(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7309857号
(P7309857)

(45)発行日　令和5年7月18日(2023.7.18)

(24)登録日　令和5年7月7日(2023.7.7)

(51)国際特許分類

A01N 37/42 (2006.01)	A01N	37/42		
A01N 25/10 (2006.01)	A01N	25/10		
A01N 37/44 (2006.01)	A01N	37/44		
A01N 59/16 (2006.01)	A01N	59/16	Z	
A01N 59/20 (2006.01)	A01N	59/20	Z	

FI

請求項の数　13　（全25頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2021-512436(P2021-512436)
(86)(22)出願日　令和2年12月4日(2020.12.4)
(65)公表番号　特表2022-534331(P2022-534331A)
(43)公表日　令和4年7月29日(2022.7.29)
(86)国際出願番号　PCT/US2020/063193
(87)国際公開番号　WO2021/113564
(87)国際公開日　令和3年6月10日(2021.6.10)
審査請求日　令和3年8月13日(2021.8.13)
(31)優先権主張番号　19214311.3
(32)優先日　令和1年12月6日(2019.12.6)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

(73)特許権者　520346882
アークサーダ・アー・ゲー
スイス国、３９３０・フィスプ、ロンザシュトラーセ・２
(74)代理人　110001173
弁理士法人川口國際特許事務所
(72)発明者　中江 隆
千葉県松戸市新松戸３－２６１－１
(72)発明者　カポック，ポール
アメリカ合衆国、ジョージア、３００４１・カミング、ウィンダミア・クロッシング・１０２５
(72)発明者　岩▲瀬▼ 吉幸
栃木県那須塩原市西富山６８－２７
(72)発明者　シュレーア，ヨーゼフ

最終頁に続く

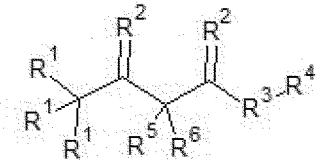
(54)【発明の名称】　防汚保護のための組成物

(57)【特許請求の範囲】

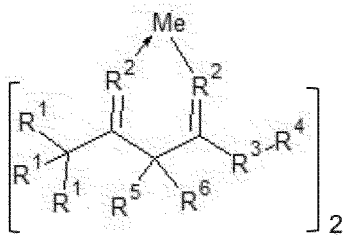
【請求項１】

式ＩＡ及び／又はＩＢ

【化１】



IA



IB

［式中、
Ｍｅが、Ｃｕ又はＺｎを表し、
Ｒ１がそれぞれＦであるか、又は、３つのＲ１のうち２つがＦ、１つがＨであり、
Ｒ２がそれぞれ、ＮＨ及びＯから独立して選択され、
Ｒ３が、Ｎ（Ｒ４）及びＯであり、
Ｒ４が、Ｈ、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、C_8アルキル、C_9アルキル、C_{10}アルキル、C_{11}アルキル、C_{12}アルキル及びベンジルであり、
Ｒ５及びＲ６がそれぞれ、Ｈ、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル及びベンジルから独立して選択され、又は
Ｒ５及びＲ６が一緒になって、＝ＣＨ（ＯＣＨ$_3$）；＝ＣＨ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）；＝ＣＨ（ＯｎＣ$_3$Ｈ$_7$）；＝ＣＨ（ＯｉＣ$_3$Ｈ$_7$）；＝ＣＨ（ＯｎＣ$_4$Ｈ$_9$）；＝ＣＨ（ＯｉＣ$_4$Ｈ$_9$）；＝ＣＨ（ＯｔｅｒｔＣ$_4$Ｈ$_9$）、＝ＣＨ（ＮＨＣＨ$_3$）；＝ＣＨ（ＮＨＣ$_2$Ｈ$_5$）；＝ＣＨ（ＮＨｎＣ$_3$Ｈ$_7$）；＝ＣＨ（ＮＨｉＣ$_3$Ｈ$_7$）；＝ＣＨ（ＮＨｎＣ$_4$Ｈ$_9$）；＝ＣＨ（ＮＨｉＣ$_4$Ｈ$_9$）；＝ＣＨ（ＮＨｔｅｒｔＣ$_4$Ｈ$_9$）基を形成する。］
の化合物を含む防汚組成物。
【請求項２】
Ｒ１がそれぞれＦである、請求項１に記載の防汚組成物。
【請求項３】
２－ピリジンチオール－１－オキシド銅（銅ピリチオン、ＣｕＰＴ）、２－ピリジンチオール－１－オキシド亜鉛（亜鉛ピリチオン、ＺｎＰＴ）、４，５－ジクロロ－２－ｎ－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オン（ＤＣＯＩＴ）、酸化銅（Ｉ）（Cu_2O）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）、４－ブロモ－２－（４－クロロフェニル）－５－（トリフルオロメチル）－１Ｈ－ピロール－３－カルボニトリル（トラロピリル）、エタン－１，２－ジイルビス（ジチオカルバメート）亜鉛（ジネブ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモジチオエート亜鉛（ジラム）、３－（３，４－ジクロロフェニル）－１，１－ジメチルウレア（ジウロン）、チオシアン酸銅（Ｉ）（ＣｕＳＣＮ）、４－［１－（２，３－ジメチルフェニル）エチル］－１Ｈ－イミダゾール（メデトミジン）、トリアジン、フルアニド及び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）からなる群から選択される１種以上の殺生物剤をさらに含む、請求項１又は２に記載の防汚組成物。
【請求項４】
１種以上の殺生物剤が、ＣｕＰＴ、ＺｎＰＴ、ＤＣＯＩＴ、Cu_2O及びトラロピリルからなる群から選択される、請求項３に記載の防汚組成物。
【請求項５】
１種以上の殺生物剤が、ＣｕＰＴ及びCu_2Oからなる群から選択される、請求項４に記載の防汚組成物。
【請求項６】
式ＩＡ及び／若しくはＩＢの化合物（重量％）対ＣｕＰＴ（重量％）の比、並びに／又は式ＩＡ及び／若しくはＩＢの化合物（重量％）対Cu_2O（重量％）の比が、１００：１～１：１００である、請求項５に記載の防汚組成物。
【請求項７】
固体表面における海洋生物汚損の抑制のための、請求項１～６のいずれか一項に記載の防汚組成物の使用。
【請求項８】
防汚組成物が、式ＩＡ及び／又はＩＢの化合物の制御放出を可能にするポリマー及び／又はコポリマーと組み合わせて用いられる、請求項７に記載の使用。
【請求項９】
請求項１～６のいずれか一項に記載の防汚組成物、並びに式ＩＡ及び／又はＩＢの化合物の制御放出を可能にするポリマー及び／又はコポリマーを含む、防汚塗料。
【請求項１０】

式ＩＡ及び／又はＩＢの化合物の含有量が１～２５重量％である、請求項９に記載の防汚塗料。
【請求項１１】
１種以上の殺生物剤の合計含有量が３０重量％未満である、請求項９又は１０のいずれか一項に記載の防汚塗料。
【請求項１２】
ＣｕＰＴの合計含有量が１０重量％未満である、請求項９～１１のいずれか一項に記載の防汚塗料。
【請求項１３】
固体表面における海洋生物汚損を抑制するための方法であって、請求項９～１２のいずれか一項に記載の防汚塗料を表面に塗布することを含む、方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、船舶及び海洋構造物の表面の海洋生物汚損に対して非常に効果的な式ＩＡ及び／又はＩＢの化合物を含む防汚組成物、海洋生物汚損を抑制するためのそれらの使用並びに組成物を含む防汚塗料に関する。
【背景技術】
【０００２】
船舶、水産養殖魚網、水中構造物及び艤装は、例えば、フジツボ、コケムシ、ヒドロイド、イガイ及び藻類等の海洋生物によって攻撃されやすい。生物は成長及び繁殖し、遂には重大な問題を生じ得る。例えば、船舶の船体の場合、船体で海洋生物が成長することによって、船体と水との間の摩擦抵抗が増加して、これによって燃料消費が増加し、船舶の速度が低下する場合がある。船舶の船体は、最大の燃料効率を求めて清浄かつ平滑に保つために、海洋生物の成長に対して保護される必要がある。また、世界のある地域から別の地域へ海洋生物を運ぶことへの懸念もあり、外来生物が固有の生態環境を破壊する可能性がある。したがって、水中部分について、海洋生物汚損に対する十分な保護が必要であり、十分な保護は典型的に、防汚塗料によって達成される。
【０００３】
このような防汚塗料に用いられる結合剤系は、典型的に、侵食性結合剤から構成される。塗料被膜の侵食は、経時的にコーティングから防汚剤（殺生物剤）を放出することによって、汚損を防止することを支援し、このようにして汚損性生物の付着を妨害する。２つの主なタイプの侵食性防汚コーティングがあり、産業界によって、「自己研磨型」及び「崩壊型」として記載されている。
【０００４】
崩壊型コーティングの結合剤系は大部分がロジンから構成され、ロジンは海水と反応して水溶性となり、侵食されて去る。代替的には、ロジン又はロジン誘導体はまた、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ゴム樹脂、塩素化ポリエチレン樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、スチレン－ブタジエン樹脂又はポリアミド樹脂などの非侵食性結合剤との混合物において用いられる。
【０００５】
「自己研磨型防汚コーティング」では、結合剤系は、加水分解性アクリレートポリマーをベースとする。加水分解性の官能性は通例、金属炭酸塩アクリレートモノマー又はシリルアクリレートモノマーのいずれかによって、ポリマーに提供される。侵食性ポリエステル結合剤も用いられ、より低コストの防汚塗料をもたらす。崩壊型コーティングと自己研磨型コーティングとの違いは主に、浸出層の厚さ、及び自己研磨型コーティングについては、侵食が経時的により直線的な速度であることにある。
【０００６】
結合剤系が自己研磨型塗料などにおける侵食性アクリレート及びロジンから構成される、「ハイブリッドコーティング」も存在する。浸出層の厚さは、崩壊型コーティングにお

