

(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2017-517618  
(P2017-517618A)

(43) 公表日 平成29年6月29日(2017.6.29)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C09D 201/00 (2006.01)	C09D 201/00	4 D 075
C09D 183/04 (2006.01)	C09D 183/04	4 J 038
C09D 193/04 (2006.01)	C09D 193/04	
C09D 133/14 (2006.01)	C09D 133/14	
C09D 183/10 (2006.01)	C09D 183/10	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-503060 (P2017-503060)	(71) 出願人 514089711 ピーピージー コーティングス ヨーロッパ ベーヴェー オランダ国, 1047 ペーベー, アムステルダム, オセアーネンウェッヒ 2
(86) (22) 出願日	平成27年3月27日 (2015.3.27)	(71) 出願人 516296669 プラスチク ファン ヘルモンド, ヨアンナ オランダ国 2082ヘイエー サントポールト ザイト, ブルーメンダールセストラートヴェヒ 62
(85) 翻訳文提出日	平成28年11月17日 (2016.11.17)	(71) 出願人 516296670 マスインク, イスカ オランダ国 2421 イクスイクス ニーウコープ, ノールデンセヴェヒ 42
(86) 國際出願番号	PCT/EP2015/056685	
(87) 國際公開番号	W02015/150249	
(87) 國際公開日	平成27年10月8日 (2015.10.8)	
(31) 優先権主張番号	14163448.5	
(32) 優先日	平成26年4月3日 (2014.4.3)	
(33) 優先権主張國	歐州特許庁 (EP)	

(54) 【発明の名称】 侵食性防汚コーティング組成物

## (57) 【要約】

船殻に汚損物質が付着し、集積するのを潜在的に防止するために、例えば船殻に塗布するための侵食性防汚コーティング組成物を記載している。コーティング組成物は、トリオルガノスズ系結合剤を除く侵食性結合剤系と、任意選択で1種または複数の防汚剤と、少なくとも1種のシリコーン油とを含む。組成物を生成する方法、組成物でコーティングされる基材、および組成物で基材をコーティングする方法もまた、記載している。本発明は、侵食性防汚コーティング組成物、例えば自己研磨型または崩壊型コーティング組成物に関する。詳細には、本発明は、少なくとも1種のシリコーン油を含む侵食性防汚コーティング組成物に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

トリオルガノスズ系結合剤を除く侵食性結合剤系と、  
任意選択で、1種または複数の防汚剤と、  
少なくとも1種のシリコーン油と  
を含む侵食性防汚コーティング組成物。

## 【請求項2】

前記シリコーン油が、アルキルおよび／またはアリール置換ポリシロキサン等のポリジオルガノシロキサンを含む、請求項1に記載の侵食性防汚コーティング組成物。 10

## 【請求項3】

前記組成物が、分子量が異なり、および／またはケイ素原子に結合した基の性質が異なるシリコーン油の混合物を含む、前記請求項のいずれかに記載の侵食性防汚コーティング組成物。

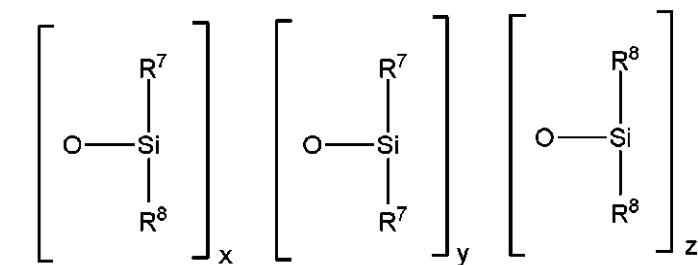
## 【請求項4】

前記シリコーン油が、ジオルガノシロキサン残基および末端オルガノシロキサン残基、ならびに任意選択で分枝状オルガノシロキサン残基を含む構造を有するポリオルガノシロキサンを含み、

前記ポリオルガノシロキサンの前記ジオルガノシロキサン残基が、

## 【化12】

(i)

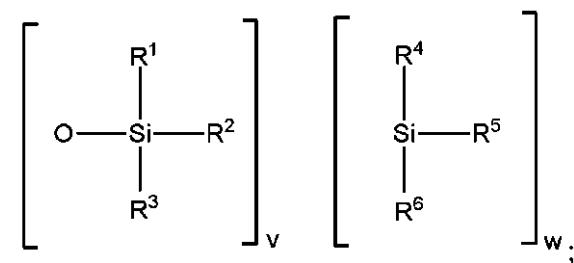


の1つまたは複数を含み、

前記末端オルガノシロキサン残基が、 30

## 【化13】

(ii)

