

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4657409号
(P4657409)

(45) 発行日 平成23年3月23日 (2011.3.23)

(24) 登録日 平成23年1月7日 (2011.1.7)

(51) Int.Cl.

F I

B05D 5/00 (2006.01)

B05D 5/00 H

B05D 7/14 (2006.01)

B05D 7/14 M

B05D 7/24 (2006.01)

B05D 7/24 302Y

請求項の数 10 外国語出願 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-297993
 (22) 出願日 平成11年10月20日 (1999.10.20)
 (65) 公開番号 特開2000-197851 (P2000-197851A)
 (43) 公開日 平成12年7月18日 (2000.7.18)
 審査請求日 平成18年10月17日 (2006.10.17)
 (31) 優先権主張番号 09/217882
 (32) 優先日 平成10年12月21日 (1998.12.21)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 506390498
 モーメンティブ・パフォーマンス・マテリア
 アルズ・インク
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 アルバ
 ニー コーポレート ウッズ ブールヴァ
 ード 22
 (74) 代理人 100116872
 弁理士 藤田 和子
 (72) 発明者 オーウェン・メイナード・ハーブリン
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、クリフ
 トン・パーク、ヴィレッジ、21ディー
 アール

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属表面の傷付いた汚損除去コーティング領域を回復する方法並びに該方法で得られる表面

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属基材上の傷付いた汚損除去コーティング領域の汚損除去作用を回復する方法であって、

(a) 傷付いた汚損除去コーティング領域を大気条件下において (i) シラノール末端ポリジオルガノシロキサンと (ii) 該シラノール末端ポリジオルガノシロキサンの重量を基準にして 0.5 重量% ~ 5.5 重量% のアミノアルキルトリアルコキシシランとを含んでなる二液型縮合硬化シリコーン R T V の形態の接着促進剤組成物の有効量で処理し、かつ

(b) 上記 (a) で処理した領域にトップコートとして二液型シリコーン縮合硬化 R T V 汚損除去コーティング組成物を塗布することを含んでなる方法。

【請求項 2】

前記二液型縮合硬化シリコーン R T V 接着促進剤が、シラノール末端ポリジオルガノシロキサンを基準にして、0.1 重量% ~ 10 重量% のアルキルシリケート及び 0.1 重量% ~ 5 重量% の金属イオンを含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記段階 (b) で塗布される二液型縮合硬化 R T V 汚損除去コーティング組成物が、シリコーン R T V 結合層とシリコーン R T V トップコートからなる二重汚損除去コーティングを含んでなる、請求項 1 記載の方法。

10

20

【請求項 4】

前記二重汚損除去コーティング中のシリコン R T V 結合層が重合性低分子量有機材料とヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサンとのシラノール末端反応生成物を含んでなる、請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

前記アミノアルキルトリアルコキシシランが - アミノプロピルトリメトキシシランである、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

前記シリコン R T V 接着促進剤の二液成分を、調製したての単一有機溶剤ブレンドとして傷付いた汚損除去コーティング領域に噴霧する、請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 7】

請求項 1 記載の方法であって、

(a) 傷付いた汚損除去コーティング領域を大気条件下において (i i i) シラノール末端ポリジメチルシロキサンと (i i) 該シラノール末端ポリジメチルシロキサンの重量を基準にして 0 . 5 重量 % ~ 5 . 5 重量 % の - アミノプロピルトリメトキシシランとを含んでなる二液型縮合硬化シリコン R T V の形態の接着促進剤組成物の有効量で処理し、かつ

(b) 上記 (a) で処理した領域に二液型シラノール縮合硬化 R T V 汚損除去コーティング組成物を塗布することを含んでなる方法。

20

【請求項 8】

前記接着促進剤組成物が有効量のエチルシリケートとジブチルスズオキシドを有する、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

前記接着促進剤を、外部混合スプレーノズルを備えた二液スプレーガンを用いて、傷付いた領域に噴霧する、請求項 7 記載の方法。

【請求項 10】

前記金属基材が船舶の船殻である、請求項 7 記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

30

【発明の技術的背景】

本発明は、船舶の船殻の表面のような金属基材の傷付いた汚損除去コーティング (foul release coating) 領域を有機ケイ素接着促進剤組成物で処理する方法に関する。かかる有機ケイ素接着促進剤組成物を塗布した後は、二重シリコン汚損除去コーティング系の塗布が容易になる。