ける厚さよりも薄いが、真の自己研磨型コーティングにおける厚さよりも厚い。

【０００７】

大多数の市販の防汚塗料は、その中の殺生物剤として用いられる高濃度の酸化銅（Ｉ）（Cu_2O）に起因する高い金属含有量、すなわち、典型的には、適当な防汚保護のために必要とされる約４０重量％を含有する。酸化銅（Ｉ）は、多くの生物に対して、潜在的に有害である。防汚塗料からの浸出は、水中、堆積物中及び周囲の環境中の銅レベルの上昇に寄与する場合がある。人為的な高い銅レベルは、重大な生態環境への影響を有し得る。Cu_2Oは防汚剤として、防汚塗料中に非常に広く用いられているが、Cu_2O単独では、フジツボのような硬質な汚損生物に対してしか効果的でないため、防汚塗料が追加の殺生物剤も含有する場合がある。

【０００８】

追加の欠点として、酸化銅（Ｉ）は典型的に、防汚塗料被膜に強い赤褐色を付与し、また、大気中の二酸化炭素及び海水からの塩化物と反応して、コーティングの表面に不均一な縞を形成し得る。これは魅力的でない外観であり、例えば、船が海に進水した直後に生じ得る。ヨット所有者及びクルーズ船運転員には、酸化銅（Ｉ）を含有する塗料では得ることができない、明るい色及び均一な外観を好む者もいる。

【０００９】

市販の防汚塗料中の酸化銅（Ｉ）を置き換える試みによって、色が白いチオシアン酸銅、及びフジツボに対する有効性を有する農業用殺有害生物剤であるトラロピリルなどの、酸化銅（Ｉ）に対する代替物が開発された。しかし、これら代替物についてはコストが高く、酸化銅（Ｉ）系防汚塗料ほど効果的ではない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

そのため、従来用いられる防汚塗料中の銅含有量が低減した又は酸化銅（Ｉ）を完全に置き換えさえした、生態学的及び経済的に改善された海洋防汚塗料が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【００１１】

式ＩＡ及び／又はＩＢの化合物を含む本発明の防汚組成物は、この必要性を満たす。発明者は、驚くべきことに、式ＩＡ及び／又はＩＢの化合物が、崩壊型塗料又は自己研磨型塗料などのすべてのタイプの防汚塗料の防汚性能を強化する、非常に効果的で汎用性のある薬剤であること、並びに単純接触浸出コーティングにも用いられ得ることの両方を見出した。

【００１２】

したがって、今や、防汚塗料中のCu_2Oを部分的に又は完全に置き換えることができ、それ故、適当な防汚性能を維持しながら、その中の金属含有量を劇的に低減することができる。さらに、式ＩＡ及び／又はＩＢの化合物を含む本発明の防汚組成物は、本質的に無色であり、それ故、船舶の船体にしばしば所望される明るい色に干渉しない。

【図面の簡単な説明】

【００１３】

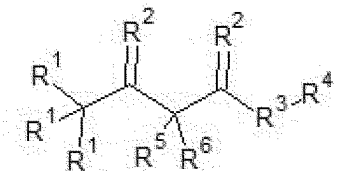
【図１】実施例２、表１の防汚塗料によってコーティングされたパネルを示す図である。この図は、海水中（姫路、深さ１．５ｍ）で６カ月後のパネルの外観を示す。黒い四角形は、陰性対照、すなわち、いずれの防汚成分も含まないコーティングのための領域を示す。

【図２】実施例２、表２の防汚塗料によってコーティングされたパネルを示す図である。この図は、海水中（姫路、長崎及び女川）で４カ月後のパネルの外観を示す。「長崎」試行及び「姫路」試行のパネル６はそれぞれ、海水中で１カ月後のパネルを示す。「女川」試行のパネル６は、海水中で４カ月後のパネルを示す。

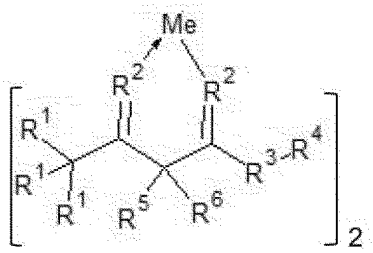
【図３】実施例２、表３の防汚塗料によってコーティングされたパネルを示す図である。この図は、海水中（長崎、深さ１．５ｍ）で１カ月後のパネルの外観を示す。黒い四角形は、陰性対照、すなわち、いずれの防汚成分も含まないコーティングのための領域を示す。

【発明を実施するための形態】
【００１４】
別途定義されない限り、本明細書で用いられるすべての技術用語及び科学用語は、この発明が関係する分野における当業者によって通例理解されるものと同じ意味を有する。以下の省略形及び用語が、本明細書において用いられる。
ＡＩＢＮ：アゾビス（イソブチロニトリル）
ＡＭＢＮ：アゾビス－（２－メチルブチロニトリル）
Ａ６３０－２０Ｘ：脂肪酸アミド
ＢＡ：ブチルアクリレート
クロロタロニル：２，４，５，６－テトラクロロベンゼン－１，３－ジカルボニトリル
銅Ｏｍａｄｉｎｅ（登録商標）、ＣｕＰＴ、銅ピリチオン：２－ピリジンチオール－１－オキシド銅
$Ｃｕ_{2}Ｏ$：酸化銅（Ｉ）
ＣｕＳＣＮ：チオシアン酸銅（Ｉ）
ＤＣＯＩＴ：４，５－ジクロロ－２－ｎ－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オン
ジウロン：３－（３，４－ジクロロフェニル）－１，１－ジメチル尿素
Ｄｉｓｐａｒｌｏｎ　Ａ６５０－２０ｘ：合成ポリアミドワックス分散体。重い顔料及び金属含有材料（ｍｅｔａｌｌｉｃｓ）のための優れた沈殿防止剤として作用する。高度なせん断減粘性を有し、優れた塗布性をもたらす。
ＥＴＦＡＡ：エチル４，４，４－トリフルオロアセトアセテート
Ｌａｒｏｆｌｅｘ（登録商標）　ＭＰ　２５：塩化ビニル及びビニルイソブチルエーテルのコポリマー
２ＭＥＡ：２－メトキシエチルアクリレートモノマー
メデトミジン：４－［１－（２，３－ジメチルフェニル）エチル］－１Ｈ－イミダゾール
ＭＭＡ：メチルメタクリレートモノマー
ＭＩＢＫ：メチルイソブチルケトン
ＭＰＭ：メトキシプロピレンモノマー
ＰＧＭ：プロピレングリコールモノメチルエーテル
ＴＩＰＸ：トリイソプロピルシリルアクリレートモノマー
トラロピリル：４－ブロモ－２－（４－クロロフェニル）－５－（トリフルオロメチル）－１Ｈ－ピロール－３－カルボニトリル
ＶＡＧＨ：塩化ビニル／酢酸ビニル／ビニルアルコールコポリマー（市販品）
ジネブ：エタン－１，２－ジイルビス（ジチオカルバメート）亜鉛
ジラム：Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモジチオエート亜鉛
$Ｚｎ（ＥＴＦＡＡ）_{2}$：本明細書においてＺｎＥＴＦＡＡとも呼ばれる、ジ（エチル４，４，４－トリフルオロアセトアセテート）亜鉛
ＺｎＯ：酸化亜鉛
ＺｎＰＴ：亜鉛ピリチオン：２－ピリジンチオール－１－オキシド亜鉛
「（メタ）アクリレート」という用語は、アクリレートモノマー及びメタクリレートモノマーの両方を示す集合名である。「メタクリレート」又は「メタ－アクリレート」という用語は、メタクリレートモノマーのみを示す。
【００１５】
Ｂｅｎｔｏｎｅ　ＳＤ２は、沈殿防止性のために加えられる有機粘土であり、Ｂｅｎｔｏｎｅ＃３８は、クオタニウム１８－ヘクトライト粘土であり、Ｍｉｎｅｘ　４は霞石閃長岩粘土である。Ｄｉｓｐａｒｌｏｎ　６９００－２０ｘ（Ａ６３０－２０Ｘポリアミドワックス）は、レオロジー調整剤として用いられるポリアミドワックスのキシレン中２０％分散体であり、Ｄｉｓｐｅｒｂｙｋ　１６１は分散添加剤である。樹脂は、本発明の防汚塗料に用いられる結合剤のための原材料として機能し得る、すべてのプレポリマー又はポリマーを指す。ロジン又はガムロジンは、コロホニー（ＣＡＳ：　８０５０－０９－７、ｈｔｔｐｓ：／／ｗｗｗ．ｍｅｇａｇｌｏｒｉ．ｃｏｍ／ｗｈａｔ－ｉｓ－ｇｕｍ－ｒ

