アルコキシ、オキシム、アセトキシ等）基のような加水分解性基を有さないので、ポリシロキサンを基材としたバインダー系の成分との反応を回避する。

10

【0103】

非反応性の親水性 - 変性ポリシロキサンオイルは、分極が可能かつ / または水素結合が可能な非イオン性オリゴマーまたはポリマー基の付加により通常変性され、極性溶剤、特に水、または他の極性オリゴマーまたはポリマー基との相互作用を促進させる。このような基の具体例として、例えば、アミド（例えば、ポリ（ビニルピロリドン）、ポリ[N-(2-ヒドロキシプロピル)メタクリルアミド]、ポリ(N,N-ジメタクリルアミド)）、酸（例えば、ポリ(アクリル酸)）、アルコール（例えば、ポリ(グリセロール)、ポリHEMA、多糖類、ポリ(ビニルアルコール)）、ケトン（例えば、ポリケトン）、アルデヒド（例えば、ポリ(アルデヒドグルロン酸)（poly(aldehyde guluronate)））、アミン（例えば、ポリビニルアミン）、エステル（例えば、ポリカプロラクトン、ポリ(ビニルアセテート)）、エーテル（例えば、ポリ(エチレングリコール)、ポリ(プロピレングリコール)などのポリオキシアルキレン）、イミド（例えば、ポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)）などが挙げられ、前述のもののコポリマーを含む。好ましくは、親水性は、ポリオキシアルキレン基を変性することにより得られる。

20

【0104】

前述のように、ポリシロキサンオイルを変性させる親水性オリゴマー / ポリマー部分は、非ケイ素系のものであることを理解するべきである。好ましくは、上記した「オリゴマー」および「ポリマー」は少なくとも3個の繰り返し単位、例えば、少なくとも5個の繰り返し単位を含有する。多くの好ましい実施態様においては、当該オリゴマーまたはポリマーは、3~1000個の繰り返し単位、例えば3~200個、または5~150個、または5~100個の繰り返し単位を有する。

30

【0105】

ある好ましい実施態様においては、親水基（すなわち、オリゴマーまたはポリマー基）は数平均分子量(Mn)が100~50,000g/mol、例えば、100~30,000g/mol、特に200~20,000g/mol、または200~10,000g/molの範囲である。

【0106】

本願の明細書および特許請求の範囲中、「親水性 - 変性ポリシロキサンオイル」における「親水性 - 変性」という用語は、ポリシロキサンが変性されるオリゴマーまたはポリマー基がそれ自体（すなわち、別個の分子として）、25%の脱塩水中、少なくとも1%（w/w）の溶解度を有することを意味している。

40

【0107】

特に好ましいことは、そのような親水性 - 変性ポリシロキサンオイルにおける親水性部分の相対的重量が、親水性 - 変性ポリシロキサンオイルの総重量に対して、1%以上（例えば1~90%）、例えば5%以上（例えば5~80%）、特に10%以上（例えば10~70%）であるということである。

【0108】

好ましい実施態様において、（存在する場合）親水性 - 変性ポリシロキサンオイルは、100~100,000g/mol、例えば250~75,000g/mol、特に50

50

0 ~ 50,000 g/mol の範囲に数平均分子量 (M_n) を有する。

【0109】

また、(存在する場合) 親水性 - 変性ポリシロキサンオイルは、10 ~ 20,000 mPa·s、例えば 20 ~ 10,000 mPa·s、特に 40 ~ 5,000 mPa·s の範囲に粘度を有する。

【0110】

親水性オリゴマー / ポリマー部分で変性されたポリシロキサン成分の利用に加えて、親水性 - 変性ポリシロキサンオイルを利用して殺生物剤の滲出を制御してもよい。

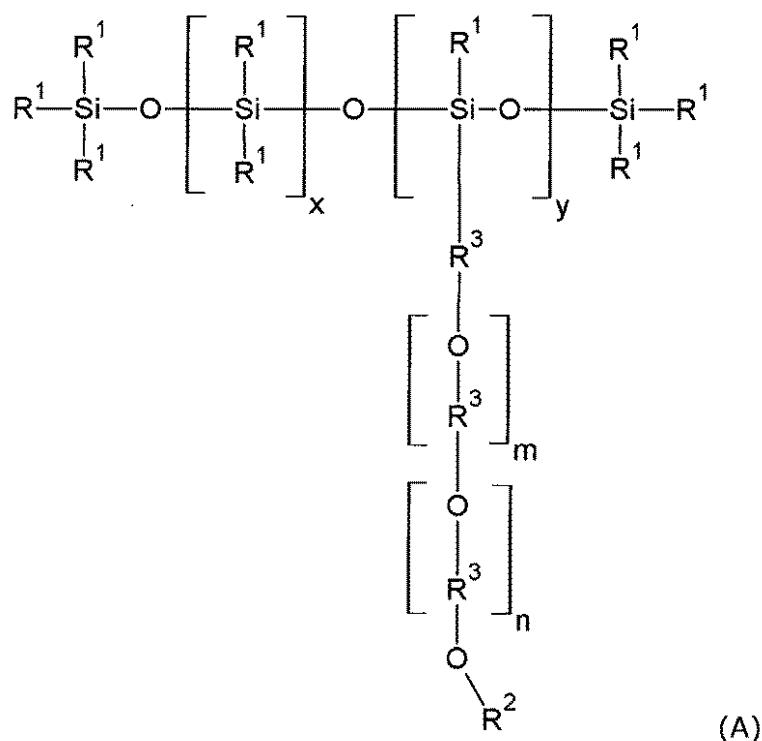
【0111】

好みの一実施態様において、親水性 - 変性ポリシロキサンオイルはポリ(オキシアルキレン)変性ポリシロキサンである。

【0112】

1つの变形例において、ポリ(オキシアルキレン)変性ポリシロキサンオイルは、ポリ(オキシアルキレン)鎖をグラフトさせたポリシロキサンである。このような親水性 - 変性ポリシロキサンオイルの構造の具体例として、式(A)が挙げられる：

【化11】



【0113】

式中、 R^1 はそれぞれ独立して C_{1-5} -アルキル(例えば、直線状または分枝状炭化水素基)およびアリール(例えば、フェニル(- C_6H_5))から選択され、特にメチルである；

R^2 はそれぞれ独立して -H、 C_{1-4} -アルキル(例えば、- CH_3 、- CH_2CH_3 、- $CH_2CH_2CH_3$ 、- $CH(CH_3)_2$ 、- $CH_2CH_2CH_2CH_3$)、フェニル(- C_6H_5)、および C_{1-4} -アルキルカルボニル(例えば、- $C(=O)CH_3$ 、- $C(=O)CH_2CH_3$ および - $C(=O)CH_2CH_2CH_3$)、特に -H およびメチルから選択される；

R^3 はそれぞれ独立して C_{2-5} -アルキレン(例えば、- CH_2CH_2 、- $CH_2CH(C_2H_5)_2$ 、- $CH_2CH_2CH_2CH_2$ 、- $CH_2CH(C_2H_5)_2$)、アリーレン(例えば、1,4-フェニレン)およびアリールで置換された C_{2-5} -アルキレン(例えば、1-フェニルエチレン)、特に C_{2-5} -アルキレン、例えば - CH_2CH_2 および - $CH_2CH(C_2H_5)_2$ から選択される；

10

20

30

40

50

x は 0 ~ 2500 であり、 y は 1 ~ 100 であり、かつ $x + y$ は 1 ~ 2000 である；および

n は 0 ~ 50 であり、 m は 0 ~ 50 であり、かつ $m + n$ は 1 ~ 50 である。

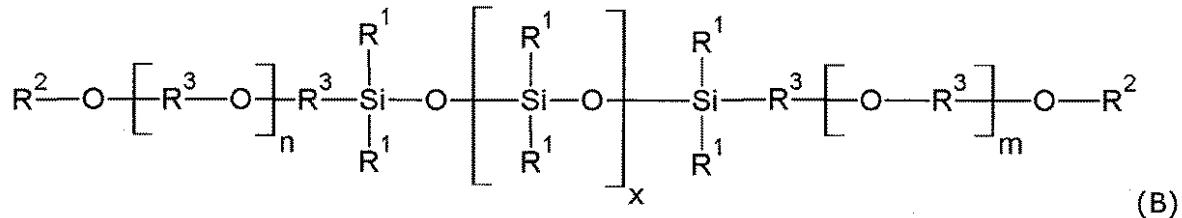
【0114】

このような種類の親水性 - 変性ポリシロキサンオイルの市販品として、DC5103(ダウ・コーニング社製)、DCQ2-5097(ダウ・コーニング社製)、およびDC193(ダウ・コーニング社製)が挙げられる。

【0115】

別の変形例においては、ポリ(オキシアルキレン)変性ポリシロキサンオイルは、ポリ(オキシアルキレン)鎖を主鎖中に組み入れたポリシロキサンである。このような親水性 - 変性ポリシロキサンの構造の具体例として、式(B)が挙げられる：

【化12】



【0116】

式中、 R^1 はそれぞれ独立して C_{1-5} -アルキル(例えば、直線状または分枝状炭化水素基)およびアリール(例えば、フェニル(- C_6H_5))から選択され、特にメチルである；

