

(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2017-505706

(P2017-505706A)

(43) 公表日 平成29年2月23日(2017.2.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B05D 7/24 (2006.01)	B05D 7/24	302Y 4D075
C09D 183/04 (2006.01)	C09D 183/04	4J038
C09D 5/16 (2006.01)	C09D 5/16	
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	
	B05D 7/24	303E
審査請求 有 予備審査請求 有 (全 20 頁)		

(21) 出願番号	特願2016-535052 (P2016-535052)	(71) 出願人	500286643
(86) (22) 出願日	平成26年12月1日 (2014.12.1)		アクゾ ノーベル コーティングス インターナショナル ビー ヴィ
(85) 翻訳文提出日	平成28年6月9日 (2016.6.9)		オランダ アルンヘム 6824 ベー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/076120		エム フェルベルウェッヒ 76
(87) 国際公開番号	W02015/082408	(74) 代理人	100092783
(87) 国際公開日	平成27年6月11日 (2015.6.11)		弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	13195539.5	(74) 代理人	100095360
(32) 優先日	平成25年12月3日 (2013.12.3)		弁理士 片山 英二
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄
		(74) 代理人	100128484
			弁理士 井口 司
		(74) 代理人	100104282
			弁理士 鈴木 康仁
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 基体上の老朽化被覆層を覆うための方法及び該方法における使用に好適な被覆組成物

(57) 【要約】

本発明は、基体上の老朽化被覆層を覆う方法、及び、この方法において使用することができる被覆組成物に関連する。被覆組成物は典型的には汚損被覆組成物であり、硬化性又は架橋性のオルガノシロキサンポリマー、有機ビスマス化合物及びシランカップリング剤を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 硬化性又は架橋性のオルガノシロキサンポリマー、有機ビスマス化合物及びシランカップリング剤を含む被覆組成物を提供すること、

b) 前記被覆組成物の層を基体上の老朽化被覆層に塗布すること、

c) 前記被覆組成物を硬化及び/又は架橋させて、硬化及び/又は架橋させられた被覆層を形成すること

によって基体上の老朽化被覆層を覆う方法であって、

老朽化被覆層が 6 ヶ月よりも前に塗布された被覆層である、方法。

【請求項 2】

前記老朽化被覆層は硬化又は架橋させられたオルガノシロキサンポリマーを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 c) で形成される前記硬化させられた被覆層は水域環境における汚損を阻止することができる汚損剥離被覆物である、請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の方法。

【請求項 4】

前記老朽化被覆層は、水没及び非水没を交互に受けることになる人工構造物のある領域、例えば船の外殻に位置する老朽化した汚損剥離被覆層である、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

工程 c) で形成される前記硬化させられた被覆層がさらに 1 つ又はそれ以上の被覆組成物の層により覆われる、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

前記シランカップリング剤がアミノ官能性シラン又はエポキシ官能性シランである、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

前記シランカップリング剤が $C_2 \sim C_{10}$ アルコキシ基を含むアミノ官能性シランである、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記シランカップリング剤がアミノシラン、例えば N - 2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシランなどである、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

前記有機ビスマス化合物がビスマスのカルボン酸塩、例えばネオデカン酸ビスマスである、請求項 1 から 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

前記被覆組成物が、0.2 重量% ~ 2.0 重量%の前記有機ビスマス化合物と、0.1 重量% ~ 1.0 重量%の前記シランカップリング剤とを含む(但し、重量は被覆組成物の総重量に基づく)、請求項 1 から 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

前記硬化性オルガノシロキサンポリマーは、一般構造 - [Si R¹ R² - O] - の繰り返しユニット(式中、R¹及びR²は独立して、水素、アルキル、アリール、アラルキル、及びビニル基から選択される)を含む、請求項 1 から 10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

R¹及びR²が独立してメチル及びフェニルから選択され、好ましくはR¹及びR²がメチルである、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

請求項 1 から 12 のいずれかに記載される方法に従って被覆されている、水没及び非水没を交互に受けることになる基体、例えば船殻。

【請求項 14】

a) 硬化性又は架橋性のオルガノシロキサンポリマー、有機ビスマス化合物及びシラン

10

20

30

40

50

カップリング剤を含む被覆組成物を提供すること、

b) 前記被覆組成物の少なくとも1つの層を基体上の老朽化被覆層に塗布すること、

c) 前記少なくとも1つの被覆組成物の層を硬化及び/又は架橋させて、硬化及び/又は架橋させられた被覆層を前記基体に形成すること、及び

d) 前記被覆された基体を水域環境に置くこと

によって水域環境における基体の汚損を防止する方法であって、

老朽化被覆層が6ヶ月よりも前に塗布された被覆層である、方法。

【請求項15】

水域環境におけるバイオフィーム及び/又は水生生物の汚損を防止するための老朽化被覆層により既に覆われている基体における、請求項1から12のいずれかで定義されるような被覆組成物の被覆物としての使用であって、老朽化被覆層が6ヶ月よりも前に塗布された被覆層である、使用。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基体上の老朽化被覆層を覆う新規な方法に関連する。本方法に従って塗布される被覆組成物は、水域環境における人工構造物の表面における汚損を阻止するために、又は、多層被覆システムにおける中間被覆物（すなわち、タイコート被覆物）を形成するために好適である。したがって、本発明はまた、汚損剥離（fouling-release）被覆組成物又は中間被覆組成物、及び、本方法に従って、かつ、本明細書中に記載されるような被覆組成物により被覆されている基体、例えば、人工構造物（例えば、船殻など）にも関連する。

20

【背景技術】

【0002】

人工構造物、例えば、船（boat、ship）の外殻、浮標、掘削用プラットフォーム、乾ドック設備、石油・ガス生産リグ及び浮体式貯蔵設備、水産養殖用の設備及び漁網、エネルギー生成装置の水中部分、並びに、水域環境（すなわち、海洋環境）に沈められるパイプは、バイオフィーム及び水生生物（例えば、緑藻類及び褐藻類、フジツボ類並びにイガイ類など）による汚損を受けやすい。そのような構造物は一般に金属製であり、しかし、他の構造物（例えば、コンクリートなど）もまた含む場合がある。この汚損は、水中移動時の摩擦抵抗を増大させ、その結果が、低下した速度及び増大した燃料コストであるので、船の外殻に関して面倒なものである。汚損は、静的構造物に関して、例えば、掘削プラットフォーム及び石油・ガス生産精製貯蔵リグの脚部などに関して面倒なものである。これは第1には、波及び潮流に対する厚い汚損層の抵抗が、予測できない潜在的に危険な応力を構造体において生じさせ得るからであり、第2には、汚損は、構造物を欠陥（例えば、応力亀裂及び腐食など）について検査することを困難にするからである。汚損は、パイプにおいて、例えば、冷却水の取水口及び排出口などにおいて面倒なものである。これは、有効断面積が汚損によって減少し、その結果、流速が低下するからである。