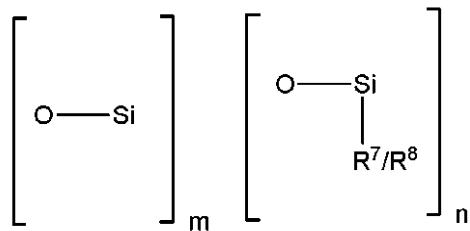


を含み、

他方、前記任意選択の分枝状オルガノシロキサン残基が、 40

## 【化14】

(iii)



10

を含み、

$\text{R}^1 \sim \text{R}^6$  は、独立に、任意選択で置換された不活性な有機基、例えば  $\text{C}_{1 \sim 8}$  アルキルまたはアリール、一般にメチルまたはフェニルを含み、

$\text{R}^7$  は、任意選択で置換された不活性な有機基、例えばアリール、一般にフェニルを含み、

$\text{R}^8$  は、任意選択で置換された不活性な有機基、例えば  $\text{C}_{1 \sim 8}$  アルキル、一般にメチルまたはエチル、任意選択でメチルを含み、

$v = n + 2m + 1$  であり、

$w = 1$  であり、

20

$n$  は、小数点以下を四捨五入して、0 から  $x + y + z / 3$ 、一般に 0 から  $x + y + z / 10$ 、例えば 0 から  $x + y + z / 50$  であり、

$m$  は、小数点以下を四捨五入して、0 から  $x + y + z / 10$ 、一般に 0 から  $x + y + z / 50$ 、例えば 0 から  $x + y + z / 100$  であり、

$x + y + z$  は、5 ~ 1000、一般に 10 ~ 500、例えば 20 ~ 200 であり、ただし、 $\text{R}^7$  基を有する上記(i)の構造から選択されるジオルガノシロキサン残基、および  $\text{R}^8$  基を有する上記(i)の構造から選択されるジオルガノシロキサン残基は、前記ポリオルガノシロキサン中に存在する、前記請求項のいずれかに記載の侵食性防汚コーティング組成物。

## 【請求項5】

30

前記  $\text{R}^1$  基 ~  $\text{R}^6$  基のそれぞれが、独立に、アルキル基およびアリール基を含み、 $\text{R}^7$  がアリール基を含み、 $\text{R}^8$  がアルキル基を含み、より典型的には、前記  $\text{R}^1$  基 ~  $\text{R}^6$  基のそれぞれが、独立に、メチル基およびフェニル基を含み、 $\text{R}^7$  がフェニル基を含み、 $\text{R}^8$  がメチル基を含む、請求項4に記載の侵食性防汚コーティング組成物。

## 【請求項6】

30

前記アルキル基が、直鎖状または分枝状の、多環式の、非環式の、環式のもしくは部分的に環式 / 非環式の部分、またはそれらの組合せである飽和の炭化水素基を含み、1 ~ 10 個の炭素原子、例えば 1 ~ 8 個の炭素原子、例えば 1 ~ 6 個の炭素原子、または 1 ~ 4 個の炭素原子を含有し、または

メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、sec-ブチル、 $t$ -ブチル、 $n$ -ペンチルおよびその環式もしくは分枝状の変形、 $n$ -ヘキシリルおよびその環式もしくは分枝状の変形、 $n$ -ヘプチルおよびその環式もしくは分枝状の変形、ならびに  $n$ -オクチルおよびその環式もしくは分枝状の変形から、より典型的にはメチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピルの各基から、最も典型的にはメチルから選択され、そして / または

前記アリール基が、芳香族炭化水素から 1 個の水素を除去することによって誘導された有機基であり、各環中に 7 員までの、任意の、単環式の、二環式のまたは多環式の炭素環を含み、少なくとも 1 つの環が、芳香族であり、より典型的には、前記アリール基が、こうした単環式の環および二環式の環から選択され、

前記基が、アルキル基またはアルコキシ基から独立に選択される 1 つまたは複数の置換

50

基で任意選択で置換されてもよく、そして / または

前記アリール基が、一般に、フェニル、ナフチル、イデニルおよびアルキル置換フェニルから、より典型的にはメチル置換フェニルおよびフェニルから、最も典型的にはフェニルから選択される、請求項 2 から 5 のいずれかに記載の侵食性防汚コーティング組成物。

**【請求項 7】**

前記全ての R<sup>7</sup> 基および R<sup>8</sup> 基の少なくとも 10 % がアルキルであり、全ての R<sup>7</sup> 基および R<sup>8</sup> 基の少なくとも 10 % がアリールであり、例えば、全ての R<sup>7</sup> 基および R<sup>8</sup> 基の少なくとも 30 % がアルキルであり、全ての R<sup>7</sup> 基および R<sup>8</sup> 基の少なくとも 10 % がアリールであり、または、