R^2 はそれぞれ独立して -H、 C_{1-4} -アルキル(例えば、- CH_3 、- CH_2CH_3 、- $CH_2CH_2CH_3$ 、- $CH(CH_3)_2$ 、- $CH_2CH_2CH_2CH_3$)、フェニル(- C_6H_5)、および C_{1-4} -アルキルカルボニル(例えば、- $C(=O)CH_3$ 、- $C(=O)CH_2CH_3$ および - $C(=O)CH_2CH_2CH_3$)、特に -H およびメチルから選択される；

R^3 はそれぞれ独立して C_{2-5} -アルキレン(例えば、- CH_2CH_2 、- $CH_2C(H_3)CH_2$ 、- $CH_2CH_2CH_2CH_2$ 、- $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$)、アリーレン(例えば、1,4-フェニレン)およびアリールで置換された C_{2-5} -アルキレン(例えば、1-フェニルエチレン)、特に C_{2-5} -アルキレン、例えば - CH_2CH_2 および - $CH_2C(H_3)CH_2$ から選択される；

x は 0 ~ 2500 である；および

n は 0 ~ 50 であり、 m は 0 ~ 50 であり、かつ $m + n$ は 1 ~ 50 である。

【0117】

このような種類の親水性 - 変性ポリシロキサンの市販品として、DCQ4-3669(ダウ・コーニング社製)、DCQ4-3667(ダウ・コーニング社製)、およびDC2-8692が挙げられる。

【0118】

別の変形例においては、ポリ(オキシアルキレン)変性ポリシロキサンオイルは、ポリオキシアルキレン鎖を主鎖中に組み入れ、かつ、ポリオキシアルキレン鎖をグラフトさせたポリシロキサンである。このような親水性 - 変性ポリシロキサンの構造の具体例として、式(C)が挙げられる：

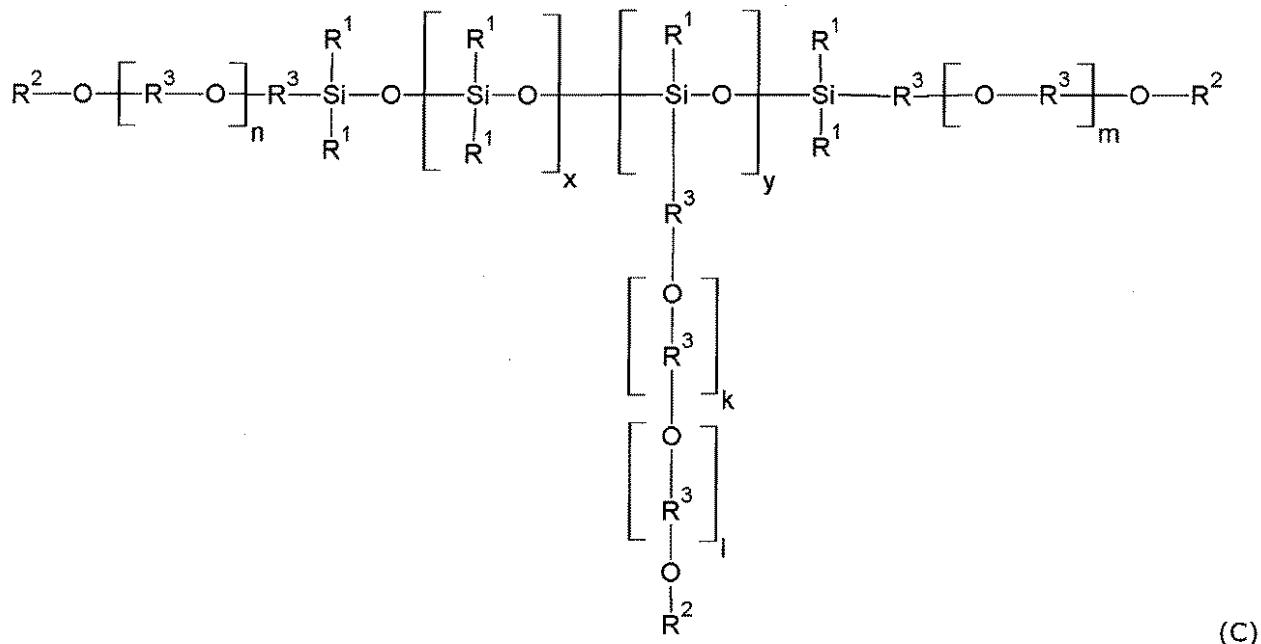
10

20

30

40

【化13】



【0119】

20

式中、 R^1 はそれぞれ独立して $C_{1\sim 5}$ -アルキル(例えば、直線状または分枝状炭化水素基)およびアリール(例えば、フェニル(- C_6H_5))から選択され、特にメチルである;

R^2 はそれぞれ独立して- H 、 $C_{1\sim 4}$ -アルキル(例えば、- CH_3 、- CH_2CH_3 、- $CH_2CH_2CH_3$ 、- $CH(CH_3)_2$ 、- $CH_2CH_2CH_2CH_3$)、フェニル(- C_6H_5)、および $C_{1\sim 4}$ -アルキルカルボニル(例えば、- $C(=O)CH_3$ 、- $C(=O)CH_2CH_3$ および- $C(=O)CH_2CH_2CH_3$)、特に- H およびメチルから選択される;

R^3 はそれぞれ独立して $C_{2\sim 5}$ -アルキレン(例えば、- CH_2CH_2 、- $CH_2CH(CH_3)$ 、- $CH_2CH_2CH_2$ 、- $CH_2CH_2CH_2CH_2$ 、- $CH_2CH_2CH_2CH_3$)、アリーレン(例えば、1,4-フェニレン)およびアリールで置換された $C_{2\sim 5}$ -アルキレン(例えば、1-フェニルエチレン)、特に $C_{2\sim 5}$ -アルキレン、例えば- CH_2CH_2 および- $CH_2CH(CH_3)$ から選択される;

x は0~2500であり、 y は1~100であり、かつ $x+y$ は1~2000である; および

k は0~50であり、 l は0~50であり、かつ $k+l$ は1~50である;

n は0~50であり、 m は0~50であり、かつ $m+n$ は1~50である。

【0120】

30

上記構造式(A)、(B)および(C)において、- $CH_2CH(CH_3)$ 、- $CH_2CH_2CH_3$ 等の基は2種の考えられる配向のうちいずれの配向で存在してもよい。同様に、 x および y 個で存在する上記セグメントは典型的には当該ポリシロキサン構造内で、ランダム分布、またはブロックとして分布していると理解されるべきである。

【0121】

このような実施態様および変形例において、ポリ(オキシアルキレン)は、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンおよびポリ(オキシエチレン- $c o$ -オキシプロピレン)から選択されることが好ましく、これらは、ポリ(エチレングリコール)、ポリ(プロピレングリコール)およびポリ(エチレングリコール- $c o$ -プロピレングリコール)と称されることがある。従って、上記構造式(A)、(B)および(C)において、2個の酸素原子と結合する各 R^3 は、- CH_2CH_2 および- $CH_2CH(CH_3)$ から選

40

50

択されることが好ましいが、1個のケイ素原子および1個の酸素原子と結合する各R³はC₂~5-アルキルから選択されることが好ましい。

【0122】

1種以上の非反応性の親水性-変性ポリシロキサンオイルは、存在する場合、異なる種類のものであってもよく、例えば、上記した種類のうちの2種以上であってもよい。

【0123】

1種以上の親水性-変性ポリシロキサンオイルは、乾燥重量で0.01~20%、例えば0.05~10%の量で塗料組成物中に含まれる。ある実施態様において、1種以上の親水性-変性ポリシロキサンオイルは、塗料組成物の、乾燥重量で0.05~7%、例えば乾燥重量で0.1~5%、特に乾燥重量で0.5~3%を構成する。ある実施態様において、1種以上の親水性-変性ポリシロキサンオイルは、塗料組成物の、乾燥重量で1~10%、例えば乾燥重量で2~9%、特に乾燥重量で2~7%、または乾燥重量で3~7%、または乾燥重量で3~5%、または乾燥重量で4~8%を構成する。

10

【0124】

1種以上の親水性-変性ポリシロキサンオイルが含有される場合、一方におけるバインダー母材の親水性オリゴマー/ポリマー部分と当該1種以上の親水性-変性ポリシロキサンオイル(複数)との合計量と、他方における1種以上の殺生物剤との比率は、典型的には、1:0.02~1:20、または1:0.05~1:20、または1:0.06~1:16、または1:0.08~1:12、または1:0.1~10、さらに1:0.15~1:6、または1:0.1~1:5、または1:0.2~1:4の範囲内である。他の実施態様においては、一方におけるバインダー母材の親水性オリゴマー/ポリマー部分と1種以上の親水性-変性ポリシロキサンオイル(複数)との合計量と、他方における1種以上の殺生物剤との比率は、典型的には、1:0.02~1:20、または1:0.05~1:20、または1:0.06~1:16、または1:0.08~1:14、または1:0.1~12、さらに1:0.15~1:10、または1:0.05~1:9、または1:0.1~1:8、または1:0.2~1:7の範囲内である。