30

【0003】

ある種の被覆物、例えば、エラストマー（例えば、シリコンゴムなど）は、水生生物による汚損を受けにくい。これらが英国特許第1,307,001号及び米国特許第3,702,778号に記載される。そのような被覆物は一般に疎水性であり、定着を物理的に妨げる、及び/又は、生物が容易に付着することができない表面をもたらすと考えられている。したがって、そのような被覆物は、汚損防止（anti-fouling）被覆物というよりはむしろ、汚れ剥離（foul-release）被覆物又は汚損剥離被覆物と呼ぶことができる。汚れ剥離特性をフジツボ付着測定（例えば、ASTM D5618-94）によって特徴づけることができる。下記のフジツボ付着値がこの方法によって記録されている：シリコン表面（0.05MPa）、ポリプロピレン表面（0.85MPa）、ポリカーボネート表面（0.96MPa）、エポキシ表面（1.52MPa）及びウレタン表面（1.53MPa）（J.C. Lewthwaite、A.F. Molland及びK.W. Thomas、「An Investigation into

40

50

the variation of ship skin fictional resistance with fouling」、Trans. R.I.N.A.、Vol. 127、pp. 269-284、London (1984))。被覆物が汚れ剥離性であると見なされ得るか否かの目安として：汚れ剥離被覆物は通常、平均フジツボ付着値が0.4MPa未満である。

【0004】

国際公開第02/074870号には、低い表面エネルギー及び好適なゴム状弾性を有する代替的な汚損剥離組成物が記載される。この汚損防止組成物は、硬化ポリマー又は架橋ポリマー（但し、このポリマーはペルフルオロポリエーテル成分を含まない）と、フッ素化されたアルキル含有又はアルコキシ含有のポリマー又はオリゴマーとを含む。

【0005】

国際公開第03/024106号には、硬化性ポリマー又は架橋性ポリマー及び特定のステロール又はステロール誘導体（具体的にはラノリンの修飾された形態）を含む汚損剥離組成物が記載される。

【0006】

しかしながら、汚損剥離被覆物は有限の指定された供用寿命を有するだけである。典型的には、汚損剥離被覆物のこの有限の指定された供用寿命は約5年である。この供用期間が終了したときには、性能を維持するために汚れ剥離性の新たな塗膜を塗布することが一般的である。老朽化した被覆物、具体的には、永続的に水中に没しない船体のそのような区域（例えば、水線部域、飛沫帯域及び暴露域など）における老朽化した汚れ剥離被覆物を過度に覆うときに認められる特定の問題が、新しい被覆層の老朽化被覆層に対する不良な接着である。老朽化（した）被覆層によって、典型的には、これは、新たに塗布されていない被覆層、具体的には、6ヶ月よりも前に塗布された被覆層を意味すると理解される。

【0007】

船の外殻の水線部域は、貨物の積載及びそのバラスト状態に依存して水没及び非水没を交互に受ける、満載喫水線と空荷喫水線との間の船の区域である。その結果、水線部域は湿潤状態と乾燥状態とを繰り返すことになり、大気暴露にさらされ、その結果として、新しい汚れ剥離被覆層の老朽化した汚れ剥離被覆層に対する接着に関する重大な問題に見舞われる。

【0008】

現在のところ、水没及び非水没を交互に受ける区域（例えば、船殻の水線部域など）における新しい被覆物スキームの受け入れられ得る接着を保証するための唯一の公知の方法が、老朽化した被覆物スキームを除き、その後、新しい被覆物スキームを再度施すことである。これは費用及び時間がかかり、しかしながら、他の公知の選択肢が存在しない。同様な問題が、被覆物が船以外の物体の非永続的水没域に塗布されるときに当てはまる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】英国特許第1,307,001号

【特許文献2】米国特許第3,702,778号

【特許文献3】国際公開第02/074870号

【特許文献4】国際公開第03/024106号

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】J.C. Lewthwaite、A.F. Molland及びK.W. Thomas、「An Investigation into the variation of ship skin fictional resistance with fouling」、Trans. R.I.N.A.、Vol. 127、pp. 269-284、London (1984)

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0011】

10

20

30

40

50

驚くべきことに、本発明者らは、硬化性又は架橋性のオルガノシロキサンポリマーと、他の材料の特定の組合せを含む被覆組成物であって、様々な成分のこの組合せを含まない被覆物と比較して、この被覆組成物から形成される新しい被覆層の老朽化被覆層に対する著しく改善された接着を有する被覆組成物を調製している。接着における改善とは、老朽化被覆層を除くことが、被覆組成物の新しい層を塗布する前においてもはや必要でないことを意味する。このことは、時間及び資源の節約、並びに、大気中に放出される揮発性有機物質の量における削減をもたらす。

【0012】

第1の態様において、本発明は、基体上の老朽化被覆層を、

a) 硬化性又は架橋性のオルガノシロキサンポリマー、有機ビスマス化合物及びシランカップリング剤を含む被覆組成物を提供すること、

b) 前記被覆組成物の層を老朽化被覆層に塗布すること、及び

c) 前記被覆組成物を硬化及び/又は架橋させて、硬化及び/又は架橋させられた被覆層を形成すること

によって覆う方法であって、

老朽化被覆層が、6ヶ月よりも前に塗布された被覆層である、方法に関連する。

【発明を実施するための形態】

【0013】

表現「前記被覆組成物の層を老朽化被覆層に塗布する」は、(i)前記被覆組成物の層を老朽化被覆層の一部に塗布すること、及び、(ii)前記被覆組成物の層を老朽化被覆層の全体に塗布することを包含することを理解しなければならない。

【0014】

典型的には、老朽化被覆層は、硬化又は架橋させられたオルガノシロキサンポリマーを含む。

【0015】

老朽化被覆層は、水没及び非水没を交互に受けることになる(すなわち、永続的に水没しない)人工構造物の領域に位置する老朽化した汚損剥離被覆層である場合がある。これはときには、本明細書中では「人工構造物の非永続的水没領域」として示される。水没及び非水没を交互に受けるそのような人工構造物の一例が船の外殻である。

【0016】

工程c)で形成される硬化させられた被覆層は、水域環境における汚損を阻止することができる汚損剥離被覆物である場合がある。

【0017】

代替では、工程c)で形成される硬化させられた被覆層はさらに、1つ又はそれ以上の層の被覆組成物により(全体又は一部が)覆われる場合がある。この場合、工程c)で形成される硬化させられた被覆層は中間被覆層であり、ときにはタイコート層と呼ばれることがある。この場合の1つ又はそれ以上の層の被覆組成物は汚損剥離被覆組成物である場合があり、及び/又は、硬化性若しくは架橋性のオルガノシロキサンポリマーを含む場合がある。必要に応じて、この場合の1つ又はそれ以上の層の被覆組成物は、本明細書中で定義されるような本発明の被覆組成物である場合がある。

【0018】

工程c)で形成される硬化させられた被覆層は、この硬化層が塗布される老朽化した汚損剥離被覆層に対する良好な接着を有する。接着試験が下記の実施例において記載される。良好な接着又は申し分ない接着を有する被覆物は、接着試験におけるスコアが4又は5である被覆物を意味する。まずまずの接着/適度な接着を有する被覆物は、接着試験におけるスコアが3である。不良な接着を有する被覆物は、接着試験におけるスコアが3未満である。

【0019】

上記シランカップリング剤は、例えば、アミノ官能性シラン又はエポキシ官能性シランである場合がある。アミノ官能性又はエポキシ官能性のシランはC₂~C₁₀アルコキシ

10

20

30

40

50

基を含む場合がある。

【0020】

上記シランカップリング剤は一般構造 $R^3 - Si - X_3$ (式中、 R^3 は反応性有機官能基であり、 X は加水分解可能基である) を有する場合がある。