ｏｓｉｎ／も参照されたい）を指す。
【００１６】
「殺生物剤」は、表面に海洋生物が住み着くことを防止する、及び／又は表面で海洋生物が成長することを防止する、及び／又は表面から海洋生物を追い払うことを促進する、任意の化学化合物を意味する。
【００１７】
「防汚塗料」、「防汚コーティング」及び「防汚配合物」という用語は、本明細書において互換的に用いられる。
【００１８】
本発明は、船舶の船体又は任意の他の海洋構造物などの水中物体の表面の汚損を抑制するための、新しい取り組みを提供する。詳細には、本発明は、式ＩＡ及び／又はＩＢ
【００１９】
【化１】



IA



IB

［式中、
Ｍｅは、金属を表し、好ましくはＣｕ、Ｚｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃａ、Ｍｇ又はＭｎを表し、
Ｒ１は、例えば高い疎水性をもたらす、任意の官能性であってよく、
Ｒ１はそれぞれ、水素、ハロゲン、直鎖又は分枝状Ｃ１～２０アルキル、Ｃ２～２０アルケニル、Ｃ２～２０アルキニル、Ｃ３～１２シクロアルキル、Ｃ６～２０アリール及びＣ７～２０アリールアルキルから独立して選択され、
Ｒ２はそれぞれ、ＮＨ、Ｏ、Ｓ及びＳｅから独立して選択され、
Ｒ３は、ＮＨ、Ｎ（Ｒ４）、Ｏ、Ｓ及びＳｅであり、
Ｒ４は、水素、直鎖又は分枝状Ｃ１～２０アルキル、Ｃ２～２０アルケニル、Ｃ２～２０アルキニル、Ｃ３～１２シクロアルキル、Ｃ６～２０アリール、Ｃ７～２０アリールアルキルであり、
Ｒ５及びＲ６はそれぞれ、Ｈ、直鎖若しくは分枝状Ｃ１～２０アルキル、Ｃ２～２０アルケニル、Ｃ２～２０アルキニル、Ｃ３～１２シクロアルキル、Ｃ６～２０アリール及びＣ７～２０アリールアルキルから独立して選択され、又は
Ｒ５及びＲ６が一緒になって、＝Ｏ、＝Ｓ、＝Ｓｅ、＝ＮＲ４、＝Ｃ（Ｒ４）２、＝Ｃ（Ｒ４）（ＯＲ４）、＝Ｃ（Ｒ４）（ＮＨＲ４）基を形成する。］
の化合物を含む防汚組成物を提供する。
【００２０】
一実施形態では、本発明は、上に図示される式ＩＡ及び／又はＩＢ
［式中、
Ｍｅは、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｃａ、Ｍｇ又はＭｎを表し、
Ｒ１はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、直鎖又は分枝状Ｃ１～１２アルキル、Ｃ２～１

２アルケニル、Ｃ２～１２アルキニル、Ｃ６～１２アリール及びＣ７～１２アリールアルキルから独立して選択され、
Ｒ２はそれぞれ、ＮＨ、Ｏ及びＳから独立して選択され、
Ｒ３は、ＮＨ、Ｎ（Ｒ４）、Ｏ及びＳであり、
Ｒ４は、Ｈ、直鎖又は分枝状Ｃ１～１２アルキル、Ｃ２～１２アルケニル、Ｃ２～１２アルキニル、Ｃ３～８シクロアルキル、Ｃ６～１２アリール、Ｃ７～１２アリールアルキルであり、
Ｒ５及びＲ６はそれぞれ、Ｈ、直鎖若しくは分枝状Ｃ１～４アルキル、Ｃ２～４アルケニル、Ｃ２～４アルキニル、Ｃ３～６シクロアルキル、Ｃ６～１２アリール及びＣ７～１２アリールアルキルから独立して選択され、又は
Ｒ５及びＲ６が一緒になって、＝Ｏ、＝Ｓ、＝ＮＲ４、＝Ｃ（Ｒ４）２、＝Ｃ（Ｒ４）（ＯＲ４）、＝Ｃ（Ｒ４）（ＮＨＲ４）基を形成する。］
の化合物を含む防汚組成物を提供する。

【００２１】

一実施形態では、本発明は、上に図示される式ＩＡ及び／又はＩＢ
［式中、
Ｍｅは、Ｃｕ又はＺｎを表し、
Ｒ１はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、Ｃ８アルキル、Ｃ９アルキル、Ｃ１０アルキル、Ｃ１１アルキル、Ｃ１２アルキル及びベンジルから独立して選択され、
Ｒ２はそれぞれ、ＮＨ及びＯから独立して選択され、
Ｒ３は、Ｎ（Ｒ４）及びＯであり、
Ｒ４は、Ｈ、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、Ｃ８アルキル、Ｃ９アルキル、Ｃ１０アルキル、Ｃ１１アルキル、Ｃ１２アルキル及びベンジルであり、
Ｒ５及びＲ６はそれぞれ、Ｈ、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル及びベンジルから独立して選択され、又は
Ｒ５及びＲ６が一緒になって、＝ＣＨ（ＯＣＨ３）；＝ＣＨ（ＯＣ２Ｈ５）；＝ＣＨ（ＯｎＣ３Ｈ７）；＝ＣＨ（ＯｉＣ３Ｈ７）；＝ＣＨ（ＯｎＣ４Ｈ９）；＝ＣＨ（ＯｉＣ４Ｈ９）；＝ＣＨ（ＯｔｅｒｔＣ４Ｈ９）、＝ＣＨ（ＮＨＣＨ３）；＝ＣＨ（ＮＨＣ２Ｈ５）；＝ＣＨ（ＮＨｎＣ３Ｈ７）；＝ＣＨ（ＮＨｉＣ３Ｈ７）；＝ＣＨ（ＮＨｎＣ４Ｈ９）；＝ＣＨ（ＮＨｉＣ４Ｈ９）；＝ＣＨ（ＮＨｔｅｒｔＣ４Ｈ９）基を形成する。］
の化合物を含む防汚組成物を提供する。

【００２２】

一実施形態では、本発明は、上に図示される式ＩＡ及び／又はＩＢ
［式中、
Ｍｅは、Ｃｕ又はＺｎを表し、
Ｒ１はそれぞれ、Ｈ及びＦから独立して選択され、
Ｒ２はそれぞれ、ＮＨ及びＯから独立して選択され、
Ｒ３は、Ｎ（ＣＨ３）、Ｎ（Ｃ２Ｈ５）及びＯであり、
Ｒ４は、Ｈ、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、Ｃ８アルキル、Ｃ９アルキル、Ｃ１０アルキル、Ｃ１１アルキル、Ｃ１２アルキル及びベンジルであり、
Ｒ５及びＲ６はそれぞれＨであり、又は
Ｒ５及びＲ６が一緒になって＝ＣＨ（ＯＣＨ３）；＝ＣＨ（ＯＣ２Ｈ５）、＝ＣＨ（ＮＨＣＨ３）；＝ＣＨ（ＮＨＣ２Ｈ５）基を形成する。］
の化合物を含む防汚組成物を提供する。