20

【0125】

幾つかの実施態様においては、塗膜(および塗料組成物)は親水性-変性ポリシロキサンオイルを全く有さない。幾つかの他の実施態様においては、ペイント組成物(および塗料組成物)は「添加剤」(i)のところで言及される非反応性流体もフッ素化オイル(直下を参照)も有さない。このような組成物は「オイルフリー」と呼ばれることがある。

30

【0126】

フッ素化オイル

塗料組成物(およびこれによる塗膜)は、親水性-変性ポリシロキサンオイルの代わりに、またはそれに加えて、1種以上のフッ素化オイル(複数)を含有してもよい。「オイル」という用語は、成分がポリシロキサンを基材としたバインダー母材と共有結合を形成しないものを本質的に意味する。よって、フッ素化オイル(複数)は、バインダー(またはバインダー成分)または(存在する場合)架橋剤と反応する基を含有せず、1種以上のフッ素化オイル(複数)は、特にバインダー成分に対して、非反応性であることを意味する。特に、フッ素化オイルは、ポリシロキサンを基材としたバインダー系の成分との反応を回避するように、Si-OH基などのケイ素反応性基、Si-OR(例えばアルコキシ、オキシム、アセトキシ等)基などの加水分解性基を有さない。

40

【0127】

1種以上のフッ素化オイル(複数)は、(存在する場合)、10~20,000mPa·s、例えば20~10,000mPa·s、特に40~5,000mPa·sの範囲に粘度を有する。

【0128】

好ましい実施態様において、(存在する場合)フッ素化オイル(複数)は、100~100,000g/mol、例えば250~75,000g/mol、特に500~50,000g/molの範囲に数平均分子量(Mn)を有する。

50

【0129】

1種以上のフッ素化オイルは、1種以上の酵素へのアクセス性を制御するため、かつ/またはあらゆる殺生物剤の滲出を制御するため、ならびに湿潤塗料中に酵素を分布させるために使用してもよい。

【0130】

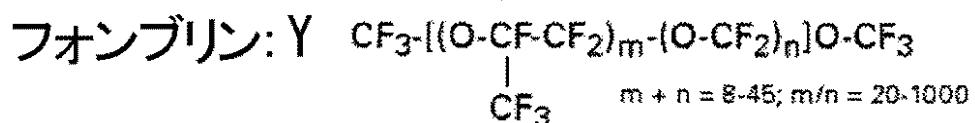
一実施態様において、1種以上のフッ素化オイルは、フルオロアルキル変性オイル、例えば、ペルフッ素化オイル、ペルフルオロアルキル変性ポリシロキサン、ペルフルオロシロキサン、ペルフルオロポリエーテル、ペルフッ素化アルカン、またはペルフルオロアルキル変性ポリアルキレンオキシド、ペルフルオロポリアルキレンオキシドから選択される。

10

【0131】

商業的に入手可能なこのようなオイルの例は以下に示される：

【化14】



ルミフロン (Lumiflon) LF-200(フルオロエチレン - アルキルビニルエーテル) 交互コポリマー。

20

【0132】

別の実施態様において、1種以上のフッ素化オイルは、フルオロアルキル変性ポリオキシアルキレンポリシロキサンオイル(例えば、PEG-PDMS)から選択される。このような化合物は、フルオロアルキル基およびポリオキシアルキレンを用いて変性されたポリシロキサンであり、直鎖、または分岐/ペンダント構造を有してもよく、または、直鎖および分岐/ペンダント構造の組み合わせを有してもよい。直鎖形態の場合、通常、ポリマーはA-B-C構造を有する(この場合、Aはフルオロアルキル基であり、Bはポリシロキサンであり、Cはポリオキシアルキレンである。したがって、それは、ポリシロキサン分子当たり、1つのフルオロアルキル基と1つのポリオキシアルキレン基のみを有する。変形例において、ポリシロキサン分子の変性物は、分岐/ペンダント構造であり、この場合、フルオロアルキル基(複数)およびポリオキシアルキレン基(複数)が、非末端位置でポリシロキサン主鎖に結合する。このことは、ポリシロキサン1分子あたり、各基を1つ以上有することを可能にする。可能な合成経路の例は、U S 5 4 4 5 1 1 4に記載されている。

30

【0133】

この種のフッ素化オイルは、種々の利点をもたらす。特定の理論に束縛されないが、(i) 硬化中の塗膜表面へのオイルの移動がフッ素化により進み得る：

(ii) フッ素化が、非フッ化類似物と比較して顔料に吸着するオイルの親和力をより低下させ得る、と考えられる。

40

【0134】

このようなオイルの商業的に入手可能な例は、フルオロジル(Fluorosil)2110、ペルフルオロノニルエチルPEG8ジメチコンおよびC1910、フルオロジル2110と同じ一般的構造のフッ素化シリコーンポリエーテルである。

【0135】

1種以上の非反応性フッ素化オイル(複数)は、存在する場合、異なる種類のものであってもよく、例えば、上記した種類のうちの2種以上であってもよい。

【0136】

1種以上のフッ素化オイルは、存在する場合、典型的には、乾燥重量で0.01~20%、例えば0.05~10%の量で塗料組成物中に含まれる。ある実施態様において、1種以上のフッ素化オイルは、塗料組成物の、乾燥重量で0.05~7%、例えば乾燥重量

50

で0.1～5%、特に乾燥重量で0.5～3%を構成する。別の実施態様において、1種以上のフッ素化オイルは、塗料組成物の、乾燥重量で1～10%、例えば乾燥重量で2～9%、特に乾燥重量で2～7%、または乾燥重量で3～7%、または乾燥重量で3～5%、または乾燥重量で4～8%を構成する。

【0137】

また、1種以上の親水性・変性ポリシロキサンオイルと共に存在する場合、1種以上のフッ素化オイルと1種以上の親水性・変性ポリシロキサンオイルは、典型的には、塗料組成物中に、乾燥重量で0.01～20%の合計量、例えば0.05～10%の合計量で含まれる。ある実施態様において、1種以上のフッ素化オイル成分は、塗料組成物の、乾燥重量で0.05～7%、例えば乾燥重量で0.1～5%、特に乾燥重量で0.5～5%を構成する。別のある実施態様において、1種以上のフッ素化オイル成分は、塗料組成物の、乾燥重量で1～10%、例えば乾燥重量で2～9%、特に乾燥重量で2～7%、または乾燥重量で3～7%、または乾燥重量で2～6%、または乾燥重量で3～5%、または乾燥重量で4～8%を構成する。

10

【0138】

溶剤、添加剤、顔料および充填材

硬化された付着抑制塗膜を形成するのに使用される塗料組成物は、さらに溶剤および添加剤を含有してもよい。

【0139】

溶剤の例には、例えば、ホワイトスピリット、シクロヘキサン、トルエン、キシレンおよびナフサ溶剤などの脂肪族、脂環式および芳香族の炭化水素、メトキシプロピルアセテート、n-ブチルアセテートおよび2-エトキシエチルアセテートなどのエステル；オクタメチルトリシロキサン、ならびにこれらの混合物が含まれる。あるいは、溶剤系は、水を含んでもよく、または水系溶剤（溶剤系において50%よりも多い水を含有する）であってもよい。

20

【0140】

一実施態様において、溶剤は、例えば、ホワイトスピリット、シクロヘキサン、トルエン、キシレンおよびナフサ溶剤などの脂肪族、脂環式および芳香族の炭化水素、メトキシプロピルアセテート、n-ブチルアセテートおよび2-エトキシエチルアセテートなどのエステル；オクタメチルトリシロキサン、ならびにこれらの混合物から選択され、好ましくは、このような溶剤は110℃以上の沸点を有する。

30

【0141】

溶剤は、存在する場合、典型的には、塗料組成物の5～50体積%を構成する。

【0142】

添加剤としては下記のものが例示される：

(i) 非反応性流体、例えば、オルガノポリシロキサン；例えば、ポリジメチルシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン；石油およびそれらの組み合わせ；

(ii) 界面活性剤、例えば、プロピレンオキシド若しくはエチレンオキシドの誘導体、例えば、アルキルフェノール-エチレンオキシド縮合物（アルキルフェノールエトキシレート）；不飽和脂肪酸のエトキシル化モノエタノールアミド、例えば、リノール酸のエトキシル化モノエタノールアミド；ナトリウムデシルスルフェート；および大豆レシチン；

40

(iii) 湿潤剤及び分散剤、例えば、次の文献に記載の湿潤剤及び分散剤：M. アッシュ及びI. アッシュ、「ハンドブック・オブ・ペイント・アンド・コーティング・ロウ・マテリアルズ、第1巻」、1996年、ゴワー・パブリッシング社、英国、第821頁～第823頁及び第849頁～第851頁；

(iv) 増粘剤及び沈降防止剤（例えば、チキソトロープ剤）、例えば、コロイドシリカ、水和アルミニウムシリケート（ベントナイト）、アルミニウムトリステアレート、アルミニウムモノステアレート、キサンタンガム、温石綿、熱分解法シリカ、水素化ヒマシ油、有機変性クレー、ポリアミドワックスおよびポリエチレンワックス；