【0021】

X は典型的には、アルコキシ、アシルオキシ、ハロゲン又はアミンである。例えば、アルコキシは $C_1 \sim C_6$ アルコキシ (例えば、メトキシ基又はエトキシ基) である場合があり、アシルオキシはフェニルオキシである場合があり、ハロゲンはクロリド又はブロミドである場合がある。

【0022】

R^3 は、1個～10個の炭素原子 (例えば、2個～10個の炭素原子) を含有する、必要に応じて置換されたアルキル基又はアリール基である場合がある。 R^3 が、1個～10個の炭素原子を含有する置換アルキル基又はアリール基であるならば、 R^3 は好ましくは、1つ又はそれ以上のアミン官能基又はエポキシ官能基により置換される。これらの場合において、上記シランカップリング剤は丁寧には、アミノ官能性シラン又はエポキシ官能性シランとして記載される場合がある。

【0023】

好適には、 R^3 は、1つ又はそれ以上のアミン基により置換される、1個～10個の炭素原子を含有するアルキル基又はアリール基、或いは、1つ又はそれ以上のアミン基により置換される、5個～10個の炭素原子を含有するアリール基 (例えば、フェニル基) である。これらのアミン基は、1つ又はそれ以上の第一級アミン基、第二級アミン基又は第三級アミン基である場合がある。

【0024】

本発明の被覆組成物において使用されるための好適なアミン官能性シランカップリング剤は下記の構造を有する： $(R^4 - O)_3 - Si - R^5 - NH_2$ 、式中、 R^4 は、1個～10個の炭素原子を含有するアルキル基であり、好ましくは1個～6個の炭素原子を含有するアルキル基であり、最も好ましくはメチル基であり、 R^5 は、アミン基により必要に応じて置換される、1個～10個の炭素原子を含有するアルキレン成分である。アミン官能性シランカップリング剤の一例が $(MeO)_3 - Si - (CH_2)_3 - NH - (CH_2)_3 - NH_2$ である。

【0025】

上記アミノ官能性シラン化合物の他の例には、下記の化合物が含まれるが、それらに限定されない： $N - 2 - \text{アミノエチル} - 3 - \text{アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $N - \text{アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $N - \text{アミノプロピルメチルジメトキシシラン}$ 、 $N - \text{アミノプロピルトリエトキシシラン}$ 、 $N - \text{アミノプロピルメチルジエトキシシラン}$ 、 $N - \text{アミノフェニルトリメトキシシラン}$ 、 $N - 4 - \text{アミノ} - 3 - \text{ジメチルブチルトリメトキシシラン}$ 、 $N - 4 - \text{アミノ} - 3 - \text{ジメチルブチルメチルジメトキシシラン}$ 、 $N - 4 - \text{アミノ} - 3 - \text{ジメチルブチルトリエトキシシラン}$ 、 $N - 4 - \text{アミノ} - 3 - \text{ジメチルブチルメチルジエトキシシラン}$ 、 $N - \text{フェニル} - \text{アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $N - \text{ナフチル} - \text{アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $N - \text{フェニル} - \text{アミノプロピルメチルジメトキシシラン}$ 、 $N - \text{ナフチル} - \text{アミノプロピルメチルジメトキシシラン}$ 、 $N - (n - \text{ブチル}) - \text{アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $N - (n - \text{ブチル}) - \text{アミノプロピルメチルジメトキシシラン}$ 、 $N - \text{エチル} - \text{アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $N - \text{エチル} - \text{アミノプロピルメチルジメトキシシラン}$ 、 $N - \text{メチル} - \text{アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $N - \text{メチル} - \text{ガンマアミノプロピルメチルジメトキシシラン}$ 、 $N - \text{ベータ} - (\text{アミノエチル}) - \text{アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $N - \text{ベータ} - (\text{アミノエチル}) - \text{アミノプロピルトリエトキシシラン}$ 、 $N - \text{ベータ} - (\text{アミノエチル}) - \text{アミノプロピルメチルジメトキシシラン}$ 、 $N - \text{ベータ} - (\text{アミノエチル}) - \text{アミノプロピルメチルジエトキシシラン}$ 、 $N - 3 - [\text{アミノ}(\text{ジプロピレンオキシ})] - \text{アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $(\text{アミノエチルアミノメチル}) - \text{フェネチルトリメトキシシラン}$ 、 $N - (6 - \text{アミノヘキシル}) - \text{アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $N - (2 - \text{アミノエ}$

10

20

30

40

50

チル) - 1 1 - アミノウンデシルトリメトキシシラン、ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン、(3 - トリメトキシシリルプロピル)ジエチレントリアミン、(アミノエチルアミノ) - 3 - イソブチルジメチルメトキシシラン、(シクロヘキシルアミノメチル)トリエトキシシラン、(n, n - ジエチル - 3 - アミノプロピル)トリメトキシシラン、(フェニルアミノメチル)メチルジメトキシシラン、1 1 - アミノウンデシルトリエトキシシラン、2 - (2 - ピリジルエチル)チオプロピルトリメトキシシラン、2 - (4 - ピリジルエチル)トリエトキシシラン、2 - (トリメトキシシリルエチル)ピリジン、3 - (1, 3 - ジメチルブチリデン)アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - (2 - イミダゾリン - 1 - イル)プロピルトリエトキシシラン、3 - (m - アミノフェノキシ)プロピルトリエトキシシラン、3 - (m - アミノフェノキシ)プロピルトリエトキシシラン、3 - (n, n - ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、3 - (n - アリルアミノ)プロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルジイソプロピルエトキシシラン、3 - アミノプロピルジメチルエトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリス(メトキシエトキシエトキシ)シラン、4 - アミノブチルトリエトキシシラン、アセトアミドプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルシラントリオール、ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、ビス(メチルジエトキシシリルプロピル)アミン、ビス(メチルジメトキシシリルプロピル)n - メチルアミン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)アミン、ビス(トリメトキシシリルプロピル)ウレア、ビス[(3 - トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、ビス[3 - (トリエトキシシリル)プロピル]ウレア、ジエチルアミノメチルトリエトキシシラン、n - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノイソブチルメチルジメトキシシラン、n - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、n - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルシラントリオール、n - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、n - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、n - (3 - アミノプロピルジメチルシラ)アザ - 2, 2 - ジメチル - 2 - シラシクロペンタン、n - (3 - トリエトキシシリルプロピル)4, 5 - ジヒドロイミダゾール、n - (3 - トリメトキシシリルプロピル)ピロール、n - (6 - アミノヘキシル)アミノメチルトリエトキシシラン、n - (6 - アミノヘキシル)アミノメチルトリエトキシシラン、n, n, n - トリメチル - 3 - (トリメトキシシリル) - 1 - プロパンアミニウム、n, n - ジオクチル - n' - トリエトキシシリルプロピルウレア、n - [5 - (トリメトキシシリル) - 2 - アザ - 1 - オキソペンチル]カプロラクタム、n - 3 - [(アミノ(ポリプロピレンオキシ)]アミノプロピルトリエトキシシラン、n - ブチルアミノプロピルトリエトキシシラン、n - シクロヘキシルアミノプロピルトリエトキシシラン、n - エチルアミノイソブチルメチルジエトキシシラン、n - エチルアミノイソブチルトリエトキシシラン、n - フェニルアミノメチルトリエトキシシラン、n - トリメトキシシリルプロピルカルバモイルカプロラクタム、ウレイドプロピルトリエトキシシラン及びウレイドプロピルトリエトキシシランなど。好ましくは、上記アミノシランは、N - 2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン又はビス[3 - (トリメトキシシリル)プロピル]アミンのうちの1つ又はそれ以上である。最も好ましくは、上記アミノシランはN - 2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシランを含む。