【００２３】

一実施形態では、式ＩＢの化合物は上に定義される通りであり、ただし、ＭｅがＣｕである場合、各Ｒ１はＦであり、各Ｒ２はＯであり、Ｒ３はＯであり、Ｒ５及びＲ６はそれ

ぞれＨであり、Ｒ４はエチルではない。
【００２４】
式ＩＡ及びＩＢの好適な化合物はそれぞれ、例えば、
エチル３－アミノ－４，４，４－トリフルオロクロトネート；
［エチル３－アミノ－４，４，４－トリフルオロクロトネート］$_2$Ｚｎ、
［エチル３－アミノ－４，４，４－トリフルオロクロトネート］$_2$Ｃｕ、
エチル３－アミノ－２－メチレン－（メチルアミノ）－４，４－ジフルオロクロトネート、
［エチル３－アミノ－２－メチレン－（メチルアミノ）－４，４－ジフルオロクロトネート］$_2$Ｚｎ、
［エチル３－アミノ－２－メチレン－（メチルアミノ）－４，４－ジフルオロクロトネート］$_2$Ｃｕ
４，４，４－トリフルオロ－Ｎ，Ｎ－ジメチル－３－オキソブタンアミド；
［４，４，４－トリフルオロ－Ｎ，Ｎ－ジメチル－３－オキソブタンアミド］$_2$Ｃｕ、
［４，４，４－トリフルオロ－Ｎ，Ｎ－ジメチル－３－オキソブタンアミド］$_2$Ｚｎ、
ドデシル４，４，４－トリフルオロ－３－オキソブタノエート、
［ドデシル４，４，４－トリフルオロ－３－オキソブタノエート］$_2$Ｚｎ、
ドデシル４，４，４－トリフルオロ－３－オキソブタノエート］$_2$Ｃｕ、
ベンジル４，４，４－トリフルオロアセトアセテート、
［ベンジル４，４，４－トリフルオロアセトアセテート］$_2$Ｚｎ、
［ベンジル４，４，４－トリフルオロアセトアセテート］$_2$Ｃｕ、
オクチル４，４，４－トリフルオロアセトアセテート、
［オクチル４，４，４－トリフルオロアセトアセテート］$_2$Ｚｎ、
［オクチル４，４，４－トリフルオロアセトアセテート］$_2$Ｃｕ、
イソプロピル４，４，４－トリフルオロアセトアセテート、
［イソプロピル４，４，４－トリフルオロアセトアセテート］$_2$Ｚｎ、
［イソプロピル４，４，４－トリフルオロアセトアセテート］$_2$Ｃｕ、
エチル４，４，４－トリフルオロアセトアセテート、
［エチル４，４，４－トリフルオロアセトアセテート］$_2$Ｚｎ
ｔｅｒｔ－ブチル４，４，４－トリフルオロ－３－オキソブタノエート、
［ｔｅｒｔ－ブチル４，４，４－トリフルオロ－３－オキソブタノエート］$_2$Ｚｎ、
［ｔｅｒｔ－ブチル４，４，４－トリフルオロ－３－オキソブタノエート］$_2$Ｃｕ
である。
【００２５】
いくつかの実施形態では、防汚組成物は、上に定義される式ＩＡ又はＩＢの化合物を含む。いくつかの実施形態では、防汚組成物は、上に定義される式ＩＡ及びＩＢの化合物を含む。
【００２６】
驚くべきことに、式ＩＡ及びＩＢの化合物は、海洋生物、例えばフジツボ、コケムシ、ヒドロイド、イガイ及び藻類等が住み着くことに対する、防汚組成物の防汚有効性を有意に強化することが見出された。
【００２７】
本発明の防汚組成物は、物体の表面における汚損を防止することができる、１種以上の殺生物剤をさらに含み得る。
【００２８】
このような殺生物剤は、無機殺生物剤、有機金属殺生物剤又は有機殺生物剤であり得る。
【００２９】
無機殺生物剤の例は、銅及び銅酸化物などの銅化合物、例えば酸化銅（Ｉ）及び酸化銅（ＩＩ）；銅合金、例えば銅－ニッケル合金；銅塩、例えばチオシアン酸銅（ＣｕＳＣＮ）、硫化銅；又はメタホウ酸バリウムである。
【００３０】

有機金属殺生物剤の例は、２－ピリジンチオール－１－オキシド亜鉛［ＺｎＰＴ、亜鉛ピリチオン］；有機銅化合物、例えば２－ピリジンチオール－１－オキシド銅［ＣｕＰＴ、銅ピリチオン］、酢酸銅、ナフテン酸銅、８－ウイノリノネート銅（ｕｉｎｏｌｉｎｏｎａｔｅ）［オキシン－銅］、ノニルフェノールスルホネート銅、ビス（エチレンジアミン）ビス（ドデシルベンゼンスルホネート）銅及びビス（ペンタクロロフェノレート）銅；ジチオカルバメート化合物、例えばＮ，Ｎ－ジメチルカルバモジチオエート亜鉛［ジラム］、エタン－１，２－ジイルビス（ジチオカルバメート）亜鉛［ジネブ］、エチレンビス（ジチオカルバメート）マンガン［マネブ］、又は亜鉛塩と錯形成したエチレンビス（ジチオカルバメート）マンガン［マンコゼブ］である。

【００３１】

有機殺生物剤の例は、複素環式化合物、例えば２－（ｔｅｒｔ－ブチルアミノ）－４－（シクロプロピルアミン）－６－（メチルチオ）－１，３，５－トリアジン［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［ＤＣＯＩＴ］、１，２－ベンズイソチアゾリン－３－オン［ＢＩＴ］、２－（チオシアネートメチルチオ）－１，３－ベンゾチアゾール［ベンチアゾール］、３－ベンゾ［ｂ］チエン－２－イル－５，６－ジヒドロ－１，４，２－オキサチアジン－４－オキシド［ベトキサジン］及び２，３，５，６－テトラクロロ－４－（メチルスルホニル）ピリジン；尿素誘導体、例えば３－（３，４－ジクロロフェニル）－１，１－ジメチルウレア［ジウロン］；カルボン酸、スルホン酸及びスルフェン酸のアミド及びイミド、例えばＮ－（ジクロロフルオロメチルチオ）フタルイミド、Ｎ－ジクロロフルオロメチルチオ－Ｎ’，Ｎ’－ジメチイ（ｄｉｍｅｔｈｙｉ）－Ｎ－フェニルスルファミド［ジクロフルアニド］、Ｎ－ジクロロフルオロメチルチオ－Ｎ’，Ｎ’－ジメチル－Ｎ－ｐ－トリルスルファミド［トリルフルアニド］及びＮ－（２，４，６－トリクロロフェニル）マレイミド；他の有機化合物、例えばピリジントリフェニルボラン、アミントリフェニルボラン、３－ヨード－２－プロピニル－Ｎ－ブチルカルバメート［ヨードカルブ］、２，４，５，６－テトラクロロイソフタロニトリル［クロロタルニル］、ｐ－（（ジヨードメチル）スルホニル）トルエン又は４－ブロモ－２－（４－クロロフェニル）－５－（トリフルオロメチル）－１Ｈ－ピロール－３－カルボニトリル［トラロピリル］である。

【００３２】

殺生物剤の他の例は、テトラアルキルホスホニウムハロゲン化物、グアニジン誘導体、イミダゾール含有化合物、例えば４－［１－（２，３－ジメチルフェニル）エチル］－１Ｈ－イミダゾール［メデトミジン］及び誘導体、アベルメクチン及びそれらの誘導体、例えばイベルメクチン、若しくはスピノシン及びそれらの誘導体、例えばスピノサドを含めた大環状ラクトン、又は酵素、例えばオキシダーゼ、若しくはタンパク質分解、ヘミセルロース分解、セルロース分解、脂肪分解若しくはデンプン分解に活性な酵素である。

【００３３】

一実施形態では、本発明の防汚組成物は、上に定義される式ＩＡ及び／又はＩＢの化合物、並びに２－ピリジンチオール－１－オキシド銅（ＣｕＰＴ、銅ピリチオン）、２－ピリジンチオール－１－オキシド亜鉛（ＺｎＰＴ、亜鉛ピリチオン）、４，５－ジクロロ－２－ｎ－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オン（ＤＣＯＩＴ）、酸化銅（Ｉ）（Cu_2O）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）、４－ブロモ－２－（４－クロロフェニル）－５－（トリフルオロメチル）－１Ｈ－ピロール－３－カルボニトリル（トラロピリル）、エタン－１，２－ジイルビス（ジチオカルバメート）亜鉛（ジネブ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモジチオエート亜鉛（ジラム）、３－（３，４－ジクロロフェニル）－１，１－ジメチルウレア（ジウロン）、チオシアン酸銅（Ｉ）（ＣｕＳＣＮ）、４－［１－（２，３－ジメチルフェニル）エチル］－１Ｈ－イミダゾール（メデトミジン）、トリアジン、フルアニド及び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）からなる群から選択される、さらなる１種以上の殺生物剤を含む。

【００３４】

好ましい実施形態では、本発明の防汚組成物は、上に定義される式ＩＡ及び／又はＩＢ

の化合物、並びにＣｕＰＴ、ＺｎＰＴ、ＤＣＯＩＴ、$Ｃｕ_{２}Ｏ$及びトラロピリルからなる群から選択される１種以上の殺生物剤を含む。

【００３５】

より好ましい実施形態では、本発明の防汚組成物は、上に定義される式ＩＡ及び／又はＩＢの化合物、並びにＣｕＰＴ及び$Ｃｕ_{２}Ｏ$からなる群から選択される１種以上の殺生物剤を含む。式ＩＡ及び／若しくはＩＢの化合物（重量％）対ＣｕＰＴ（重量％）の比、並びに／又は式ＩＡ及び／若しくはＩＢの化合物（重量％）対$Ｃｕ_{２}Ｏ$（重量％）の比は、有利には１００：１～１：１００であり、好ましくは１５：１～１：１５であり、最も好ましくは５：１～１：５である。

【００３６】

詳細な実施形態では、本発明の防汚組成物は、式ＩＡ及び／若しくはＩＢの化合物並びにＣｕＰＴを含む。式ＩＡ及び／若しくはＩＢの化合物（重量％）対ＣｕＰＴ（重量％）の比は、有利には１００：１～１：１００であり、好ましくは１０：１～１：１０であり、最も好ましくは５：１～１：５である。