50

(v) 染料、例えば、1,4-ビス(ブチルアミノ)アントラキノン及びその他のアントラキノン誘導体；トルイジン染料等、および

(vi) 酸化防止剤、例えば、ビス(tert-ブチル)ヒドロキノン、2,6-ビス(tert-ブチル)フェノール、レソルシノール、4-tert-ブチルカテコール、tris(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ペンタエリトリトルテトラキス(3-(3,5)-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ペペリジル)セバケートなど。

【0143】

任意の添加剤は、典型的には、塗料組成物の、乾燥重量で0～30重量%、例えば0～15重量%を構成する。

10

【0144】

好ましくは、塗料組成物は、1種以上の増粘剤および/または沈降防止剤(例えば、チキソトローブ剤)を、好ましくは、塗料組成物の、乾燥重量で0.2～10%、例えば、0.5～5%、乾燥重量で例えば0.6～4%の量で含有する。

【0145】

硬化された付着抑制塗膜を形成するのに使用される塗料組成物は、さらに顔料および充填材を含有してもよい。

【0146】

本発明においては、顔料および充填材は、接着特性にあまり関係なく塗料組成物に添加できる成分と考えられているものである。「顔料」は、通常は、最終的な塗膜を不透明および非半透明にすることによって特徴づけられるものであるが、「充填材」は、通常は、塗膜を非半透明にしないために、該塗膜の下にある材料を覆い隠すことにはあまり貢献しないことにより特徴づけられるものである。

20

【0147】

顔料の具体例としては、以下に例示する種々の品種(grade)の顔料が挙げられる：二酸化チタン、赤色酸化鉄、酸化亜鉛、カーボンブラック、グラファイト、黄色酸化鉄、赤色モリブデート、黄色モリブデート、硫化亜鉛、酸化アンチモン、ナトリウムアルミニウムスルホシリケート、キナクリドン、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、黒色酸化鉄、インダンスロンブルー、コバルトアルミニウムオキシド、カルバゾールジオキサジン、酸化クロム、イソインドリンオレンジ、ビス-アセトアセト-o-トリジオール(bis-acetoacet-o-tolidiole)、ベンズイミダゾロン、キナフタロンイエロー、イソインドリンイエロー、テトラクロロイソインドリノン、キノフタロンイエロー。

30

【0148】

充填材の例には、カルサイトのような炭酸カルシウム、ドロマイド、タルク、マイカ、長石、硫酸バリウム、カオリン、あられ石、シリカ、パーライト、酸化マグネシウム及び石英粉末等が含まれる。充填材(及び顔料)はナノチュープまたは纖維の形態で添加してもよい。従って、塗料組成物は、先に述べた充填材の具体例とは別に、纖維、例えば、参考文献として本明細書で引用する国際公開公報WO 00/77102において一般的に明確に記載されているような纖維等を含有してもよい。

40

【0149】

顔料および/または充填材は、典型的には、塗料組成物の、乾燥重量で0～60%、例えば、0～50%、好ましくは5～45%、例えば、5～40%または5～35%、または0.5～25%、または1～20%を構成する。任意の顔料および/または充填材の密度を考慮して、このような成分は、典型的には、塗料組成物の、実体積で0.2～20%、例えば、0.5～15%を構成する。

【0150】

塗料組成物の容易な適用(例えば噴霧、ブラシまたはローラーによる適用技術による適用)を促進する目的で、当該塗料組成物は、典型的には、25～25,000 MPa·sの範囲、例えば、150～15,000 MPa·sの範囲、特に200～4000 MPa·sの範囲の粘度を有する。

50

【0151】

塗料組成物の製造

塗料組成物は、塗料の製造の分野で普通に使用されているあらゆる適切な技術により製造されてもよい。従って、各種成分は、ミキサー、高速分散機、ボールミル、パールミル、グラインダー、三本ロール練り機を利用して混合してもよい。当該塗料組成物は、典型的には、2成分系又は3成分系として製造されて輸送され、これらの系は使用の直前に配合して十分に混合される。本発明に係る塗料は、バッグフィルター(bag filters)、パトロンフィルター(patron filters)、ワイヤーギャップフィルター(wire gap filters)、ウェッジワイヤーフィルター(wedge wire filters)、メタルエッジフィルター(metal edge filters)、EGLMターンクリーンフィルター(EGLM turnoclean filters)(例えば、クノ(Cuno)製)、DELTASTREINフィルター(DELTASTRAIN filters)(例えば、クノ製)、およびジェナグストレイナーフィルター(Jenag Strainer filters)(例えばジェナグ(Jenag)製)を使用して、または振動濾過により濾過してもよい。適切な製造方法の具体例は実施例で記載する。

10

【0152】

本発明の方法で使用されるべき塗料組成物は、典型的には、2種以上の成分、例えば、1種以上の反応性ポリシロキサンバインダーを含有する1種の予備混合物と、1種以上の架橋剤を含有する1種の予備混合物との2種の予備混合物を混合することにより、製造される。塗料組成物について言及すると、混合された塗料組成物は適用される準備ができるということも理解するべきである。さらに、塗料組成物の、乾燥重量に基づく%として示される全ての量は、適用される準備ができている混合塗料組成物の乾燥重量、すなわち、(仮に存在するのであれば)、溶剤を除く重量、に基づく%として理解されるべきである。

20

【0153】

塗膜の特定の実施態様

ひとつの好ましい実施態様においては、塗膜(好ましくはトップコート)は；
(i)全塗膜組成の、乾燥重量で60～98%、または乾燥重量で70～93%の、1種以上の反応性ポリジオルガノシロキサン(例えば、シラノール末端ポリシロキサン)、ポリ(オキシアルキレン)から選択される親水性オリゴマー/ポリマー部分で変性された1種以上の反応性ポリシロキサンおよび架橋剤；および
(ii)全塗膜組成の、乾燥重量で0.1～15%、または乾燥重量で0.5～8%の1種以上の有機殺生物剤；

30

を含有し、前記親水性オリゴマー/ポリマー部分と前記1種以上の殺生物剤との重量比が1:0.1～1:10の範囲内である。

30

【0154】

別の好ましい実施態様においては、上記した好ましい実施態様におけるバインダーは、100重量部のシラノール末端ポリジオルガノシロキサンと0.5～30重量部の加水分解性架橋剤、例えばビニルトリメトキシシランまたはビニルオキシモシラン(vinyl oxime silane)、を混合することにより、水分フリーの環境下で予備反応させて、单一成分配合物を形成している。

40

【0155】

上記実施態様においては、塗膜の残り(乾燥重量で100%まで)は、添加剤、触媒、顔料、充填材、および親水性-変性ポリシロキサンオイル(好ましくはポリ(オキシアルキレン)変性ポリシロキサンオイルから選択されたもの)から選択される1種以上の成分から構成されていることが好ましい。

【0156】

上記実施態様に係る塗膜は、添加剤、顔料および充填材を上記で規定した量で含有することが好ましい。

【0157】

塗料組成物の適用

50

本発明の塗料組成物は、典型的には、支持体表面の少なくとも一部に適用される。

【0158】

「適用」という用語は、塗料工業の分野における通常の意味で使用される。従って、「適用」は、常套の手段、例えば、ブラシ、ローラー、噴霧、浸漬等によっておこなわれる。塗料組成物を「適用」するための商業的な最も好ましい方法は噴霧法である。したがって、塗料組成物は好ましくは噴霧される。噴霧法は、当業者に既知の常套の噴霧装置を用いておこなわれる。塗料は、一般的には、乾燥膜厚が50～600μm、例えば、50～500μm(例えば、75～400μm)または20～100μmになるように適用される。

【0159】

さらに、塗料組成物は、好ましくは、ASTM D4400-99(すなわち、垂れることなく、垂直面に対して適切な膜厚で適用される塗料の能力に関する)に準じる垂れ耐性を備えており、湿潤膜厚が少なくとも70μmまで、例えば、少なくとも200μmまで、好ましくは少なくとも400μmまで、および特に少なくとも600μmまで、垂れ耐性を備えている。

【0160】

「支持体表面の少なくとも一部」という用語は、塗料組成物を当該表面のいずれの部分に適用してもよいという事実に関する。多くの用途においては、塗料組成物は、支持体(例えば、船舶)において表面(例えば、船体)が水、例えば、海水、と接触するようになる部分に少なくとも適用される。

10

20

30

30

40

【0161】

「支持体」という用語は、塗料組成物が適用される固体材料(solid material)を意味する。支持体は、典型的には、金属、例えば、鋼、鉄、アルミニウム、またはガラス纖維強化ポリエステルを含有する。最も重要な実施態様においては、支持体は金属製支持体、特に鋼製支持体である。別の実施態様においては、支持体はガラス纖維強化ポリエステル製支持体である。幾つかの実施態様においては、支持体は海洋構造物(marine structure)における少なくとも一部の最外表面である。