【0002】

船底のように海水中に没する金属構造体には一般にフジツボや棲管虫や藻類などの生物が群がって、かかる構造体の表面に付着するようになり、抵抗の増加によって燃料消費の増大を引き起こすことがある。慣例として、このような露出される基材の表面を処理して汚損生物の付着を最小限にするため防汚塗料が用いられる。シリコン類は、米国特許第 4025693 号、同第 4080190 号及び同第 4227929 号に記載されている通り、有効な防汚塗料として早くも 1970 年代には知られていた。

40

【0003】

シリコン類は海水と接しているときは有効な防汚コーティングと認められるものの、シリコン類はエポキシ樹脂のような各種有機材料の耐腐食性を有していない。その結果、船舶の船殻を前もって研磨して金属表面を露出させた後にその金属表面に大気条件下で耐腐食性エポキシコーティングを塗布するのが普通である。続いてシリコンのような防汚コーティングで処理するには、一般にシリコンをエポキシ表面に結合するためのタイコートが必要とされる。

【0004】

50

Griffithの米国特許第5449553号(その開示内容は文献の援用によって本明細書に取り込まれる)には、無毒性防汚系が開示されており、二重シリコン汚損除去コーティングが用いられている。該シリコンコーティングの一つはGE RTV11のような室温加硫性(RTV)組成物である。RTV組成物は半硬化結合層の上に塗布されるが、この半硬化結合層自体はエポキシコーティング上に塗布できる。半硬化結合層の構成成分には、ヒドロキシ末端オルガノポリシロキサンと重合性単量体(例えばスチレン)又は共役ジオレフィン(例えば1,3-ブタジエン)との反応生成物が含まれている。このヒドロキシ末端オルガノポリシロキサン反応生成物は湿分不在下で、エチルシリケートとジブチルスズプトキシクロライドの部分加水分解生成物と一緒にされ、縮合硬化RTV組成物を形成する。

10

【0005】

Griffithの米国特許第5449553号には、Wacker silicones Corporation(米国ミシガン州エイドリアン)製のSilgan J-501として言及されている関連した半硬化結合層組成物も示されている。Silgan J-501も船舶の船殻のようなエポキシ処理した鋼基材に直接塗布することができ、後で塗布される外側シリコンRTV除去層に対するアンカーとして役立つことができる。これらのRTVの組合せは、「二重シリコン汚損除去系」という表現で包括することができるが、船舶の船殻、さらに具体的にはエポキシコートした鋼製船殻に適切に固着すれば汚損除去系として有効であることが判明している。

【0006】

20

しかし、各硬化シリコン層間の接着、すなわちシリコンRTV汚損除去コーティングと上述のシリコン有機結合層との接着は概して満足のいくものであるものの、シリコン結合層と船舶の船殻上のエポキシコーティングとの間の接着にはエポキシ含有「タックコート」が必要とされることが経験的に判明している。その結果、船舶の船殻用の十分な汚損除去コーティング系には、概して、最初の耐腐食性エポキシコーティングと、エポキシタックコートもしくはミストコートと、シリコン結合層と海水と直接接するシリコン汚損除去トップコートからなる多層コーティング系が必要とされる。さらに、シリコンRTV汚損除去トップコートの十分な接着には概して塗布したてのシリコン結合層が必要とされる。

【0007】

30

その結果、船舶がその船殻の周りに傷を負った場合は、たとえ限られた領域であっても、多層シリコン-エポキシコーティング層の1層以上の貫通もしくは破壊に至る可能性があり、複雑もしくは面倒な補修処置が往々にして必要となる。例えば、多層シリコン-エポキシコーティング層の回復には、研磨したての鋼表面に元の耐腐食性エポキシコーティングを再塗装し、次いでエポキシ層をタイコートで処理した後、二重シリコン汚損除去コーティング系を塗布することが必要とされることがある。

【0008】

そこで、船舶の船殻の傷付いた領域に二重シリコン汚損除去系を効果的に直接塗布することのできる簡単なパッチもしくは補修プロセスを提供することが望ましい。

【0009】

40

【発明の簡単な概要】

本発明は、有効量のアミノアルキルトリアルコキシシラン(例えば - アミノプロピルトリメトキシシラン)を含む特定の二液型シリコンRTV組成物(本明細書中では以下「シリコン接着促進剤」と呼ぶ)の塗布が船舶の船殻の傷付いた領域のパッチコートとして有効に塗装でき、二重シリコン汚損除去コーティングの塗装ができるようになるという発見に基づくものである。