【００３７】

別の詳細な実施形態では、本発明の防汚組成物は、式ＩＡ及び／若しくはＩＢの化合物並びに$Ｃｕ_{２}Ｏ$を含む。式ＩＡ及び／若しくはＩＢの化合物（重量％）対$Ｃｕ_{２}Ｏ$（重量％）の比は、有利には１００：１～１：１００であり、好ましくは１０：１～１：１０であり、最も好ましくは５：１～１：５である。

【００３８】

より詳細な実施形態では、本発明の防汚組成物は、式ＩＡ及び／又はＩＢの化合物、ＣｕＰＴ並びに$Ｃｕ_{２}Ｏ$を含み、式ＩＡ及び／又はＩＢの化合物（重量％）対ＣｕＰＴ（重量％）の比は５：１～１：５であり、式ＩＡ及び／又はＩＢの化合物（重量％）対$Ｃｕ_{２}Ｏ$（重量％）の比は５：１～１：５である。

【００３９】

別の詳細な実施形態では、本発明の防汚組成物は、式ＩＡ及び／又はＩＢの化合物並びにＣｕＰＴを含み、かつ$Ｃｕ_{２}Ｏ$を含まず、式ＩＡ及び／又はＩＢの化合物（重量％）対ＣｕＰＴ（重量％）の比は５：１～１：５である。

【００４０】

上に定義される式ＩＡ及び／又はＩＢの化合物を含む本発明の防汚組成物は、卓越した防汚性を提供するだけでなく、本質的に無色であり、それ故、船舶の船体にしばしば所望される明るい色に干渉しない。

【００４１】

本発明はさらに、固体表面における海洋生物汚損の抑制のための、本発明の防汚組成物の使用を提供する。固体表面は、水中物体、例えば、船舶、水産養殖魚網、水中構造物及び艤装、タンク、沖合建造物、パイプ、網、桟橋又は杭若しくは柱等の任意の固体表面であってよい。

【００４２】

本発明の防汚組成物はさらに、自己研磨型又は崩壊型コーティングと同様に、中に含まれる式ＩＡ及び／又はＩＢの化合物の制御放出を可能にし、存在する場合、１種以上の殺生物剤の制御放出も可能にする（例えば、これらの薬剤を防汚コーティングから経時的に放出することによって）、ポリマー及び／又はコポリマーと組み合わせて用いられてもよい。

【００４３】

発明者は、驚くべきことに、式ＩＡ及び／又はＩＢの化合物が、すべてのタイプの防汚コーティングに用いられ得る、すなわち、防汚コーティング組成物のための結合剤として典型的に用いられる、様々な異なるポリマー及び／又はコポリマーをベースとする防汚コーティングに用いられ得る、汎用性のある薬剤であることを見出した。したがって、中に含まれる式ＩＡ及び／又はＩＢの化合物の制御放出を可能にし、存在する場合、１種以上の殺生物剤の制御放出も可能にするポリマー及び／又はコポリマーは、防汚コーティング

における結合剤として典型的に用いられる、任意のポリマー及び／又はコポリマーであってよい。この目的に好適なポリマー及び／又はコポリマーは、当業者に公知である。用いられる結合剤の量及び種類に応じて、式ＩＡ及び／又はＩＢの化合物並びに１種以上の殺生物剤は、所定の所望の速度において、例えば、船舶の航行パターンに適当な、制御された様式で放出される。

【００４４】

例えば、「自己研磨型防汚コーティング」において結合剤として用いられる、式ＩＡ及び／又はＩＢの化合物並びに１種以上の殺生物剤の制御放出を可能にするポリマー及び／又はコポリマーは、（メタ）アクリレート系ポリマー及び／又はコポリマーなどの加水分解性アクリレートポリマーであり得る。（メタ）アクリレートポリマー及び／又はコポリマー中の（メタ）アクリレートモノマー部分は、アルキル（メタ）アクリレート、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｔｅｒｔ－ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソ－オクチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、３，５，５－トリメチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート及びステアリル（メタ）アクリレート；これらのみならずフェニル（メタ）アクリレート；ベンジル（メタ）アクリレート；又はアルコキシアルキル（メタ）アクリレート、例えば、メトキシメチル（メタ）アクリレート、２－メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシメチル（メタ）アクリレート、２－エトキシエチル（メタ）アクリレート、４－メトキシブチル（メタ）アクリレート、メトキシプロピル（メタ）アクリレート、エトキシプロピル（メタ）アクリレート、プロポキシエチル（メタ）アクリレート、２－ブトキシエチル（メタ）アクリレート、イソブトキシブチルジグリコール（メタ）アクリレート；これらのみならずフェノキシエチル（メタ）アクリレート；又はヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、例えば、ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート若しくは２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレートであってもよく；

（メタ）アクリレートポリマー及び／又はコポリマー中の（メタ）アクリレートモノマー部分はさらに、シリル（メタ）アクリレート、例えば、トリベンジルシリル（メタ）アクリレート、トリメチルシリル（メタ）アクリレート、トリエチルシリル（メタ）アクリレート、トリ－イソプロピルシリル（メタ）アクリレート、トリ－ｎ－ブチルシリル（メタ）アクリレート、トリ－イソブチルシリル（メタ）アクリレート、トリ－ｔ－ブチルシリル（メタ）アクリレート、トリ－ｎ－アミルシリル（メタ）アクリレート、トリ－ｎ－ドデシルシリル（メタ）アクリレート、トリ－ｎ－ヘキシルシリル（メタ）アクリレート、トリ－ｎ－オクチルシリル（メタ）アクリレート、トリ－ｎ－プロピルシリル（メタ）アクリレート又はトリフェニルシリル（メタ）アクリレートであってもよく；

（メタ）アクリレートポリマー及び／又はコポリマーはまた、本明細書においては「金属塩（メタ）アクリレート」と呼ばれる、アクリル酸又はメタクリル酸の金属塩部分を含んでもよい。金属は、当業者に公知の任意の好適な金属であってよく、例えば、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、リチウム、鉄、ジルコニウム、アルミニウム、コバルト、ジルコニウム、バリウム及びビスマスであってもよい。

【００４５】

式ＩＡ及び／又はＩＢの化合物の制御放出を可能にし、存在する場合、１種以上の殺生物剤の制御放出も可能にするポリマー及び／又はコポリマーは、ＶＡＧＨコポリマーであってもよい。ＶＡＧＨコポリマーは、２：３のキシレン：ＭＩＢＫ中に溶解され得る。

【００４６】

したがって、一実施形態では、式ＩＡ及び／又はＩＢの化合物の制御放出を可能にし、

存在する場合、１種以上の殺生物剤の制御放出も可能にするポリマー及び／又はコポリマーは、（メタ）アクリレートポリマー及び／若しくはコポリマー又はＶＡＧＨコポリマーを含む。（メタ）アクリレートポリマー及び／若しくはコポリマーは、アルキル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリレート亜鉛及びシリル（メタ）アクリレートからなる群から選択されるモノマー部分のポリマー若しくはコポリマーであってもよく；又は（メタ）アクリレートポリマー及び／若しくはコポリマーは、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、２－メトキシエチルアクリレート、メタクリレート亜鉛及びトリ－イソプロピルシリルアクリレートからなる群から選択されるモノマー部分のポリマー若しくはコポリマーであってもよく、好ましくは、（メタ）アクリレートポリマー及び／若しくはコポリマーは、エチルアクリレート、メチルメタクリレート及びメタクリレート亜鉛からなる群から選択されるモノマー部分のコポリマーであってもよく、より好ましくは、（メタ）アクリレートポリマーポリマー及び／若しくはコポリマーは、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、２－メトキシエチルアクリレート及びメタクリレート亜鉛からなる群から選択されるモノマー部分のコポリマーであってもよく、最も好ましくは、（メタ）アクリレートポリマーポリマー及び／又はコポリマーは、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、２－メトキシエチルアクリレート及びトリ－イソプロピルシリルアクリレートからなる群から選択されるモノマー部分のコポリマーであってもよい。

【００４７】

その結果、本発明はさらに、本発明の防汚組成物、並びに式ＩＡ及び／又はＩＢの化合物の制御放出を可能にし、存在する場合、１種以上の殺生物剤の制御放出も可能にするポリマー及び／又はコポリマーを含む防汚塗料を提供する。

【００４８】

本発明の防汚塗料中の式ＩＡ及び／又はＩＢの化合物の含有量は、約１～約２５重量％であり、好ましくは約３～約２０重量％であり、より好ましくは約４～約１８重量％であり、最も好ましくは約５～約１５重量％である。

【００４９】

式ＩＡ及び／又はＩＢの化合物の卓越した強化特性に起因して、わずか少量の１種以上の殺生物剤が、本発明の防汚塗料中に必要とされる。本発明の防汚塗料中の１種以上の殺生物剤の合計含有量は、約３０重量％未満であり、好ましくは約２５重量％未満であり、より好ましくは約２０重量％未満であり、最も好ましくは約１８重量％未満である。