【0162】

「表面(surface)」という用語は、その普通の意味で使用するものであり、対象物の外部境界に関する。このような表面としては、以下の海洋構造物の表面が例示される：船舶(特に限定的ではないが、ボート、ヨット、モーターボート、モーターランチ、大洋航路船、タグボート、タンカー、コンテナ船及びその他の貨物船、潜水艦並びにあらゆる種類の海軍船等を含む)、パイプ、海岸及び沖合に設置される機械類、あらゆる種類の建造物及び対象物、例えば、桟橋、くい、橋梁の橋脚、水力用の設備と構造体、水中の油井構造体、漁網及びその他の水産の栽培設備、並びにブイ等。

【0163】

支持体の表面は、「固有の」表面(例えば、鋼表面)であってもよい。しかしながら、支持体は、典型的には、防錆塗膜および/またはタイコートで被覆され、支持体の表面はこのような塗膜により構成される。存在する場合、(防錆および/またはタイ)塗膜は、典型的には、100～600μm、例えば、150～450μm、例えば200～400μmの全乾燥膜厚で適用される。あるいは、支持体は、塗膜、例えば、摩耗した付着抑制塗膜、または類似物を有してもよい。

【0164】

1つの重要な実施態様において、支持体は、防錆塗膜、例えば、防錆用エポキシ系塗膜(例えば、硬化したエポキシ系塗膜等)またはショッププライマー(shop-primer)、例えば、亜鉛含有量の高いショッププライマー、によって被覆された金属製支持体(例えば、鋼製支持体)である。別の関連する実施態様において、支持体は、エポキシプライマー塗膜で被覆されたガラス纖維強化ポリエステル製支持体である。

【0165】

「付着物剥離」(および「付着抑制」)という表現は、あらゆる種類の生物付着表面(

50

すなわち、有機体が定着する表面)、特に、水性の環境または水性液体に曝される表面(例えば、タンク内部、パイプ内部など)に関連することが理解されるべきである。しかしながら、本発明において規定される塗膜は、特に、海洋生物の付着、すなわち、表面を海洋環境、特に海水に曝すことに関連して生じる生物付着を妨げることまたは低減することに関連すると考えられる。

【0166】

海洋構造物

本発明は、海洋構造物であって、その外面の少なくとも一部に、本明細書中、先に規定した塗料組成物から製造された最外の付着抑制塗膜を有する海洋構造物も提供する。特に、当該最外塗膜を有する外面の少なくとも一部は前記構造物の水中に沈んでいる部分である。

10

【0167】

塗料組成物、支持体表面上への塗膜の形成方法および塗膜の特性は先に記載した説明に従う。

【0168】

一実施態様において、海洋構造物の付着抑制塗膜系は、防錆層、タイコートおよび本明細書中で記載した付着抑制塗膜を含有してもよい。

20

【0169】

別の実施態様において、付着抑制塗料組成物は、使用される付着抑制塗膜系の最上面、例えば、使用されるポリシロキサンを基材とした付着抑制塗膜の最上部に適用される。

【0170】

上記した海洋構造物の特定の一実施態様においては、防錆層は100～600μm、例えば、150～450μm、例えば、200～400μm、の全乾燥膜厚を有し、タイコートは50～500μm、例えば、50～400μm、例えば、75～350μmまたは75～300μmまたは75～250μm、の全乾燥膜厚を有し、付着抑制塗膜は20～500μm、例えば、20～400μm、例えば、50～300μm、の全乾燥膜厚を有する。

【0171】

海洋構造物の更なる実施態様において、当該構造物における少なくとも一部の最外表面が以下の層を含む塗膜系で被覆されている；

30

1～4層、例えば2～4層の適用により形成された、エポキシを基材とした塗膜からなる全乾燥膜厚150～400μmの防錆層；

1～2層の適用により形成された、全乾燥膜厚20～400μmのタイコート；および
1～2層の適用により形成された、全乾燥膜厚20～400μmの付着抑制塗膜。

【0172】

上記した海洋構造物の別の実施態様において、付着抑制塗膜は、タイコートを使用することなしに、防錆層に直接的に適用される。

【0173】

ポリシロキサンを基材とした塗料組成物の防汚性を改善するための使用

本発明はさらに、親水性オリゴマー/ポリマー部分で変性された1種以上のポリシロキサン成分と、1種以上の殺生物剤との組み合わせの使用であって、前記親水性オリゴマー/ポリマー部分と前記1種以上の殺生物剤との重量比が1：0.02～1：20の範囲内である、ポリシロキサンを基材とした塗料組成物の防汚性を改善するための使用に関する。当該組み合わせは特に、粘質物および藻類に対する防汚性の改善に適している。

40

【0174】

親水性オリゴマー/ポリマー部分で変性されたポリシロキサンの種類、殺生物剤、および適切なポリシロキサンを基材としたバインダー系の種類は先に規定したものであること、各種成分の量および相対的な比率は先に規定した通りであることを理解するべきである。

【0175】

50

一般的備考

本願の明細書および特許請求の範囲においては、単にポリシロキサン等と言及することがあるが、本願で規定される塗料組成物は、当該個々の成分を1種、2種またはそれよりも多種で含有してもよいことを理解するべきである。このような実施態様においては、それぞれの成分の全量は、個々の成分について先に規定した量に相当するようにならるべきである。

【0176】

「化合物（複数）」、「ポリシロキサン（複数）」、「剤（複数）」等の表現において「（複数）」とは、個々の成分が1種、2種またはそれよりも多種存在していてもよいことを意味する。

10

【0177】

他方において、「1種」という表現が使用されている場合には、当該各成分は1種のみで存在する。

【実施例】

【0178】

材料

R F - 5000 は日本のシンエツ社製のシラノール末端ポリジメチルシロキサンである。

キシレンは地元の供給業者由来のものである。

トルエンは地元の供給業者由来のものである。

20

バイフェロックス (Bayferrox) 130M は独国のランクセス (Lanxess) 社製の酸化鉄である。

アエロジル (Aerosil) R 8200 は独国のエボニック・インダストリーズ (Evonik Industries) 社製のヘキサメチルジシラザン処理ヒュームドシリカ (Hexamethyldisilazane treated fumed silica) である。

D C 550 は米国のダウ・コーニング社製の非反応性メチルフェニルポリシロキサンである。

D C 190 は米国のダウ・コーニング社製の非反応性ポリエーテル変性ポリシロキサンである。

銅オマジン (Copper Omadine) はアイルランドのアーク・ケミカルズ社製の銅ピリチオン (Copper Pyrithione) である。

シー・ナイン (SEA-NINE) (登録商標) C R 2 マリン防汚剤は米国のダウ・マイクロバイアル・コントロール社製の封入 D C O I T (encapsulated DCOIT) である。

シー・ナイン (登録商標) 211N は中国のダウ・マイクロバイアル・コントロール社製の D C O I T である。

シリカット (Silikat) T E S 40 W N は独国のワッカー・ケミー (Wacker Chemie) 社製のエチルシリケートである。

ネオスタン (Neostann) U - 12 は日本のニットウ・カセイ社製のジブチル錫ジラウレートである。

アセチルアセトン (Acetylacetone) は独国のワッcker・ケミー社製の 2, 4 - ペンタンジオンである。

ダイナシラン V T M O は独国のエボニック・インダストリーズ社製のビニルトリメトキシシランである。

白金 - ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体キシレン溶液は白金濃度 2.1 ~ 2.4 % である (C A S No. 68478 - 92 - 2)。

ポリジメチルシロキサン水素化末端は $M W_n = 1100$ 、当量 = 550 g / eq のものである。

メチルヒドロシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー水素化末端は $M W_n = 2300$ 、当量 = 200 g / eq のものである。

ポリエチレングリコールジアリルエーテルは $M W_n = 300 \text{ g / mol}$ 、当量 = 150

50

g / eq のものである。

ポリエチレングリコールモノアリルエーテル(ヒドロキシル末端)は MW_n = 350 g / mol、当量 = 350 g / eq のものである。

ポリエチレングリコールモノアリルエーテル(ヒドロキシル末端)は MW_n = 500 g / mol、当量 = 500 g / eq のものである。

【0179】

粘度

特許請求の範囲を含む本願において粘度は ISO 2555 : 1989 に従い 25 で測定する。

【0180】

モデル塗料の製造方法

ペンダント型親水性変性ポリシロキサン (HMP1) :

三ツ口フラスコ中、還流管および乾燥窒素ガス連続流を用いて反応雰囲気を水分フリーに維持して、無水トルエン 50.0 g に溶解された(ポリジメチルシロキサン - メチルヒドロシロキサン水素化末端) 25.0 g を、白金 - ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液 0.013 g と混合することにより、ペンダント型硬化性ポリ(エチレングリコール)変性ポリシロキサンを製造する。反応フラスコ中、電磁攪拌機を用いて、合成の間、溶液を攪拌し続ける。溶液を 80 に加熱する。この溶液に(ビニルトリメトキシシラン) 11.0 g を滴下し、80 で 1 時間反応させる。反応完了後、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル 54.5 g を滴下し、80 で 4 時間反応させる。その後、減圧下、回転エバポレータを用いて、溶媒含量が 10 % に達するまで、溶媒を部分的に除去し、最終生成物 HMP1 を得た。HMP1 中の PEG 变性 PDMS バインダーの含量は 90 % w / w である。HMP1 バインダー中の PEG の量は乾燥重量に基づく計算値で 60.2 % w / w である。