【0010】

例えば、船殻の傷が露出金属面、露出エポキシ面、露出シリコン面又はこれらの組合せを含んでいたとしても、上述のシリコン接着促進剤が二重シリコン汚損除去系用の「パッチコート」として効果的に使用することができることが今回判明した。具体的な補修

50

状況下では、所望により、シリコーン R T V トップコートを直接塗布できるように二重シリコーン汚損除去系中のシリコーン結合層を省くこともでき、シリコーン R T V トップコートはシリコーン接着促進剤の硬化したての面に塗布できる。

【 0 0 1 1 】

【 発明の態様 】

本発明では、金属基材上の傷付いた汚損除去コーティング領域の汚損除去作用を回復する方法であって、

(a) 傷付いた汚損除去コーティング領域を大気条件下において (i) シラノール末端ポリジオルガノシロキサンと (i i) 該シラノール末端ポリジオルガノシロキサンの重量を基準にして約 0 . 5 重量 % ~ 約 5 . 5 重量 % のアミノアルキルトリアルコキシシランとを含んでなる二液型縮合硬化シリコーン R T V の形態の接着促進剤組成物の有効量で処理し、かつ

(b) 上記 (a) で処理した領域にトップコートとして二液型シリコーン縮合硬化 R T V 汚損除去コーティング組成物を塗布する

ことを含んでなる方法が提供される。

【 0 0 1 2 】

本発明では、上述の方法で処理して得られる金属基材も提供される。

【 0 0 1 3 】

【 発明の詳しい説明 】

本発明で用いる「二液型 R T V」という表現は、場合によって「第 1 成分」及び「第 2 成分」と呼ぶ液体シリコーン混合物が両者を室温で混ぜ合わせたときに液体状態からゴム弾性もしくはゴム状態へと転化されることを意味する。

【 0 0 1 4 】

第 1 成分中には、一般にシラノール末端ポリジオルガノシロキサンのような線状シリコーンポリマー、好ましくはシラノール末端ポリジメチルシロキサンが炭酸カルシウムのような充填剤とともに存在する。第 2 成分中には、一般に 1 種類以上の金属イオン (カルボン酸の金属塩等) 又は金属化合物 (例えばジブチルスズオキシドのようなスズの酸化物等) を部分縮合アルキルシリケート (例えばエチルシリケート) とともに含む硬化剤が存在する。金属イオンは、シラノール末端ポリジオルガノシロキサンを基準にして約 0 . 1 重量 % ~ 5 重量 % の量で存在し得る。アルキルシリケートは、シラノール末端ポリジオルガノシロキサンを基準にして約 0 . 1 重量 % ~ 1 0 重量 % の量で存在し得る。

【 0 0 1 5 】

上述の構成成分に加えて、二液型シリコーン R T V の両成分は、それぞれ、これらの塗料様材料の塗布を容易にするため、炭化水素溶剤のような有機溶剤、例えばミネラルスピリットを過半量含んでいることが多い。

【 0 0 1 6 】

ある状況下では、予め十分な注意を払っておかないと、二液型シリコーン R T V 組成物を混合した後のポットライフ (「ワークタイム」と呼ばれることもある) が、望ましい塗装結果を達成するには短すぎることもある。例えば、5 分のポットライフでは使用がかなり難しくなる。ポットライフを延ばすのに用いることのできる一つの方法は、外部混合スプレーノズルを備えた二槽式圧力供給系を用いることである。もう一つの方法は、米国特許第 3 8 8 8 8 1 5 号 (その開示内容は文献の援用によって本明細書に取り込まれる) に教示されている通り、酸素化溶剤を使用すること、或いは触媒を改質することである。

【 0 0 1 7 】

本発明の実施に用いられるアミノアルキルトリアルコキシシランは好ましくは - アミノプロピルトリメトキシシランであるが、 $\text{NH}_2\text{R Si}(\text{OR}^1)_3$ (式中、R はメチレン、ジメチレン又は $\text{C}_{(4-8)}$ アルキレンであり、 R^1 は $\text{C}_{(1-8)}$ アルキルである) のような他のアミノアルキルトリアルコキシシランを使用することもできる。