【００５０】

本発明の防汚塗料中のＣｕＰＴの合計含有量は、約１０重量％未満であり、より好ましくは約８重量％未満であり、最も好ましくは約７重量％未満である。

【００５１】

本発明の防汚塗料中のCu_2Oの合計含有量は、約２０重量％未満であり、より好ましくは約１５重量％未満であり、最も好ましくは約１２重量％未満である。

【００５２】

したがって、有毒な金属化合物の含有量、特にCu_2Oの含有量は非常に低いレベルに保たれ、回避される場合さえある。

【００５３】

本発明はさらに、固体表面における海洋生物汚損を抑制するための方法であって、本発明の防汚組成物を含む防汚塗料をこの表面に塗布することを特徴とする、方法を提供する。固体表面は、水中物体、例えば、船舶、水産養殖魚網、水中構造物及び艤装、タンク、沖合建造物、パイプ、網、桟橋並びに杭又は柱等の任意の固体表面であってよい。

【００５４】

以下において、実施例を参照しながら本発明がさらに記載されるが、本発明はこれらの実施例に決して限定されないものと解釈されるべきである。

【実施例】

【００５５】

［実施例１： 防汚塗料のための例示的なポリマー系結合剤の調製］

自己研磨型防汚塗料又はハイブリッドコーティングに用いられ得る、異なる例示的なポリマー系結合剤を、以下に概説されるように調製した。

【００５６】

実施例１Ａ： 本明細書において「Ａｃ（ＡＶ＝１００－）」と呼ばれる、アクリレートポリマー「酸アクリレート低酸価」の合成

【００５７】

【表１】

説明	量（g）	重量（%）
MPM	355.03	11.83
キシレン	671.01	22.37
エチルアクリレート	56.8	1.89
混合しながら100℃にし、以下の混合物に6時間かけて滴下する		
メチルメタクリレート	213.02	7.1
エチルアクリレート	1009.47	33.65
メタクリル酸	149.11	4.97
キシレン	147.93	4.93
メチルスチレン二量体	14.2	0.47
AIBN	35.5	1.18
AMBN	99.41	3.31
1/2時間かけてチェイサー及びキシレンを加える		
t-ブチルペルオキシ2-エチルヘキシルカーボネート	7.1	0.24
キシレン	143.2	4.77
チェイサーが入った後、90分間混合する。冷却し、以下を加える		
キシレン	98.22	3.27
合計	3000	100
マニュアル収率%	100	
正味	3000	

【００５８】

実施例１Ｂ： 本明細書において「Ａｃ（ＡＶ＝１００）」と呼ばれる、アクリレートポリマー「酸アクリレート１００酸価」の合成

【００５９】

【表２】

説明	量（g）	重量（%）
MPM	355.5	11.85
キシレン	668.4	22.28
エチルアクリレート	56.7	1.89
混合しながら100℃にし、以下の混合物に6時間かけて滴下する		
メチルメタクリレート	142.2	4.74
エチルアクリレート	867.3	28.91
メタクリル酸	142.2	4.74
2-メトキシエチルアクリレート	213.6	7.12
キシレン	142.2	4.74
メチルスチレン二量体	14.1	0.47
AIBN	35.4	1.18
AMBN	99.3	3.31
1/2時間かけてチェイサー及びキシレンを加える		
t-ブチルペルオキシ2-エチルヘキシルカーボネート	7.2	0.24
キシレン	142.2	4.74
チェイサーが入った後、90分間混合する。冷却し、以下を加える		
キシレン	113.7	3.79
合計	3000	100
マニュアル収率%	100	
正味	3000	

【００６０】

実施例１Ｃ： アクリレートポリマー「Ａｃ（ＡＶ＝１００－）」を用い、本明細書において「Ｚｎ－Ａｃ（ＡＶ＝１００－）」と呼ばれる亜鉛アクリレートポリマーを与える、結合剤成分の合成

【００６１】

【表３】

説明	量（g）	重量（%）
Ac (AV=100-)	3000	82.395
酸化亜鉛	81	2.225
ナフテン酸亜鉛	560	15.38
100℃において6時間混合し、6時間後にZn0が溶解していない場合、20gの水を加える		
合計	3641	100
マニュアル収率%	100	
正味	3641	

【００６２】

実施例１Ｄ： アクリレートポリマー「Ａｃ（ＡＶ＝１００）」を用い、本明細書において「Ｚｎ－Ａｃ（ＡＶ＝１００）」と呼ばれる亜鉛アクリレートポリマーを与える、結合剤成分の合成

【００６３】

【表４】

説明	量（g）	重量（%）
Ac (AV=100)	3000	75.82
酸化亜鉛	106.5	2.69
ナフテン酸亜鉛	850	21.48
100℃において 6 時間混合し、6 時間後に Zn0 が溶解していない場合、20g の水を加える		
合計	3956.5	100
マニュアル収率%	100	
正味	3956.5	

【００６４】

実施例１Ｅ： 本明細書において「Ｓｉ－Ａｃ」と呼ばれる、シリルアクリレートポリマー標準ＴＩＰＸ結合剤成分の合成

【００６５】

【表５】

説明	量（g）	重量（%）
キシレン	1826	45.65
90℃において、以下のモノマー混合物を 3 時間かけて滴加する		
メチルメタクリレート	665,4	16.64
ブチルアクリレートモノマー	228	5.7
2-メトキシエチルアクリレート	99,2	2.48
トリソプロピシリルアクリレートモノマー (TIPX)	992,4	24.81
AIBN	20	0.5
すべてのモノマーを加えた後、90℃において追加で 2 時間混合し、次いで、以下を加える		
t-ブチルペルオキシ2-エチルヘキシルカーボネート	10	0.25
キシレン	159	3.98
90℃において 1/2 時間かけてキシレン混合物を滴下し、次いで、さらに 1 時間混合してから冷却する		
合計	4000	100
マニュアル収率%	100	
正味	4000	

【００６６】

実施例１Ｆ： 本明細書において「Ｓｉ－Ａｃ（ＴＩＰＸ－Ｌ）」と呼ばれる、シリルアクリレートポリマー低ＴＩＰＸ結合剤成分の合成

【００６７】

【表６】

説明	量（g）	重量（%）
キシレン	1826	45.65
90℃において、以下のモノマー混合物を3時間かけて滴加する		
メチルメタクリレート	912	22.8
ブチルアクリレートモノマー	310	7.75
2-メトキシエチルアクリレート	60	1.5
トリソプロピシリルアクリレートモノマー	703	17.58
AIBN	20	0.5
すべてのモノマーを加えた後、90℃において追加で2時間混合し、次いで、以下を加える		
t-ブチルペルオキシ2-エチルヘキシルカーボネート	10	0.25
キシレン	159	3.98
合計	4000	100
マニュアル収率%	100	
正味	4000	

【００６８】

［実施例２： 防汚塗料中のＣｕ$_2$Ｏ及び本発明の化合物の効力］

本発明の式ＩＡ又はＩＢの化合物が防汚塗料中に存在する場合に、Ｃｕ$_2$Ｏの量を有意に低減できることを確認するため、実験用塗装パネルを試験筏において海水中に浸漬させることによって、一連の崩壊型防汚塗料の有効性を評価した。

【００６９】

この目的のために、様々な崩壊型防汚塗料：ａ）本発明の化合物ＩＡ又はＩＢのみを含有する（すなわち、殺生物剤を含まない）、ｂ）本発明の化合物ＩＡ又はＩＢと一緒に殺生物剤（すなわち、Ｃｕ$_2$Ｏ）を含有する、ｃ）殺生物剤のみ（すなわち、「陽性対照塗料」として、それぞれＣｕ$_2$Ｏ又はＣｕ２Ｏと一緒にＣｕＰＴ）を含有する、及びｄ）殺生物剤を含まずかつ化合物ＩＡ又はＩＢを含まない（「陰性対照塗料」）を調製した。

【００７０】

この実施例において使用される本発明の化合物は、下の表１に示される。塗料の詳細な配合は、下の表２～４に示される。次のように、塗料をＰＶＣパネルに塗布した。

【００７１】

各パネルを３つのセクションに分け、３つの異なる濃度、すなわち、それぞれ２５％体積／体積、１５％体積／体積及び５％体積／体積において、それぞれの塗料（すなわち、殺生剤若しくは本発明の化合物のいずれかを含有する、又は殺生剤と一緒に本発明の化合物を含有する）によってコーティングした。これらの成分の濃度は、図１～３に示される。

【００７２】

結果：所定時間（下に示されるように１、４又は６カ月）海水中に浸漬した後の結果は、図１、図２及び図３に示される。

【００７３】

図１：

パネル１は、下の表２に示されるように、Ｃｕ$_2$Ｏのみ配合の防汚塗料によって塗装されたパネルを図示している。３つのセクションは、異なる濃度においてＣｕ$_2$Ｏを含有する塗料によって処理された、パネルの３つの区域を示している。セクション１に塗布された塗料は１５％体積／体積のＣｕ$_2$Ｏを含有し、パネルのセクション２に塗布された塗料は５％体積／体積のＣｕ$_2$Ｏを含有していた。パネル１の最後のセクション（四角形によって強調されている）は、塗料がいずれの防汚作用成分も含まない、すなわち、殺生剤も式ＩＡ又はＩＢの化合物も含まない、陰性対照の塗装パネルである。図１におけるパネル