【0181】

線状親水性変性ポリシロキサン (HMP2) :

三ツ口フラスコ中、還流管および乾燥窒素ガス連続流を用いて反応雰囲気を水分フリーに維持して、無水トルエン 50.0 g に溶解された(ポリエチレングリコールジアリルエーテル) 5.00 g を、白金 - ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液 0.013 g と混合することにより、線状硬化性ポリ(エチレングリコール)変性ポリシロキサンを製造する。反応フラスコ中、電磁攪拌機を用いて、合成の間、溶液を攪拌し続ける。溶液を 65 に加熱する。この溶液にポリジメチルシロキサン(水素化末端) 65.0 g を滴下し、80 で 1 時間反応させる。反応完了後、ビニルトリメトキシシラン 35.0 g を 80 で滴下し、80 で 1 時間反応させる。その後、減圧下、回転エバポレータを用いて、溶媒含量が 10 % に達するまで、溶媒を部分的に除去し、最終生成物 HMP2 を得た。HMP2 中の PEG 变性 PDMS バインダーの含量は 90 % w / w である。HMP2 バインダー中の PEG の量は乾燥重量に基づく計算値で 4.8 % w / w である。

【0182】

ペンダント型親水性変性ポリシロキサン (HMP3) :

無水トルエン 50.0 g に溶解されたポリジメチルシロキサン - メチルヒドロシロキサン水素化末端 25.0 g を、キシレン溶液中の白金 - ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体 0.14 g と混合することにより、ペンダント型硬化性ポリ(エチレングリコール)変性ポリシロキサンを製造する。溶液を 80 に加熱する。この溶液にビニルトリメトキシシラン 4.0 g を滴下し、80 で 1 / 2 時間反応させる。反応完了後、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル [A350] 68.5 g を滴下し、80 で 3 時間反応させる。HMP3 中の PEG 变性 PDMS バインダーの含量は 66.1 % w / w である。HMP3 バインダー中の PEG の量は乾燥重量に基づく計算値で 70.3 % w / w である。

【0183】

線状親水性変性ポリシロキサン (HMP4) :

無水トルエン 75.0 g に溶解された水素化末端ポリジメチルシロキサン 100.0 g

10

20

30

40

50

を、キシレン溶液中の白金 - ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体 0.17 g と混合することにより、線状硬化性ポリ(エチレングリコール)変性ポリシロキサンを製造する。溶液を攪拌下、80℃に加熱する。この溶液にポリエチレングリコールジアリルエーテル[A A 300] 1.7 g を滴下し、80℃で2時間反応させる。反応完了後、ビニルトリメトキシシラン 5.4 g を 80℃で滴下し、80℃で1時間反応させる。HMP4 中のPEG 变性PDMS バインダーの含量は 58.8% w/w である。HMP4 バインダー中のPEG の量は乾燥重量に基づく計算値で 1.6% w/w である。

【0184】

ペンダント型親水性变性ポリシロキサン(HMP5) :

無水トルエン 50.0 g に溶解されたポリジメチルシロキサン - メチルヒドロシロキサン水素化末端 25.0 g を、キシレン溶液中の白金 - ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体 0.14 g と混合することにより、ペンダント型硬化性ポリ(エチレングリコール)変性ポリシロキサンを製造する。溶液を 80℃に加熱する。この溶液にビニルトリメトキシシラン 4.0 g を滴下し、80℃で 1/2 時間反応させる。反応完了後、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル[A 500] 90.0 g を滴下し、80℃で 3 時間反応させる。HMP5 中のPEG 变性PDMS バインダーの含量は 70.4% w/w である。HMP5 バインダー中のPEG の量は乾燥重量に基づく計算値で 75.6% w/w である。

【0185】

組成物A～Z :

(i) 部 シラノール末端ポリジメチルシロキサン、キシレン、シリカ、ポリアミドワックス、赤色酸化鉄、(殺生物剤)を、羽根車ディスク(impeller disk)(直径 70 mm)を備えたディアフ溶解装置(Diaf dissolver)で、1 L 缶中、2000 rpm にて 15 分間混合する。

(ii) 部 エチルシリケート、(キシレン)、触媒、2,4-ペンタンジオン、(非反応性親水性变性ポリシロキサンオイル)、(フェニルメチルポリシロキサン)を、羽根車ディスク(直径 70 mm)を備えたディアフ溶解装置で、1 L 缶中、500 rpm にて 2 分間混合する。

(iii) 部(反応性親水性变性ポリシロキサン) 容器を乾燥室素の下で密閉し、水分を回避する。

適用前、(i) 部、(ii) 部および(iii) 部を混合し、均質混合液とする。

【0186】

試験方法

ブリスター・ボックス試験(Blister Box Test)

ブリスター・ボックス試験方法を用いて、親水性オリゴマー / ポリマー部分により变性されたポリシロキサンの、該ポリシロキサンを添加するPDMS 塗膜の安定性への影響を測定する。

パネルの製造

スチールパネル(150 × 75 × 15 mm)にエアレス噴霧で適用して 100 μm(乾燥膜厚、DFT)の市販のエポキシプライマー(ヘンパドゥール・クワトロ(HEMPADUR Quattro) 17634)を被覆する。室温で 12 ~ 48 時間乾燥させた後、シリコーンタイコート(ヘンパシル・ネクサス(HEMPASIL Nexus) 27302)を 300 μm クリアランスのドクターブレードにより適用する。16 ~ 30 時間乾燥させた後、トップコート塗料組成物を 400 μm クリアランスのドクターブレードにより適用する。パネルを、ブリスター・ボックス中で試験前に 24 時間乾燥させる。

試験

塗膜系を有するパネル表面を、水平面に対して 15° / 60° の角度で 40° の飽和水蒸気に暴露する。パネルの反対側を室温に暴露する。暴露の間およびその完了後、選択された検査の間隔で、タイコート / トップコート間の接着性およびトップコートの全体的な状態について評価する。

タイコートとトップコートとの接着性は以下の格付けに基づいて評価する;

10

20

30

40

50

接着性	格付け評価
不合格 / 劣悪	接着力なし / 劣悪な接着力
良好	許容可能な接着力
パネルを 2 ヶ月間暴露し、典型的には毎週、調査する。	

【0187】

いかだ試験

パネルの製造

塗膜の接着を促進するために一方の側にサンドブラスト処理したアクリル系パネル ($150 \times 200 \text{ mm}$) にエア噴霧で適用して $100 \mu\text{m}$ (DFT) の市販のエポキシ (ヘンペル・ライト・プライマー (HEMPPEL Light Primer) 45551) を被覆する。¹⁰ 室温で 6 ~ 24 時間乾燥させた後、タイコートを $300 \mu\text{m}$ クリアランスのドクターブレードにより適用する。16 ~ 30 時間乾燥させた後、トップコート塗料組成物を $400 \mu\text{m}$ クリアランスのドクターブレードにより適用する。パネルを、いかだで浸漬させる前に少なくとも 72 時間乾燥させる。

試験

パネルを 2 ヶ所の異なる場所で試験する；スペインおよびシンガポール。

スペインでの試験

スペインの北東にあるビラノバで行う。この試験地でパネルを、塩度が 1000 部あたり 37 ~ 38 部および平均温度が 17 ~ 18 の海水へ浸漬する。

シンガポールでの試験

この試験地でパネルを、塩度が 1000 部あたり 29 ~ 31 部および温度が 29 ~ 31 の海水へ浸漬する。パネルを 4 ~ 12 週間ずっと調査し、以下の規準に従って評価する：

【0188】

【表 1】

程度	説明
優	ぬるぬるになっただけ
良	海藻 + 動物 < 10 %
普通	10 % < 海藻 + 動物 < 25 %
劣悪	海藻 + 動物 > 25 %

【0189】

実施例

以下のモデル塗料を製造し、防汚性能について試験した。モデル塗料の表における全ての入力値は特記しない限り重量に基づいている。最終的なポリシロキサン母材の計算においては、全ての加水分解性基は完全に加水分解して、ポリシロキサンバインダーとの縮合反応により母材へ反応しているものと仮定している。このため、エチルシリケートは最終的なポリシロキサン母材の計算によると当該重量の 41 % を提供し、ビニルトリメトキシランは同様に当該重量の 54 % を提供する。バインダー母材のポリシロキサン含量を計算するとき、当該成分は計算において出発原料として含ませたが、上記したエチルシリケートおよびビニルトリメトキシランの補正を行った。