10

20

30

40

【0026】

本発明の被覆組成物はまた、有機ビスマス化合物を含まなければならない。有機ビスマス化合物が、硬化性又は架橋性のオルガノシロキサンポリマーを含む被覆組成物にも存在しないならば、上記シランカップリング剤がたとえ、多量に存在したとしても、老朽化被覆層に対する被覆物の接着は許容できるほどではなく、新しい被覆物の層間剥離が生じる。この問題が、永続的に水没しない区域においては、例えば、船の水線部域、飛沫帯域及び暴露域などにおいてはより顕著である。

50

【0027】

有機ビスマス化合物はビスマス (Bi^{3+}) のカルボン酸塩である場合がある。例えば、カルボン酸ビスマスは下記の式を有する場合がある： $\text{Bi}^{3+} \cdot (\text{CO})\text{O} - \text{R}^5$ 、式中、 R^5 は、2個～20個の間の炭素原子（すなわち、4個～15個の炭素原子）を含む線状又は分岐のアルキル基である。そのような触媒の例が、（2-エチルヘキサン酸）ビスマス、オクタン酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマス、テトラメチルヘプタン二酸ビスマス、ナフテン酸ビスマス、酢酸ビスマス、クエン酸ビスマス、サリチル酸ビスマス、次サリチル酸ビスマス及びトリフルオロメタンスルホン酸ビスマスである。

【0028】

他の有機ビスマス化合物の例には、没食子酸ビスマス、ジクロロジフェニル（p-トリル）ビスマス、ジクロリ（p-トリル）ビスマス（dichlori(o-tolyl)bismuth）、ジクロロトリス（4-クロロフェニル）ビスマス及びビスマストリス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート）が含まれる。好ましい有機ビスマス化合物がネオデカン酸ビスマス及び酢酸ビスマス（III）であり、最も好ましくはネオデカン酸ビスマスである。

10

【0029】

典型的には、本発明の被覆組成物は、4.0重量%までの上記有機ビスマス化合物、例えば、0.1重量%～2.0重量%、0.5重量%～2.0重量%、0.2重量%～2.0重量%の上記有機ビスマス化合物を含む（但し、この場合、重量は被覆組成物の総重量に基づく）。

20

【0030】

典型的には、本発明の被覆組成物は、4.0重量%までの上記シランカップリング剤、例えば、0.1重量%～1.0重量%又は0.1重量%～0.5重量%の上記シランカップリング剤を含む（但し、この場合、重量は被覆組成物の総重量に基づく）。

【0031】

したがって、例えば、本発明の被覆組成物は、0.2重量%～2.0重量%の上記有機ビスマス化合物と、0.1重量%～1.0重量%の上記シランカップリング剤とを含む場合がある（但し、この場合、重量は被覆組成物の総重量に基づく）。

【0032】

被覆組成物はまた、1つ又はそれ以上のさらなる触媒を含む場合がある。他の触媒の例には、遷移金属化合物、様々な金属の金属塩及び有機金属錯体、例えば、スズ、鉄、鉛、バリウム、コバルト、亜鉛、アンチモン、カドミウム、マンガン、クロム、ニッケル、アルミニウム、ガリウム、ゲルマニウム及びジルコニウムなどの金属塩及び有機金属錯体が含まれる。塩は好ましくは、長鎖カルボン酸の塩並びに/或いはキレート又は有機金属塩である。

30

【0033】

好適な触媒の例には、例えば、下記のものが含まれる：ジブチルスズジラウラート、ジブチルスズジオクタート、ジブチルスズジアセタート、ジブチルスズ2-エチルヘキサノアート、ジブチルスズジネオデカノアート、ジブチルスズジメトキシド、ジブチルスズジベンゾアート、ジブチルスズアセトアセトナート、ジブチルスズアセチルアセトナート、ジブチルスズアルキルアセトアセトナート、ジオクチルスズジラウラート、ジオクチルスズジオクタート、ジオクチルスズジアセタート、ジオクチルスズ2-エチルヘキサノアート、ジオクチルスズジネオデカノアート、ジオクチルスズジメトキシド、ジオクチルスズジベンゾアート、ジオクチルスズアセトアセトナート、ジオクチルスズアセチルアセトナート、ジオクチルスズアルキルアセトアセトナート、ジメチルスズジブチラート、ジメチルスズビスネオデカノアート、ジメチルスズジネオデカノアート、ナフテン酸スズ、酪酸スズ、オレイン酸スズ、カプリル酸スズ、オクタン酸スズ、ステアリン酸スズ、オクト酸スズ（tin octoate）、ステアリン酸鉄、2-エチルヘキサン酸鉄、オクト酸鉛（lead octoate）、2-エチルオクト酸鉛（lead 2-ethyloctoate）、2-エチルヘキサン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、2-エチルヘキサン酸マンガン、2-エチルヘキサン酸亜

40

50

鉛、ナフテン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、金属トリフラート、トリエチルスズタルトラー
ト、オクト酸第一スズ (stannous octoate)、カルボメトキシフェニルスズトリスペラ
ト、イソブチルスズトリセロアート。

【0034】

好適な触媒のさらなる例には、有機チタン化合物、有機ジルコニウム化合物及び有機ハ
フニウム化合物、並びに、チタナート及びジルコナートエステル、例えば、ナフテン酸チ
タン、ナフテン酸ジルコニウム、テトラブチルチタナート、テトラキス(2-エチルヘキ
シル)チタナート、トリエタノールアミンチタナート、テトラ(イソプロペニルオキシ)
-チタナート、チタンテトラブタノラート、チタンテトラプロパノラート、チタンテトラ
イソプロパノラート、テトラブチルジルコナート、テトラキス(2-エチルヘキシル)ジ
ルコナート、トリエタノールアミンジルコナート、テトラ(イソプロペニルオキシ)-ジ
ルコナート、ジルコニウムテトラブタノラート、ジルコニウムテトラプロパノラート、ジ
ルコニウムテトライソプロパノラート、並びに、キレート化チタナート(例えば、ジイソ
プロピルビス(アセチルアセトニル)チタナート、ジイソプロピルビス(エチルアセトア
セトニル)チタナート及びジイソプロポキシチタンビス(エチルアセトアセタート)など
)などが含まれる。

10

【0035】

好適な触媒のさらなる例には、アミン(例えば、ラウリルアミンなど)、第三級アミン
(例えば、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
トリアミン及び1,4-エチレンピペラジンなど)、又は、第四級アンモニウム化合物(例
えば、水酸化テトラメチルアンモニウムなど)が含まれる。