６及びパネル１２は、陰性対照の未処理ＰＶＣパネルである。図１のパネル２～５及び７～１０は、図１に示されるように、異なる濃度において式ＩＡ又はＩＢの化合物を含有する塗料に類似している。

【００７４】

図２：

図２において、試行のそれぞれ、すなわち、長崎、姫路及び女川におけるパネル１は、下の表３に示されるように、Cu_2Oのみ配合の防汚塗料を有する塗装パネルである。パネルの３つのセクションに塗布された塗料に含まれる成分の濃度は、図２に示される。濃度は、２５体積％、１５体積％、５体積％である。図２における各試行のパネル６は、陰性対照の未処理ＰＶＣパネルである。各試行におけるパネル４は、セクション１の２５％体積／体積ＣｕＰＴを有する塗料、セクション２の５％体積／体積Ｃｕ２Ｏ及び２５％ＣｕＰＴを有する塗料、並びにセクション３の５％体積／体積Ｃｕ２Ｏ及び１５％体積／体積ＣｕＰＴを有する塗料において類似している。各試行におけるパネル５は、セクション１の２５％体積／体積ＺｎＥＴＦＡＡを有する塗料、セクション２の５％体積／体積Ｃｕ２Ｏ及び２５％ＺｎＥＴＦＡＡを有する塗料、並びにセクション３の５％体積／体積Ｃｕ２Ｏ及び１５％体積／体積ＺｎＥＴＦＡＡを有する塗料において類似している。

【００７５】

図３：

図３におけるパネル７及び１０は、下の表３に示されるように、Ｃｕ２Ｏ及びCu_2O／ＣｕＰＴのみ配合の防汚塗料によって塗装されている。濃度は、２５体積％、１５体積％、５体積％である。図３におけるパネル１２は、陰性対照の未処理ＰＶＣパネルである。パネル１～６は、セクション１の２５％体積／体積の本発明の化合物を有する塗料（すなわち、図３及び下の表１に示されるように、パネル１：Ｄｅｒ－２－Ｃｕ、パネル２：Ｄｅｒ－３－Ｃｕ、パネル３：Ｄｅｒ－４－Ｃｕ、パネル４：Ｄｅｒ－５－Ｃｕ、パネル５：Ｄｅｒ－６－Ｃｕ、パネル６：Ｄｅｒ－７－Ｃｕ）、セクション２の５％体積／体積のＣｕ２Ｏ及び２５％の本発明の化合物を有する塗料、並びにセクション３の５％体積／体積のＣｕ２Ｏ及び１５％体積／体積の本発明の化合物を有する塗料において類似している。

【００７６】

未処理パネル対照及び普通塗料対照と比較して、異なる濃度の本発明の化合物を有する塗料に類似しているパネルのすべてのセクションは、改善された防汚性能を示している。評価したすべての誘導体が防汚塗料の性能を改善しているという、一般的な傾向が観察された。

【００７７】

【表７】

表1：実施例2に用いた本発明による化合物

化合物	式	Me	R1	R2	R3	R4	R5 / R6
ETFAA	IA		F/F/F	O/O	O	エチル	H/H
Zn-ETFAA	IB	Zn	F/F/F	O/O	O	エチル	H/H
エチル3-アミノ-4,4,4-トリフルオロクロトネート（「Ace」）	IA		F/F/F	NH/O	O	エチル	H/H
DF-エノールエーテル（「DF-E」）	IA		F/F/H	O/O	O	エチル	=CH(O エチル)
DFE-Zn	IB	Zn	F/F/H	O/O	O	エチル	=CH(O エチル)
4,4,4-トリフルオロ-N,N-ジメチル-3-オキソブタンアミド「Deriv-2-Cu」	IB	Cu	F/F/F	O/O	N	CH3/CH3	H/H
ドデシル4,4,4-トリフルオロ-3-オキソブタノエート「Deriv-3-Cu」	IB	Cu	F/F/F	O/O	O	C12H25	H/H
ベンジル4,4,4-トリフルオロアセトアセテート「Deriv-4-Cu」	IB	Cu	F/F/F	O/O	O	ベンジル	H/H
オクチル4,4,4-トリフルオロアセトアセテート「Deriv-5-Cu」	IB	Cu	F/F/F	O/O	O	C8H17	H/H
イソプロピル4,4,4-トリフルオロアセトアセテート「Deriv-6-Cu」	IB	Cu	F/F/F	O/O	O	イソプロピル	H/H
tert-ブチル4,4,4-トリフルオロ-3-オキソブタノエート「Deriv-7-Cu」	IB	Cu	F/F/F	O/O	O	tert ブチル	H/H

【００７８】

【表８】

表2：塗料及び対照塗料の組成

成分	陽性対照	陰性対照	T10-02	T10-03	T10-04	T10-05	T10-06	T10-07	T10-08	T10-09	T10-10	T10-11	T10-12	T10-13	T10-14	T10-15	T10-16	T10-17	T10-18	T10-19
ガムロジン	10,5	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
Laroflex MP25	3,5	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
塩素化パラフィン/Disperbyk161	4,1	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
タルク (PKS)	8,6	25,8	25,8	25,8	25,8	25,8	25,8	25,8	25,8	25,8	25,8	25,8	25,8	25,8	9,3	15,9	22,5	9,3	15,9	22,5
赤色酸化鉄	1,6	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
酸化亜鉛	4,9	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Cu2O 体積%	**36,8**																			
CuPT	**2,7**																			
Ace			**8,5**	**4,5**	**1,4**															
DF-E						**8,5**	**4,5**	**1,4**												
DF-P									**8,5**	**4,5**	**1,4**									
ETFAA												**8,5**	**4,5**	**1,4**						
DFE-Zn															**11,5**	**6,9**	**2,3**			
DFE-Zn																		**11,5**	**6,9**	**2,3**
Disparlon A650-20x	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Bentone 38	0,4	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
キシレン(ポリマー)	13,9	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
キシレン	11,1	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3
合計	100,0	65,6	74,1	70,1	67,0	74,1	70,1	67,0	74,1	70,1	67,0	74,1	70,1	67,0	66,1	68,1	70,1	66,1	68,1	70,1

表2(続)

合計防汚成分 体積%	24,9	0,0	25,0	15,0	5,0	25,0	15,0	5,0	25,0	15,0	5,0	25,0	15,0	5,0	0,0	0,0	0,0
Cu2O	20,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cu-Pt	4,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ace	0,0	0,0	25,0	15,0	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DF-E	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	25,0	15,0	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DF-P	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	25,0	15,0	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ETFAA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	25,0	15,0	5,0	0,0	0,0	0,0
DFE-Zn	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	25,0	15,0	25,0	15,0	5,0

【００７９】

【表９】

表3 塗料及び対照塗料の組成

成分	陽性対照	T11-01	T11-02	T11-03	T11-10	T11-11	T11-12	T11-13	T11-14	T11-15
ガムロジン	10,5	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
Laroflex MP25	3,5	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
塩素化パラフィン/Disperbyk161	4,1	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
タルク (PKS)	8,6	9,2	15,6	21,8	9,3	6,0	12,6	9,3	6,0	12,6
赤色酸化鉄	1,6	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
酸化亜鉛	4,9	5,2	5,8	6,5	5,2	4,8	5,4	5,2	4,8	5,4
Cu20 体積%	**36,8**	**38,2**	**22,9**	**7,7**		**7,7**	**7,7**		**7,7**	**7,7**
CuPT	**2,7**				**11,5**	**11,5**	**6,9**			
Zn-ETFAA								**11,5**	**11,5**	**6,9**
Disparlon A650-20x	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Bentone 38	0,4	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
キシレン(ポリマー)	13,9	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
キシレン	11,1	16,8	13,3	9,7	5,4	7,1	8,2	5,4	7,2	8,2
キシレン(追加)	0,0	3,0	7,0	5,0	6,0	6,0	6,0	3,0	3,0	3,0
合計	100,0	104,4	96,6	82,7	69,4	75,1	78,8	66,4	72,2	75,8
合計防汚成分 体積%	**25,3**	**25,0**	**15,0**	**5,0**	**25,0**	**30,1**	**20,0**	**25,0**	**30,1**	**20,0**
Cu20 体積%	**20,3**	**25,0**	**15,0**	**5,0**	0,0	**5,0**	**5,0**	**0,0**	**5,0**	**5,0**
Cu-Pt 体積%	5,0	0,0	0,0	0,0	**25,0**	**25,0**	**15,0**	0,0	0,0	0,0
Zn-EtFAA 体積%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	**25,0**	**25,0**	**15,0**
合計防汚成分 重量%	**66,4**	**53,8**	**36,5**	**14,2**	**25,8**	**39,6**	**28,6**	**25,8**	**39,6**	**28,6**
Cu20 重量%	**61,8**	**53,8**	**36,5**	**14,2**	0,0	**15,9**	**15,1**	0,0	**15,9**	**15,1**
Cu-Pt 重量%	**4,5**	0,0	0,0	0,0	**25,8**	**23,7**	**13,5**	0,0	0,0	0,0
Zn-EtFAA 重量%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	**25,8**	**23,7**	**13,5**