【 0 0 1 8 】

当業者が容易に本発明を実施できるように、以下の実施例を例示のために挙げるが、本発

10

20

30

40

50

明を限定するためのものではない。特記しない限り、部はすべて重量部である。

【0019】

【実施例】

接着強さは、鋼基材表面に約16ミルの厚さで塗布した硬化性二液性RTV混合物中に埋め込まれた一連の鋼製ドリから得た。一つの系列では、一年経過したエポキシ樹脂でコートした鋼基材を用いた。もう一つの系列では、1年経過したエポキシ樹脂コーティングと二重シリコン汚損除去コーティングで処理した鋼基材であり、傷を模擬すべく擦って丸のみで彫りを付けた。接着測定値は、K T A C o m p a n y (米国ペンシルヴァニア州ピッツバーグ)のH A T E M A R K 1 V試験装置を用いてポータブルアドヒージョンに関するA S T M D - 4 5 4 1 に準じて得た値である。

10

【0020】

接着試験に使用した硬化性二液型シリコンRTV混合物は、以下「E x s i l 2 2 0 0 トップコート」というが、これはG E S i l i c o n e s (米国ニューヨーク州ウォーターフォード)の製品である。

【0021】

E x s i l 2 2 0 0 トップコートを塗布する前に、上述の鋼基材を二液型縮合硬化RTVの形態のシリコン接着促進剤もしくは「パッチコート」で処理した。例えば、一つの系列では、シリコン接着促進剤組成物はエポキシコートされた鋼基材に直接塗布される。第二の系列では、接着促進剤は、1年経過した多層エポキシ及びシリコンでコートされた鋼基材で傷を模擬すべく擦って丸のみで彫りを付けたものに対して塗布される。二液性縮合硬化RTVは、大気条件下、すなわち大気温度、大気圧及び大気湿度条件下で基材に塗布した。

20

【0022】

二液性シリコン接着促進剤、すなわちタイコート組成物の第1成分は、ヘプタン約40重量%と、G E S i l i c o n e s (米国ニューヨーク州ウォーターフォード)の製品であるS E A 2 1 0 A 約60重量%である。S E A 2 1 0 A は3000センチポアズのシラノール末端ポリジメチルシロキサン約25重量%と沈殿ステアリン酸処理C a C O₃ 50重量%とからなる。シリコン接着促進剤組成物の第2成分はミネラルスピリット62%と、部分縮合エチルシリケート11.3%と、可溶化ジブチルスズオキシド3.8%と、-アミノプロピルトリメトキシシラン22.5%とからなる。所望により、均一に混合する程度を容易にするための指示薬として、少量の染料を用いることもできる。

30

【0023】

以下に、「トップコート」と呼ばれるE x s i l 2 2 0 0 トップコートに浸した鋼ドリを用いて得られた接着試験の結果を示す。トップコートの前に各鋼基材に塗布されるシリコン接着促進剤は「タイコート」と呼ぶ。鋼基材には、エポキシコート鋼基材(すなわち「エポキシ/鋼」)とエポキシ-二重シリコンコート鋼基材(すなわち「エポキシ-シリコン/鋼」)とがある。全硬化時間は18時間として示したが、これはシリコンRTV塗布から試験測定の間の期間をカバーしている。

【0024】

「破壊の形式」という項目で、接着とはトップコートとタイコートとがきれいに剥離することを意味し、凝集とはトップコートとタイコートが剥離する代わりにトップコート壁内で破壊が起こることを意味する。

40

【0025】

【表1】

鋼 基 材	接着力(psi) [2回の試験の平均]	破壊の形式 [接着又は凝集]
18時間硬化 エポキシ/鋼	375	凝集
+1週 塩浴	375	凝集
+3週 塩浴	400	凝集
エポキシ-シリコーン/鋼	313	凝集

10

【 0 0 2 6 】

上記の結果は、接着促進剤もしくはタイコートと呼ぶ二液型縮合硬化 R T V が、船舶の船殻の傷付いたシリコーン汚損除去コーティングの補修に利用できることを示している。上記の凝集破壊の結果とは対照的に、古いエポキシ表面又は古い二重汚損除去シリコーン表面に対してタイコートを用いずに直接トップコートを施した同様のパッチ試験では接着破壊が起きた。

フロントページの続き

(72)発明者 ケニス・マイケル・キャロル

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、オーバニー、パークシャー・ブルヴァード、230番

審査官 横島 隆裕

(56)参考文献 特表平05-505845(JP,A)

特開平01-207365(JP,A)

特開平10-000419(JP,A)

米国特許第05449553(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B05D 1/00-7/26