【0190】

10

20

30

40

【表2】

モデル塗料	トップコート組成物A	トップコート組成物B
(i)部		
シラノール末端ポリジメチルシリコサン	59.1	27.1
キシレン	17.4	17.4
チキソトローブ剤	2.2	2.2
顔料	4.1	4.1
殺生物剤:		
銅ピリチオン	4.8	4.8
DCOIT		
封入 DCOIT		
(i)部全量	87.6	55.6
(ii)部		
エチルシリケート	2.3	2.3
キシレン	3.6	3.6
ジブチル錫ジラウレート	0.4	0.4
2,4-ペンタンジオン	1.1	1.1
(ii)部全量	7.4	7.4
(iii)部		
ペンダント型親水性変性ポリシリコン(HMP 1)	5	
線状親水性変性ポリシリコン(HMP 2)		37
(iii)部全量	5	37
(i)部, (ii)部, (iii)部全量	100	100
親水性オリゴマー／ポリマー	2.71	1.59
親水性オリゴマー／ポリマー：殺生物剤(1:x)	1.77	3.03
バインダー相のHMPバインダー%	6.8	53
バインダー母材のポリシリコン含量(重量%)	95.8	97.2
スペインにおけるいかだ試験での性能(8週間)	良	良
接着性	良	良

10

20

30

40

【0191】

コメント：実施例A、Bは、親水性ポリマーが塗料母材中に組み込まれたときの殺生物剤含有塗料組成物の性能を示す。

【0192】

【表3】

モデル塗料	トップコート組成物 C	トップコート組成物 D	トップコート組成物 E (参考)
(i)部			
シラノール末端ポリジメチルシリコサン	57.1	25.1	64.1
キシレン	17.4	17.4	17.4
チキソトローブ剤	2.2	2.2	2.2
顔料	4.1	4.1	4.1
殺生物剤:			
銅ピリチオン	4.8	4.8	4.8
(i)部全量	85.6	53.6	92.6
(ii)部			
エチルシリケート	2.3	2.3	2.3
非反応性親水性変性ポリシリコサン	2	2	
キシレン	3.6	3.6	3.6
ジブチル錫ジラウレート	0.4	0.4	0.4
2,4-ペンタンジオノン	1.1	1.1	1.1
(ii)部全量	9.4	9.4	7.4
(iii)部			
ペンドント型親水性変性ポリシリコサン (HMP 1)	5		
線状親水性変性ポリシリコサン (HMP 2)		37	
(iii)部全量	5	37	0
(i)部, (ii)部, (iii)部全量	100	100	100
親水性オリゴマー／ポリマー	2.71	1.59	0
親水性オリゴマー／ポリマー：殺生物剤 (1:x)	1.77	3.03	-
バインダー相の HMP バインダー %	7.0	55	0
バインダー母材のポリシリコサン含量 (重量%)	95.7	97.1	100
シンガポールにおけるいかだ試験での性能 (8週間)	優	優	普通
接着性	良	良	良

【0193】

コメント：実施例 C、D は、親水性オリゴマー／ポリマー部分をバインダーに反応させた組成物における親水性変性ポリシリコサンオイルの添加の影響を示す。参考実施例 E は、親水性部分をバインダーに反応させていない殺生物剤含有塗料配合物を示す。

【0194】

以下の実施例においては、塗料組成は硬化膜の乾燥重量に換算して提供する。

10

20

30

40

【表4】

モデル塗料	トップコート組成物 F	トップコート組成物 G(参考)
(i)部		
シラノール末端ポリジメチルシロキサン	63.0	63.0
チキソトローブ剤	2.9	2.9
顔料	5.4	11.6
殺生物剤:		
銅ビリチオン	6.2	0.0
(i)部全量	77.5	77.5
(ii)部		
エチルシリケート	0.9	0.9
非反応性親水性変性ポリシロキサン	0.0	0.0
ジブチル錫ジラウレート	0.5	0.5
(ii)部全量	1.4	1.4
(iii)部		
ペンダント型親水性変性ポリシロキサン(HMP3)	21.0	21.0
(iii)部全量	21.0	21.0
(i)部, (ii)部, (iii)部全量	99.9	99.9
親水性オリゴマー／ポリマー	14.8	14.8
親水性オリゴマー／ポリマー：殺生物剤(1:x)	0.42	0
バインダー相のHMPバインダー %	25	25
バインダー母材のポリシロキサン含量(重量%)	82.4	82.4
スペインにおけるいかだ試験での性能(7週間)	優	良

10

20

30

【0195】

コメント：実施例Fおよび参考実施例Gは、親水性変性ポリシロキサンを基材とした付着物剥離性塗料に殺生物剤を添加したときの性能の改善を示す。

【0196】

【表5】

モデル塗料	トップコート組成物 H (参考)	トップコート組成物 I	トップコート組成物 F	トップコート組成物 J	トップコート組成物 K (参考)
(i) 部					
シラノール末端ポリジメチルシロキサン	83.7	75.5	63.0	42.1	83.7
チキソトローブ剤	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
顔料	5.4	5.4	5.4	5.4	11.6
殺生物剤:					
銅ピリチオン	6.2	6.2	6.2	6.2	
(i) 部全量	98.2	90.0	77.5	56.5	98.2
(ii) 部					
エチルシリケート	1.2	1.1	0.9	0.6	1.2
非反応性親水性変性ポリシロキサン	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ジブチル錫ジラウレート	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(ii) 部全量	1.7	1.6	1.4	1.2	1.7
(iii) 部					
ペンドント型親水性変性ポリシロキサン(HMP3)		8.4	21.0	42.1	
(iii) 部全量		8.4	21.0	42.1	
(i) 部, (ii) 部, (iii) 部全量	99.9	100.1	99.9	99.8	99.9
親水性オリゴマー／ポリマー	0	5.9	14.8	29.6	
親水性オリゴマー／ポリマー：殺生物剤(1:x)	-	1.1	0.42	0.21	
バインダー相のHMP バインダー %	0	10	25	50	0
バインダー母材のポリシロキサン含量(重量%)	100	93.0	82.4	64.6	100
シンガポールにおけるいかだ試験での性能(8週間)	劣悪	優	優	優	劣悪

10

20

30

【0197】

実施例I、FおよびJは、親水性部分を含まないポリシロキサンバインダー中の殺生物剤(参考実施例H)および親水性部分を含まない殺生物剤フリーのポリシロキサン(参考実施例K)と比較して、殺生物剤による親水性変性バインダーの改善された性能を示す。

【0198】

40

【表6】

モデル塗料	トップコート組成物 L	トップコート組成物 M	トップコート組成物 N	トップコート組成物 O	トップコート組成物 H (参考)
(i) 部					
シラノール末端ポリジメチルシロキサン	63.0	75.5	74.5	76.5	83.7
チキソトロープ剤	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
顔料	5.4	5.4	11.5	11.8	5.4
殺生物剤:					
銅ピリチオン	6.2	6.2	4.0	1.5	6.2
(i) 部全量	77.5	90.0	92.9	92.7	98.2
(ii) 部					
エチルシリケート	0.9	1.1	1.1	1.1	1.2
非反応性親水性変性ポリシロキサン	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ジブチル錫ジラウレート	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(ii) 部全量	1.4	1.6	1.6	1.6	1.7
(iii) 部					
ペンダント型親水性変性ポリシロキサン (HMP5)	21.0	8.4	5.5	5.6	
(iii) 部全量	21.0	8.4	5.5	5.6	-
(i) 部, (ii) 部, (iii) 部全量	99.9	100.0	100.0	99.9	99.9
親水性オリゴマー／ポリマー	15.9	6.4	4.2	4.2	0
親水性オリゴマー／ポリマー : 殺生物剤 (1:x)	0.39	0.98	0.96	0.35	-
バインダー相の HMP バインダー %	25.0	10.0	6.8	6.8	0
バインダー母材のポリシロキサン含量 (重量%)	81.1	92.5	94.8	94.9	100
シンガポールにおけるいかだ試験での性能 (8 週間)	優	優	良	普通	劣悪

10

20

30

【0199】

コメント：組成物 L ~ O は親水性変性ポリシロキサンバインダーの性能を示すさらなる実施例である。また実施例 L ~ O においては、殺生物剤と親水性オリゴマー／ポリマーとの様々な比率が示されており、組成物 H として示される殺生物剤フリーの参考実施例よりも改善された性能がもたらされている。

【0200】

【表7】

モデル塗料	トップコート組成物 H (参考)	トップコート組成物 P	トップコート組成物 Q	トップコート組成物 R	トップコート組成物 K (参考)
(i) 部					
シラノール末端ポリジメチルシロキサン	83.7	71.6	71.6	75.5	83.7
チキソトローブ剤	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
顔料	5.4	5.4	5.4	5.4	11.6
殺生物剤:					
銅ピリチオン	6.2	6.2	6.2		
DCOIT				6.2	
(ii) 部全量	98.2	86.1	86.1	90.0	98.2
(iii) 部					
エチルシリケート	1.2	1.1	1.1	1.1	1.2
非反応性親水性変性ポリシロキサン	0.0	0.0	3.9	0.0	
非反応性フェニル変性ポリシロキサン	0.0	3.9	0.0	0.0	
ジブチル錫ジラウレート	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(iv) 部全量	1.7	5.5	5.5	1.6	1.7
(v) 部					
ペンダント型親水性変性ポリシロキサン (HMP3)		8.4	8.4	8.4	
(vi) 部全量		8.4	8.4	8.4	
(i) 部, (ii) 部, (iii) 部全量	99.9	100.0	100.0	100.0	99.9
親水性オリゴマー／ポリマー	0	5.9	5.9	5.9	
親水性オリゴマー／ポリマー : 殺生物剤 (1:x)		1.05	1.05	1.05	
バインダー相の HMP バインダー %	0	10.4	10.4	9.88	0
バインダー母材のポリシロキサン含量 (重量%)	100	92.7	92.7	93.0	100
シンガポールにおけるいかだ試験での性能 (8週間)	劣悪	優	優	普通	劣悪