20

【0036】

好適な触媒のさらなる例には、グアニジン系触媒、例えば、1ブチル-2,3-ジシク
ロヘキシル-1-メチルグアニジンなどが含まれる。

【0037】

好適な触媒のさらなる例には、有機ホスファート、例えば、リン酸水素ビス(2-エチ
ル-ヘキシル)、(トリメチルシリル)オクチルホスホン酸、オクチルホスホン酸、ビス
(トリメチルシリル)オクチルホスファート及びホスホン酸水素(2-エチル-ヘキシル
)などが含まれる。

【0038】

触媒は代替的に、ルイス酸触媒であることが可能であり、例えば、 BF_3 、 $B(C_6F_5)_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 、或いは、一価芳香族成分が
好ましくは、少なくとも1つの電子吸引性の元素若しくは基(例えば、 $-CF_3$ 、 $-NO_2$ 又は $-CN$ など)を有するか、又は、少なくとも2つのハロゲン原子により置換されて
いるホウ素化合物、アルミニウム化合物、ガリウム化合物、インジウム化合物又はタリウ
ム化合物であることが可能である。

30

【0039】

さらに、触媒は、酸基に対して 位にある炭素原子における少なくとも1個のハロゲン
置換基、及び/又は、酸基に対して 位にある炭素原子における少なくとも1個のハロゲ
ン置換基を有するハロゲン化有機酸、或いは、そのような酸を縮合反応の条件のもとで形
成するために加水分解可能である誘導体を含む場合がある。代替的に、触媒は、下記のい
ずれかに記載されるようなものである場合がある：欧州特許第1254192号、国際公開
第2001/49774号、米国特許出願公開第2004/006190号、国際公開
第2007/122325号、同第2008/132196号、同第2008/0559
85号、同第2009/106717号、同第2009/106718号、同第2009
/106719号、同第2009/106720号、同第2009/106721号、同
第2009/106722号、同第2009/106723号、同第2009/1067
24号、同第2009/103894号、同第2009/118307号、同第2009
/133084号、同第2009/133085号、同第2009/156608号、同
第2009/156609号、同第2012/130861及び同第2013/0131

40

50

11号。

【0040】

本発明の被覆組成物において使用される硬化性又は架橋性のポリオルガノシロキサンポリマーはオルガノシロキサンの1つ又は混合物である場合がある。ポリオルガノシロキサンポリマーは、1つ又はそれ以上の反応性官能基、より好ましくは2つ又はそれ以上の反応性官能基（例えば、ヒドロキシル官能基、アルコキシ官能基、アセトキシ官能基、カルボキシル官能基、ヒドロシリル官能基、アミン官能基、エポキシ官能基、ビニル官能基又はオキシム官能基など）を有する場合がある。

【0041】

硬化性（の）又は架橋性（の）によって、本発明者らは、強くなること又は硬くなることが可能であるポリマーに、ポリマー及び/又は架橋剤に位置する官能基の間における化学反応の結果としての被覆物を溶媒蒸発又は他の手段によって形成させることを表す。

【0042】

オルガノシロキサンポリマーは、一般構造 - [Si R¹ R² - O] - の繰り返しユニット（式中、R¹及びR²は独立して、水素、アルキル、アリール、アラルキル、及び、ビニル含有成分から選択される）を含む場合がある。好ましくは、R¹及びR²は独立して、C₁～C₆アルキルから選択されるアルキル、フェニル、C₁～C₆アルキルフェニル、又は、C₁～C₆アルキレンから選択される。

【0043】

R¹及びR²は独立して、メチル及びフェニルから選択される場合がある。代替的に、オルガノシロキサンポリマーは、R¹及びR²がともにメチルであるポリマーである。

【0044】

例えば、縮合硬化性のポリジメチルシロキサン（これはジヒドロキシ官能性である）が使用され得るかもしれない（これはアルキルオルトシリケート（例えば、テトラエチルオルトシリケートなど）により架橋される）。

【0045】

別のオルガノシロキサンポリマーは、骨格に炭素を実質的に含まないシロキサン基を含有する（例えば、ポリジメチルシロキサン）（この場合、炭素を実質的に含まないは、1重量%未満の炭素が存在することを意味する）。他の好適なポリマーが、国際公開第99/33927号に開示されるようなポリマーであり、具体的には12頁23行～31行に開示されるポリマー、すなわち、オルガノヒドロゲンポリシロキサン（organohydrogen polysiloxane）又はポリジオルガノシロキサンである。ポリシロキサンは、例えば、ジオルガノシロキサンユニットの、オルガノヒドロゲンシロキサンユニット及び/又は他のジオルガノシロキサンユニットとのコポリマー、或いは、オルガノヒドロゲンシロキサンユニット又はジオルガノシロキサンユニットのホモポリマーを含む場合がある。

【0046】

ヒドロシリル化反応によって架橋され得るポリシロキサンもまた使用することができる。そのようなポリマーは「ヒドريدシリコーン（hydride silicone）」として公知であり、例えば、欧州特許出願公開第874032号において3頁に開示されており、すなわち、式R' - (Si O R')₂ - Si R' のポリジオルガノシロキサンであり、但し、式において、それぞれのR'は独立して、炭化水素基若しくはフッ素化炭化水素基（この場合、分子あたり少なくとも2つのR'基が不飽和である）又は水素（この場合、分子あたり少なくとも2つのR'基が水素である）であり、かつ、mが、約10～1,500の範囲における平均値を有する。上記式のポリジオルガノシロキサンに類似する環状ポリジオルガノシロキサンもまた用いられる場合がある。ヒドريدシリコーンは好ましくは、ヒドロゲンポリジメチルシロキサンである。

【0047】

そのうえ、ポリオルガノシロキサンはまた、異なる粘性の2つ又はそれ以上のポリオルガノシロキサンを含む場合がある。

【0048】

10

20

30

40

50

代替的に、ポリオルガノシロキサンは、国際公開第2008132196号に記載されるようなポリマーである場合があり、この場合、このポリマーは $PS-(A-PO-A-PS)_n$ の形態の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であり、但し、式において、PSはポリオルガノシロキサンプロックを表し、POはポリオキシアルキレンブロックを表し、Aは二価成分を表し、nは、少なくとも1の値、すなわち、2又はそれ以上の値を有する。

【0049】

ポリマーは、自己縮合及び架橋することがある分子あたり2つ又は3つの反応基Xをポリオルガノシロキサンプロックに有しており、また、前記X基との反応性を有する2つ又はそれ以上の基Yを含有する別のオルガノシリコン架橋剤により必要に応じて架橋させられる場合がある。

10

【0050】

好ましくは、ポリオルガノシロキサンポリマーは、被覆組成物の総重量に基づいて30重量%~90重量%の量で被覆組成物に存在する。

【0051】

被覆組成物はまた、フィラーを含む場合がある。好適なフィラーの例が、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、シリカ又はケイ酸塩（例えば、タルク、長石及びチャイナクレーなど）（熱分解法シリカ、ベントナイト及び他の粘土を含む）、及び、固体シリコーン樹脂（これは一般には、縮合した分岐ポリシロキサンである）、例えば、式 $SiO_{4/2}$ のQユニットと、式 $R^m_3SiO_{1/2}$ のMユニットとを含むシリコーン樹脂（式中、 R^m 置換基は、1個~6個の炭素原子を有するアルキル基から選択され、Mユニット対Qユニットの比率が0.4:1から1:1までの範囲である）などである。いくつかのフィラー（例えば、ヒュームドシリカなど）は、被覆組成物に対するチキソトロピー効果を有する場合がある。フィラーの割合は、被覆組成物の総重量に基づいて0~25重量%の範囲である場合がある。好ましくは、粘土が、被覆組成物の総重量に基づいて0~1重量%の量で存在し、好ましくは、チキソトロップが、被覆組成物の総重量に基づいて0~5重量%の量で存在する。