【００８０】

【表１０】

表4 塗料及び対照塗料の組成

成分	陽性対照																							
ガムロジン	10,5	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
Laroflex MP25	3,5	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
塩素化パラフィン/Disperbyk161	4,1	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
タルク (PKS)	8,6	9,2	6,1	12,4	9,2	6,1	12,4	9,2	6,1	12,4	9,2	6,1	12,4	9,2	6,1	12,4	9,2	6,1	12,4	9,2	6,1	12,4	9,2	6,1	12,4
赤色酸化鉄	1,6	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
酸化亜鉛	4,9	5,2	4,8	5,4	5,2	4,8	5,4	5,2	4,8	5,4	5,2	4,8	5,4	5,2	4,8	5,4	5,2	4,8	5,4	5,2	4,8	5,4	5,2	4,8	5,4
Cu2O	**36,8**		**7,7**	**7,7**		**7,7**	**7,7**		**7,7**	**7,7**			**7,7**	**7,7**			**7,7**	**7,7**			**7,7**	**7,7**		**7,7**	**7,7**
CuPT	**2,7**																								
Deriv-2-Cu		**11,5**	**11,5**	**6,9**																					
Deriv-3-Cu					**11,5**	**11,5**	**6,9**																		
Deriv-4-Cu										**11,5**	**11,5**	**6,9**													
Deriv-5-Cu													**11,5**	**11,5**	**6,9**										
Deriv-6-Cu																**11,5**	**11,5**	**6,9**							
Deriv-7-Cu																					**11,5**	**11,5**	**6,9**		
Deriv-6-zn																									
Deriv-7-Zn																									
Disparlon A650-20x	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Bentone 38	0,4	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
キシレン(ポリマー)	13,9	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
キシレン	11,1	5,4	7,2	8,2	5,4	7,2	8,2	5,4	7,2	8,2	5,4	7,2	8,2	5,4	7,2	8,2	5,4	7,2	8,2	5,4	7,2	8,2	5,4	7,2	8,2
キシレン(追加)		0,0	0,0	0,0	8,6	4,3	6,4	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	2,1		4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	8,6	6,4	6,4
合計	100,0	63,3	69,3	72,6	71,8	73,5	79,0	67,5	73,5	76,8	67,5	71,4	72,6	67,5	73,5	76,8	71,8	75,7	79,0						

表4(続)

合計防汚成分 体積%	25,3	25,0	30,0	20,0	25,0	30,0	20,0	25,0	30,0	20,0	25,0	30,0	20,0	25,0	30,0	20,0	25,0	30,0	20,0	
Cu2O 体積%	20,3	0,0	5,0	5,0	0,0	5,0	5,0	0,0	5,0	5,0	0,0	5,0	5,0	0,0	5,0	5,0	0,0	5,0	5,0	
Cu-Pt 体積%	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
誘導体 体積%	0,0	25,0	25,0	15,0	25,0	25,0	15,0	25,0	25,0	15,0	25,0	25,0	15,0	25,0	25,0	15,0	25,0	25,0	15,0	
合計防汚成分 重量%	53,8	25,9	39,5	28,7	25,9	39,5	28,7	25,9	39,5	28,7	25,9	39,5	28,7	25,9	39,5	28,7	25,9	39,5	28,7	
Cu2O 重量%	50,1	0,0	15,9	15,2	0,0	15,9	15,2	0,0	15,9	15,2	0,0	15,9	15,2	0,0	15,9	15,2	0,0	15,9	15,2	
Cu-Pt 重量%	3,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
誘導体 重量%	0,0	25,9	23,6	13,5	25,9	23,6	13,5	25,9	23,6	13,5	25,9	23,6	13,5	25,9	23,6	13,5	25,9	23,6	13,5	

【図面】

【図１】

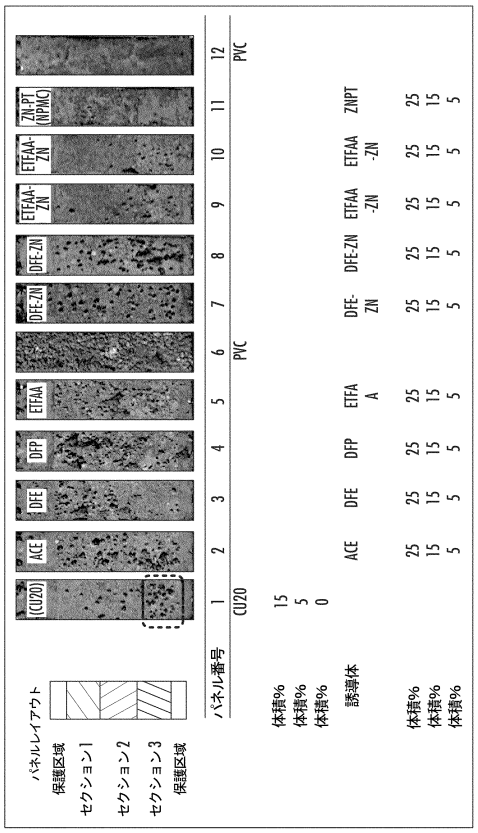


FIG. 1

【図２】

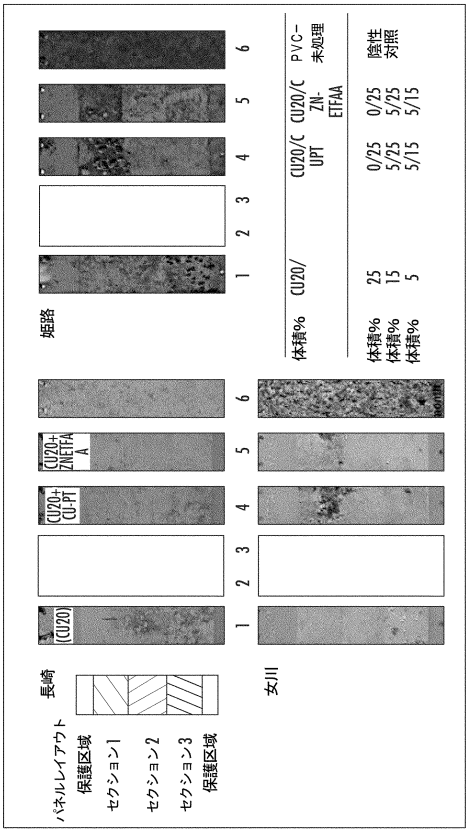


FIG. 2

【図３】

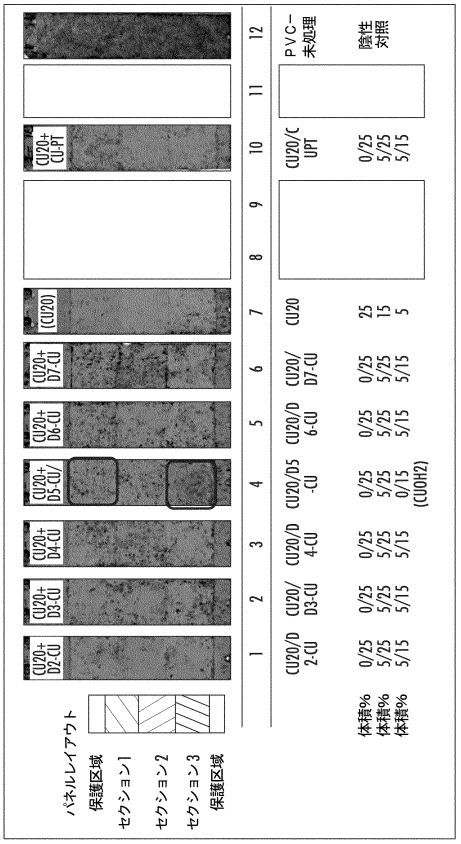


FIG. 3

フロントページの続き

(51)国際特許分類			FI	
A01P	*15/00*	*(2006.01)*	A01P	15/00
C09D	*5/14*	*(2006.01)*	C09D	5/14
C09D	*5/16*	*(2006.01)*	C09D	5/16
C09D	*7/63*	*(2018.01)*	C09D	7/63
C09D	*201/00*	*(2006.01)*	C09D	201/00

スイス国、４１３２・ムッテンツ、キルヒリュティシュトラーセ・２
(72)発明者　リーグラー，ユルゲン
スイス国、３９３０・フィスプ、ベーレットシュトラーセ・６・アー
(72)発明者　ファン・アーケン，ペーテル
ベルギー国、３１３０・ベーテコム、プロフ・シャーペラーン・２０２

審査官　長谷川 莉慧霞

(56)参考文献　特開平０４－３３１２０７（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２４８２０７（ＪＰ，Ａ）
特表２０１１－５２４７９５（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２９６１５３（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－００９３６４（ＪＰ，Ａ）
特表２０１１－５０６７３９（ＪＰ，Ａ）
特表２０１７－５０９５０６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ａ０１Ｎ
Ａ０１Ｐ
Ｃ０９Ｄ
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）