【0201】

コメント：実施例 R は、親水性変性ポリシロキサンバインダー母材中における異なる殺生物剤による効果を示す。実施例 P および Q は、殺生物剤含有親水性変性ポリシロキサンバインダー中における非反応性ポリシロキサンオイルの添加の効果を示す。

【0202】

10

20

30

【表8】

モデル塗料	トップコート組成物 H (参考)	トップコート組成物 S	トップコート組成物 T	トップコート組成物 U	トップコート組成物 V
(i)部					
シラノール末端ポリジメチルシロキサン	83.7	42.1	63	41.8	42.5
チキソトローブ剤	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
顔料	5.4	5.4	5.4	11.6	11.8
殺生物剤:					
銅ピリチオン	6.2	6.2	6.2	4	1.5
(ii)部全量	98.2	56.6	77.5	60.3	58.7
(iii)部					
エチルシリケート	1.2	0.6	0.9	1.1	1.1
非反応性親水性変性ポリシロキサン	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ジブチル錫ジラウレート	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(ii)部全量	1.7	1.1	1.4	1.6	1.6
(iv)部					
線状親水性変性ポリシロキサン(HMP4)		42.1	21.0	38.1	39.6
(iv)部全量		42.1	21.0	38.1	39.6
(i)部, (ii)部, (iv)部全量	99.9	99.9	99.9	100.0	100.0
親水性オリゴマー／ポリマー	0	0.67	0.33	0.60	0.63
親水性オリゴマー／ポリマー：殺生物剤(1:x)	-	9.28	18.6	6.61	2.39
バインダー相のHMPバインダー %	0	50.0	25.0	47.0	47.6
バインダー母材のポリシロキサン含量(重量%)	100	99.2	99.6	99.2	99.2
シンガポールにおけるいかだ試験での性能(6週間)	劣悪	良	普通	普通	普通

10

20

30

【0203】

【表9】

モデル塗料	トップコート組成物 X (参考)	トップコート組成物 Y (参考)	トップコート組成物 Z (参考)
(i)部			
シラノール末端ポリジメチルシロキサン	83.7	42.1	63.1
チキソトローブ剤	2.9	2.9	2.9
顔料	11.6	11.6	11.6
殺生物剤:			
銅ピリチオン			
(i)部全量	98.2	56.7	77.6
(ii)部			
エチルシリケート	1.2	0.6	0.9
非反応性親水性変性ポリシロキサン	0.0	0.0	0.0
ジブチル錫ジラウレート	0.5	0.5	0.5
(ii)部全量	1.7	1.1	1.4
(iii)部			
線状親水性変性ポリシロキサン (HMP4)		42.1	21.0
(iii)部全量		42.1	21.0
(i)部, (ii)部, (iii)部全量	99.9	100.0	100.0
親水性オリゴマー／ポリマー	0	0.67	0.33
親水性オリゴマー／ポリマー : 殺生物剤 (1:x)	-	-	-
バインダー相の HMP バインダー %	0	50.0	25.0
バインダー母材のポリシロキサン含量(重量%)	100	99.2	99.6
シンガポールにおけるいかだ試験での性能(8週間)	劣悪	劣悪	劣悪

10

20

30

【0204】

コメント：実施例 S、T、U および V は、ABA型親水性変性ポリシロキサンバインダーへの殺生物剤の添加による性能の改善を示す。参考実施例 H および X はそれぞれ、殺生物剤を含むおよび含まない未変性ポリシロキサンバインダー組成物である。参考実施例 Y および Z は、殺生物剤を含まない線状親水性変性ポリシロキサンの性能を示す。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/DK2012/050228
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09D 5/16 (2006.01), C09D 5/00 (2006.01), C09D 183/04 (2006.01), C09D 183/10 (2006.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC/ECLA: C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched DK, SE, FI, NO: Classes as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI, EPODOC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2008/132195 A1 (AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.), 06/11/2008, see examples and claims.	1-16
Y	US 6291549 B1 (MECHTEL et al.), 18/09/2001, see examples and claims.	1-16
A	US 2008/0116493 A1 (XIAO et al.), 10/07/2008.	1-16
A	WO 01/94487 A2 (MICROPHASE COATINGS, INC.), 13/12/2001.	1-16
A	WO 93/13179 A1 (COURTAULDS COATINGS), 08/07/1993.	1-16
A	WO 2011/076856 A1 (HEMPPEL A/S), 30/06/2011, see the whole document.	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
19/09/2012	21/09/2012	
Name and mailing address of the ISA Nordic Patent Institute Helgeshøj Allé 81 DK - 2630 Taastrup, Denmark. Facsimile No. + 45 43 50 80 08	Authorized officer Frank Gross Bergenholz Telephone No. +45 43 50 81 66	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.	
PCT/DK2012/050228	

Patent document cited in search report / Publication date	Patent family member(s) / Publication date
WO2008132195 A1 20081106 DW20-08-78	TW200904919 A 20090201 DW20-09-68 AU2008244254 A1 20081106 DW20-09-78 CA2685744 A1 20081106 DW20-10-09 EP2150591 A1 20100210 DW20-10-11 MXPA09011840 A 20091130 DW20-10-14 KR20100017496 A 20100216 DW20-10-15 CN101679786 A 20100324 DW20-10-24 JP2010525131 A 20100722 DW20-10-48 US2010183886 A1 20100722 DW20-10-48 INDELNP200907018E E 20100618 DW20-10-54 EP2150591 B1 20101124 DW20-10-77 VN22511 A 20100426 DW20-10-80 DE602008003685E E 20110105 DW20-11-04 MX286561 B 20110513 DW20-11-49 ZA200908456 A 20110525 DW20-11-57 RU2439110 C2 20120110 DW20-12-07 RU2009144272 A 20110610 DW20-12-13 NZ580733 A 20110331 DW20-12-33
US6291549 B1 20010918 DW20-01-57	DE19644225 A1 19980430 DW19-98-23 WC9817732 A1 19980430 DW19-98-23 AU4947097 A 19980515 DW19-98-38 NO991877 A 19990420 DW19-99-30 EP0934367 A1 19990811 DW19-99-36 CN1234059 A 19991103 DW20-00-11 BR9712996 A 20000418 DW20-00-32 AU729165B B 20010125 DW20-01-11 JP2001502732 A 20010227 DW20-01-15 KR20000049020 A 20000725 DW20-01-16
US2008116493 A1 20080522 DW20-08-42	CN101183684 A 20080521 DW20-08-52 US7446007 B2 20081104 DW20-08-75 CN100555665C C 20091028 DW20-10-01
WO0194487 A2 20011213 DW20-02-23	US2002010228 A1 20020124 DW20-02-23 US200201385 A1 20020131 DW20-02-23 US6313193 B1 20011106 DW20-02-23 AU6524001 A 20011217 DW20-02-25 US6476095 B2 20021105 DW20-02-76 EPI313814 A2 20030528 DW20-03-36 US6559201 B2 20030506 DW20-03-38 AU2001265240 A8 20051013 DW20-06-11 WO0194487 A3 20030320 DW20-12-07
WO9313179 A1 19930708 DW19-93-28	AU3168193 A 19930728 DW19-93-47 NO942305 A 19940617 DW19-94-32 EP0617725 A1 19941005 DW19-94-38 GB2277093 A 19941019 DW19-94-39 JPH07506599 A 19950720 DW19-95-37 GB2277093 B 19960619 DW19-96-28 NZ246197 A 19960625 DW19-96-31 AU670053B B 19960704 DW19-96-34 US5663215 A 19970902 DW19-97-41 EP0617725 B1 20010905 DW20-01-52 NO311092B B1 20011008 DW20-01-63 DE69232047E E 20011011 DW20-01-68 ES2161712T T3 20011216 DW20-02-06 CA2126233 C 20070327 DW20-07-24
WO2011076856 A1 20110630 DW20-11-45	

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 5/14 (2006.01)	C 0 9 D 5/14	
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00	1 0 1
B 3 2 B 27/18 (2006.01)	B 3 2 B 27/18	Z

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,I,D,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA

(72) 発明者 ア纳斯・プロム
デンマーク、デーコー - 3060エスパゲーア、ヴェスター・ボムヴァイ 15番

(72) 発明者 ディエゴ・メセガール・イエブラ
デンマーク、デーコー - 2100ケベンハウン・エ、ヴォーディングボアウギャーゼ 6 セー番、ス
チューエン 1

F ターム(参考) 4F100 AB00B AB03B AJ03A AK21A AK25A AK52A AK56A AL01A AT00B CA30A
GB04 GB07 JB05A JB12A JC00A JL06 JL14
4J038 BA012 CE022 CF022 CG032 CG172 CJ142 CJ152 DA102 DD022 DF012
DJ002 DL131 NA05 NA09 NA11 NA20 NA27 PA20 PB07