20

【0052】

被覆組成物は顔料を含む場合がある。顔料の例には、黒色酸化鉄、赤色酸化鉄、黄色酸化鉄、二酸化チタン、酸化亜鉛、カーボンブラック、グラファイト、赤色モリブデン酸塩、黄色モリブデン酸塩、硫化亜鉛、酸化アンチモン、スルホケイ酸アルミニウムナトリウム、キナクリドン類、フタロシアニンプルー、フタロシアニングリーン、インダントロンブルー、酸化アルミニウムコバルト、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-トリジオール(bis-acetoaceto-tolidiole)、ペンゾイミダゾロン、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及びキノフタロンイエロー、金属フレーク材料（例えば、アルミニウムフレーク）、或いは、他のいわゆるバリア顔料又は防食性顔料（例えば、亜鉛末又は亜鉛合金など）が含まれる。顔料の体積濃度が好ましくは、0.5%~25%の範囲である。顔料の割合は、被覆組成物の総重量に基づいて0~25重量%の範囲である場合がある。

30

【0053】

被覆組成物において使用されるための好適な溶媒には、芳香族炭化水素、アルコール、ケトン、エステル、及び、上記の相互の混合物又は脂肪族炭化水素との混合物が含まれる。さらに、又は代替的に、被覆組成物は水を含む場合がある。好ましい溶媒には、ケトン（例えば、メチルイソペンチルケトンなど）及び/又はキシレンが含まれる。

40

【0054】

好ましい実施形態において、環境上の理由から、本発明の被覆組成物は殺生物剤を含まない場合があり、又は実質的に含まない場合がある。

【0055】

代替的に、本発明の被覆組成物は1つ又はそれ以上の殺生物剤又は酵素を含む場合がある。殺生物剤は、海洋生物又は淡水生物のための無機系殺生物剤、有機金属系殺生物剤、

50

金属有機系殺生物剤又は有機系殺生物剤の1つ又はそれ以上である場合がある。無機系殺生物剤の例には、銅塩、例えば、酸化銅、チオシアン酸銅、銅粉、炭酸銅、塩化銅、銅ニッケル合金など、及び、銀塩、例えば、塩化銀又は硝酸銀などが含まれる；有機金属系殺生物剤及び金属有機系殺生物剤には、亜鉛ピリチオン（2-ピリジンチオール-1-オキシドの亜鉛塩）、銅ピリチオン、ビス（N-シクロヘキシル-ジアゼニウムジオキシ）銅、亜鉛エチレン-ビス（ジチオカルバマート）（すなわち、ジネブ）、亜鉛ジメチルジチオカルバマート（ジラム）、及び、亜鉛塩と錯化されたマンガンエチレン-ビス（ジチオカルバマート）（すなわち、マンコゼブ）が含まれる；有機系殺生物剤には、ホルムアルデヒド、ドデシルグアニジン-塩酸塩、チアベンダゾール、N-トリハロメチルチオフタリミド、トリハロメチルチオスルファミド、N-アリールマレイミド（例えば、N-（2,4,6-トリクロロフェニル）マレイミドなど）、3-（3,4-ジクロロフェニル）-1,1-ジメチルウレア（ジウロン）、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-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン、3-ベンゾ[b]チエン-イル-5,6-ジヒドロ-1,4,2-オキサチアジン-4-オキシド、4,5-ジクロロ-2-（n-オクチル）-3（2H）-イソチアゾロン、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル、トリルフルアニド、ジクロフルアニド、ジヨードメチル-p-トシルスルホン、カプシアシン（capsaicin）、N-シクロプロピル-N'-（1,1-ジメチルエチル）-6-（メチルチオ）-1,3,5-トリアジン-2,4-ジアミン、3-ヨード-2-プロピニルブチルカルバマート、メドトミジン、1,4-ジチアアントラキノン-2,3-ジカルボニトリル（ジチアノン）、ボラン系化合物（例えば、ピリジントリフェニルボランなど）、5位及び必要な場合には1位において置換される2-トリハロゲノメチル-3-ハロゲノ-4-シアノピロール誘導体（例えば、2-（p-クロロフェニル）-3-シアノ-4-プロモ-5-トリフルオロメチルピロール（トラロピリル）など）、及び、フラノン系化合物（例えば、3-ブチル-5-（ジブromoメチリデン）-2（5H）-フラノンなど）、並びに、それらの混合物、大環状ラクトン、例えば、アベルメチン類（例えば、アベルメチンB1、イベルメクチン、ドラメクチン、アパメクチン、アマメクチン及びセラメクチンなど）など、並びに、第四級アンモニウム塩、例えば、ジデシルジメチルアンモニウム塩化物及びアルキルジメチルベンジルアンモニウム塩化物などが含まれる。

10

20

30

【0056】

商用酵素の例には、Savinase（登録商標）（Novozymes A/Sから得られる）、Endolase（登録商標）（Novozymes A/Sから得られる）、Alcalase（登録商標）（Novozymes A/Sから得られる）、Espersase（登録商標）（Novozymesから得られる）、Papain（Sigmaaldrichから得られる）、Subtilisin Carlsberg（Sigmaaldrichから得られる）、ペクチナーゼ（Sigmaaldrichから得られる）及びポリガラクトナーゼ（Sigmaaldrichから得られる）がある。

【0057】

被覆組成物が殺生物剤又は酵素を含むならば、本発明者らは、当該殺生物剤又は酵素が、（当該殺生物剤又は酵素が硬化前の被覆組成物に混合されたという意味で）、乾燥、硬化又は架橋した被覆層の本体の中に存在することを表す。

40

【0058】

必要な場合には、被覆組成物は、汚損剥離効果を有することが公知である他の物質を含み、例えば、国際公開第02/074870号に記載されるフッ素化されたアルキル含有又はアルコキシ含有のポリマー又はオリゴマーを含む。

【0059】

例えば、被覆組成物はまた、不相容性の流体又はグリースを含む場合がある。本発明との関連において、不相容性の流体は、シリコーン（有機又は無機の分子又はポリマー、通常の場合には液体）を意味し、しかし、必要に応じて、有機可溶性のグリース又はワックス（但し、これは、被覆層と（完全又は部分的のどちらであれ）非混和性である）もまた

50

意味する。不溶性流体の一例が国際公開第2007/10274号において提供される。国際公開第2007/10274号では、不溶性流体はポリシロキサン被覆物におけるフッ素化ポリマー又はフッ素化オリゴマーである。

【0060】

好適な流体の例には、下記のものがある：

a) 線状及びトリフルオロメチル分岐のフッ素エンドキャップ処理ペルフルオロポリエーテル（例えば、Fomblin Y（登録商標）、Krytox K（登録商標）液、又は、Demnum S（登録商標）オイル）；

b) 線状のジオルガノ（OH）エンドキャップ処理ペルフルオロポリエーテル（例えば、Fomblin Z DOL（登録商標）、Fluorolink E（登録商標））；

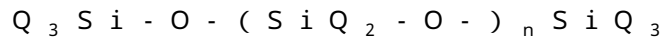
c) 低MWのポリクロロトリフルオロエチレン（例えば、Daifloil CTFE（登録商標）液など）。

【0061】

すべての場合において、フッ素化されたアルキル含有又はアルコキシ含有のポリマー又はオリゴマーはどのような架橋反応にも実質的に関与しない。モノオルガノ官能性エンドキャップ処理及びジオルガノ官能性エンドキャップ処理の他のフッ素化されたアルキル含有又はアルコキシ含有のポリマー又はオリゴマーもまた使用することができる（例えば、カルボキシ官能性、エステル官能性のフッ素化されたアルキル含有又はアルコキシ含有のポリマー又はオリゴマー）。

【0062】

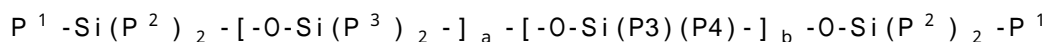
代替的に、流体は、シリコンオイル、例えば、下記式のシリコンオイルであることが可能である：



式中、それぞれの基において、Qは、1個～10個の炭素原子を有する炭化水素鎖を表し、nは、シリコンオイルが20mPa s～5000mPa sの粘性を有するような整数である。Q基の少なくとも10%が一般にはメチル基であり、Q基の少なくとも2%がフェニル基である。最も好ましくは、-SiQ₂-O-ユニットの少なくとも10%がメチル-フェニルシロキサンユニットである。最も好ましくは、上記シリコンオイルはメチル末端ポリ（メチルフェニルシロキサン）である。このオイルは好ましくは、粘性が20mPa s～1000mPa sである。好適なシリコンオイルの様々な例が、Bluestar Siliconesによって、Rhodorsil Huile 510V100、及び、Rhodorsil Huile 550の商標で販売されている。シリコンオイルにより、水生動植物汚損に対する被覆物系の耐性が改善される。

【0063】

流体はまた、下記式のオルガノシリコンである場合がある：



式中、

・ P¹ は、同じ又は異なってもよく、アルキル基、アリール基及びアルケニル基から選択され、但し、アルキル基、アリール基及びアルケニル基は必要に応じて、アミン基、式OP⁵の酸素含有基（式中、P⁵は水素又はC₁～6アルキルである）、及び、-P⁶-N(P⁷)-C(O)-P⁸-C(O)-XP³に従う官能基（式中、

・ P⁶ は、1個～12個の炭素原子のアルキル、ヒドロキシアルキル、カルボキシアルキル、及び、10個までの炭素原子のポリオキシアルキレンから選択される；

・ P⁷ は、水素、1個～6個の炭素原子のアルキル、ヒドロキシアルキル、カルボキシアルキル、及び、1個～10個の炭素原子のポリオキシアルキレンから選択される；P⁷は、環を形成するためにP⁸に結合する場合がある；

・ P⁸ は、1個～20個の炭素原子を有するアルキル基である；

・ P⁹ は、水素、又は、1個～10個の炭素原子を有するアルキル基（但し、アルキル基

は必要に応じて、酸素含有基又は窒素含有基により置換される)である；

・ X は、O、S 及び NH から選択される)

から選択される；

・ 但し、オルガノシリコンポリマーにおける少なくとも 1 つの P¹ 基が、上記式に従う官能基又はその塩誘導体である；

・ P² は、同じ又は異なってもよく、アルキル、アリール及びアクレニル (aklenyl) から選択される；

・ P³ 及び P⁴ (これらは同じ又は異なってもよい) は、アルキル、アリール、キャップ化又は非キャップ化のポリオキシアルキレン、アルカリール、アラルキレン及びアルケニルから選択される；

・ a は 0 ~ 50, 000 の整数である；

・ b は 0 ~ 100 の整数である；かつ

・ a + b は少なくとも 25 である。

【0064】

1 つの実施形態において、

・ P²、P³ 及び P⁴ は独立して、メチル及びフェニルから選択され、より好ましくはメチルである。

・ P⁶ は、1 個 ~ 12 個の炭素原子を有するアルキル基であり、より好ましくは 2 個 ~ 5 個の炭素原子を有するアルキル基である。

・ P⁷ は、水素、又は、1 個 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基である。

・ P⁸ は、2 個 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基である。

・ P⁹ は、水素、又は、1 個 ~ 5 個の炭素原子を有するアルキル基である。

・ X は酸素原子である。

・ a + b は 100 から 300 にまで及ぶ。

【0065】

1 つの実施形態において、流体は、被覆組成物の総重量に基づいて 0.01 重量% ~ 10 重量% で存在する。最も好ましくは、流体は、被覆組成物の総重量に基づいて 2 重量% ~ 7 重量% の範囲で存在する。

【0066】

被覆組成物は好ましくは、固形物含有量 (これは被覆組成物における揮発性物質の重量百分率として定義される) が少なくとも 35 重量% であり、より好ましくは少なくとも 50 重量% であり、一層より好ましくは少なくとも 70 重量% である。固形物含有量は、80 重量% にまで、90 重量% にまで、95 重量% にまで、好ましくは 100 重量% にまで及ぶことができる。

【0067】

固形物含有量が ASTM 法 D 2697 に従って求められる場合がある。

【0068】

被覆組成物は、通常の技術によって、例えば、浸漬、ブラシ、ローラー又はスプレー (エアレス型及び従来型) などによって塗布することができる。

【0069】

被覆組成物が硬化 / 架橋させられた後、被覆組成物は直ちに浸けることができ、汚損剥離による即座の保護をもたらす。被覆物は、水に浸かる動的構造物及び静的構造物の両方のために使用することができ、例えば、船舶 & ボートの船体、浮標、掘削プラットフォーム、石油生産リグ、浮体式生産貯蔵積出船 (FPSO)、浮体式貯蔵再ガス化設備 (FSRU)、取水口及び排出口 (例えば、発電所において冷却水のために使用される取水口及び排出口など)、漁網又は魚ケージ、並びに、パイプなどのために使用することができる。

【0070】

被覆組成物は、これらの構造体のために使用されるどのような基体にも塗布することができ、例えば、金属、コンクリート、木材又は繊維強化樹脂などに塗布することができる

10

20

30

40

50

。

【0071】

被覆組成物は、水域環境における人工構造物の表面における汚損を阻止するために、及び/又は、多層被覆システムにおける中間被覆物としての使用のために好適である。したがって、本発明の別の実施形態が、被覆組成物が本明細書中に定義される汚損剥離被覆組成物又は中間被覆組成物である。

【0072】

本発明の別の実施形態が、水没及び非水没を交互に受けることになる基体の中で、本明細書中に記載の被覆組成物が本明細書中に記載の方法に従って被覆されている基体（例えば、人工構造物、例えば、船殻など）に関連する。

10

【0073】

本発明の別の実施形態が、水域環境における基体の汚損を、

a) 硬化性又は架橋性のオルガノシロキサンポリマー、有機ビスマス化合物及びシランカップリング剤（これらは、本明細書中においてさらに詳しく記載される通りである）を含む被覆組成物を提供すること、

b) 前記被覆組成物の少なくとも1つの層を基体上の老朽化被覆層に塗布すること、

c) 前記少なくとも1つの層の被覆組成物を硬化及び/又は架橋させて、硬化及び/又は架橋させられた被覆層を前記基体に形成すること、及び

d) 前記被覆された基体を水域環境に置くこと

によって防止する方法であって、

20

老朽化被覆層が、6ヶ月よりも前に塗布された被覆層である、方法に関連する。

【0074】

水域環境における基体の汚損を防止するとは、水域環境におけるバイオフィーム及び/又は水生生物の汚損を防止することを意味することが理解されなければならない。

【0075】

本明細書中下記において明らかにされるように、上記方法における上記少なくとも1つの被覆層は、この被覆層が、有機ビスマス化合物を伴うことなく形成されている場合、或いは、有機ビスマス化合物が有機スズ化合物又は有機チタナート化合物により置き換えられている場合よりも良好な接着を有する。

【0076】

別の実施形態が、本明細書中で定義されるような被覆組成物を、水域環境におけるバイオフィーム及び/又は水生生物の汚損を防止するための老朽化被覆層により既に覆われている基体における被覆物として使用することである（但し、この場合、老朽化被覆層が、6ヶ月よりも前に塗布された被覆層である）。

30

【0077】

本開示のいずれかただ1つの成分又はいずれかただ1つの実施形態のために与えられる範囲、値又は特性のどれもが、本開示のその以外の成分又は実施形態のいずれかのために与えられるどのような範囲、値又は特性とでも交換可能に使用され得ることを理解しなければならない。

【実施例】

40

【0078】

実施例 A ~ F

被覆組成物の実施例 A ~ 実施例 F を、各成分を適切な金属容器に（小数点以下2桁の天秤で）正確に計り取り、気密蓋で密封することによって調製した。これらの被覆物はその後、ブラシにより基体に塗布する1分前に、パレットナイフを使用して混合された。成分が表1に列挙される。実施例 B が、本発明に従うものである。それ以外の実施例は比較用の実施例である。

【0079】

【表 1】

成分	実施例					
	A*	B	C*	D*	E*	F*
（%重量は塗りたての被覆組成物の 総重量に基づく）						
ヒドロキシ終端ポリジメチルシロキサン （25℃で40ポアズ）	59.4	59.5	59.5	59.5	59.5	59.5
疎水性非晶質ヒュームドシリカ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
二酸化チタン	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
黒色酸化鉄	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
キシレン	8.0	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1
合計	76.8	76.8	76.8	76.8	76.8	76.8
テトラエチルオルトシリケート	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
フェニルメチルポリシロキサン	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
キシレン	10.4	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
合計	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3
2, 4-ペンタジオン	4.4	0	4.2	0	0	0
ジオクチルスズジラウラート	0.5	0	0.5	0	0	0
キシレン	0	3.8	0	4.0	4.7	4.6
N-2-アミノエチル-3- アミノプロピルトリメトキシシラン	0	0.2	0.2	0	0.2	0.2
ネオデカン酸ビスマス(3+)	0	0.9	0	0.9	0	0
テトラ2-エチルヘキシルチタナート	0	0	0	0	0	0.1
合計	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
総計	100	100	100	100	100	100

表1(*比較用実施例)

【0080】

Hartlepool マリーナ（英国）にある浮き桟橋が、5年よりも前に汚れ剥離システム（International Paint Ltd. から入手可能な Inter sleek 757）により被覆された。その非永続的水没域（これらは船体の水線部領域を表す）の多数の部分を選択した。これらの区域を真水により洗浄し、乾燥させた。その後、選択された区域を汚れ剥離システム（A～F）により被覆し、乾燥させた。被覆物（A～F）を塗布した2日後に、新しい被覆物の既存基体に対する接着を接着試験によって評価した。接着試験に従った評価の結果が表2に示される。

【0081】

接着試験

接着試験が、被覆物を基体に塗布し、乾燥させた48時間後に行われる。試験を、X印をナイフで被覆物に切り込むことによって行う。X印をその後、2つの被覆物の間の接着における何らかの弱いところを強調するために布きれでこすった。塗膜間の接着に、表3に示される評価システムを使用して、0～5のスコアを与えた。

【0082】

試験結果

【表 2】

被覆物					接着結果
	スズ化合物－ ジオクチルスズ ジラウラート	有機ビスマス 化合物－ ネオデカン酸 ビスマス	シランカップリング剤－ N-2-アミノエチル-3- アミノプロピル トリメトキシシラン	チタナート 化合物－ テトラ 2- エチルヘキシル チタナート	
A	有	無	無	無	0
B	無	有	有	無	5
C	有	無	有	無	2
D	無	有	無	無	0
E	無	無	有	無	2
F	無	無	有	有	2

表 2

【 0 0 8 3 】

【表 3】

接着評価	接着の説明
5	申し分ない接着－被覆物間の境界を決定することができない
4	良好な接着－境界を若干の努力により決定することができる
3	まずまずの接着－こすることにより境界を決定することができる
2	不良な接着
1	非常に不良な接着
0	接着せず

表 3

【 0 0 8 4 】

上記結果は、有機ビスマス化合物をシランカップリング剤との組合せで含む被覆物（実施例 B）が、これらの成分のどちらも含まない、或いは、これらの成分の一方のみをさらなる / 代替のチタナート触媒又はスズ触媒との組合せで含む被覆物と比較して、優れた接着成績を有することを明らかにする。

10

20

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2014/076120

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09D183/04 C08K5/56 ADD.		
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) C09D C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2013/142949 A1 (KHUDYAKOV IGOR V [US] ET AL) 6 June 2013 (2013-06-06) claims; examples	1,2,13 3-12,14, 15
X A	& WO 2013/082155 A1 (CPFILMS INC [US]) 6 June 2013 (2013-06-06)	1,2,13 3-12,14, 15
A	----- US 2011/009558 A1 (MALIVERNEY CHRISTIAN [FR] ET AL) 13 January 2011 (2011-01-13) claims; examples -----	1-15
<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 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 February 2016		Date of mailing of the international search report 02/03/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kolitz, Roderich

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/076120

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2013142949	A1	06-06-2013	NONE

US 2011009558	A1	13-01-2011	CN 101939369 A 05-01-2011
			EP 2222775 A2 01-09-2010
			FR 2925513 A1 26-06-2009
			JP 5401674 B2 29-01-2014
			JP 2011509317 A 24-03-2011
			KR 20100105694 A 29-09-2010
			KR 20130000429 A 02-01-2013
			US 2011009558 A1 13-01-2011
			WO 2009106721 A2 03-09-2009

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ジョーンズ, フィリップ キース
イギリス国 エヌイー 3 2 4 ユーエックス ジャロー タイン アンド ウィアー, ノーウィッチ ウェイ 1 4

(72)発明者 ハンブレット, ポール ジェイムス
イギリス国 エヌイー 3 2 5 エイチワイ ジャロー タイン アンド ウィアー, パーチ ストリート 3 2

(72)発明者 ハミルトン, リンジー
イギリス国 ディーエル 1 5 0 ユーエヌ クルック ダーハン, エルコート テラス 1 4

Fターム(参考) 4D075 CA34 DC06 EB43 EC08 EC45 EC54
4J038 DL031 GA07 GA09 JA43 JC32 JC35 JC38 KA04 KA08 NA05
NA12 PB05 PB07