R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup> が、それぞれ独立に、メチルおよび / またはフェニルを含み、典型的には、R<sup>8</sup> 基の少なくとも一部がメチルであり、R<sup>7</sup> 基の一部がフェニルであり、より典型的には、R<sup>8</sup> 基の少なくとも 10 % がメチルであり、R<sup>7</sup> 基の少なくとも 10 % がフェニルであり、最も典型的には、R<sup>8</sup> 基の少なくとも 30 % がメチルであり、R<sup>7</sup> 基の少なくとも 10 % がフェニルである。10

請求項 4 から 6 のいずれかに記載の侵食性防汚コーティング組成物。

**【請求項 8】**

前記シリコーン油が、任意選択で、前記ジオルガノシロキサン単位の少なくとも 25 % がメチルフェニルシロキサン単位であるメチルフェニルシリコーン油であり、任意選択で、前記シリコーン油が、トリメチルシリル末端化ポリ(メチルフェニルシロキサン)である、前記請求項のいずれかに記載の侵食性防汚コーティング組成物。20

**【請求項 9】**

前記組成物が、少なくとも第 1 のシリコーン油と第 2 のシリコーン油とを含み、任意選択で、前記第 1 のシリコーン油がシロキサン中でケイ素に結合しているアルキルオルガノ基およびアリールオルガノ基を第 1 の比で含み、前記第 2 のシリコーン油が、アルキルオルガノ基およびアリールオルガノ基を第 2 の比で含み、任意選択で、前記第 1 の比と前記第 2 の比とは異なり、そして / または任意選択で、前記第 1 のシリコーン油の全てのオルガノ基が、アルキル基を 70 % ~ 95 % の割合で、例えば 80 % ~ 90 % の割合で、および / もしくはアリール基を 5 % ~ 30 % の割合で、例えば 10 % ~ 20 % の割合で含み、および / または任意選択で、前記第 2 のシリコーン油の全てのオルガノ基が、アルキル基を 50 % ~ 80 % の割合で、例えば 60 % ~ 70 % の割合で、および / もしくはアリール基を 20 % ~ 50 % の範囲の総基で、例えば 30 % ~ 40 % で含み、そして / または任意選択で、前記第 1 のシリコーン油と前記第 2 のシリコーン油とが前記防汚組成物中に、10 : 1 から 1 : 10 の間の重量比で、例えば 10 : 1 から 1 : 2 の間の重量比で、例えば 10 : 2 から 1 : 1 の間の重量比で含有され、または 10 : 5 から 10 : 8 の間の重量比で、例えば 10 : 6 から 10 : 7 . 5 の間の重量比で含有される、前記請求項のいずれかに記載の侵食性防汚コーティング組成物。30

**【請求項 10】**

前記シリコーン油が、510V100シリコーン油および / または 510V550シリコーン油を含む、前記請求項のいずれかに記載の侵食性防汚コーティング組成物。

**【請求項 11】**

前記侵食性結合剤系が、自己研磨型および / または崩壊型である、前記請求項のいずれかに記載の侵食性防汚コーティング組成物。40

**【請求項 12】**

前記侵食性結合剤系が、有効量のアルカリ可溶性結合剤に基づく、前記請求項のいずれかに記載の侵食性防汚コーティング組成物。

**【請求項 13】**

海水中の基材上の乾燥したコーティングの侵食率が、10 ノットで 1 か月当たり少なくとも 1 μm である、前記請求項のいずれかに記載の侵食性防汚コーティング組成物。

**【請求項 14】**

前記アルカリ可溶性結合剤が、ロジン系結合剤、樹脂酸亜鉛系結合剤、樹脂酸銅系結合剤50

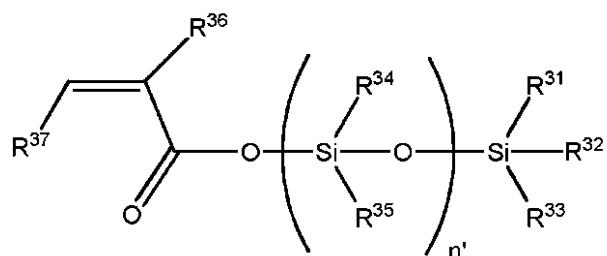
、アクリル酸シリル系結合剤、またはアクリル酸金属塩（例えば銅、亜鉛、マグネシウムまたはカルシウム）系結合剤（これらのコポリマーおよび／または混合物を含む）、例えば、アクリル酸亜鉛系結合剤、アクリル酸銅系結合剤、アクリル酸シリル系結合剤、および／またはアクリル酸シリル／アクリル酸亜鉛系コポリマー結合剤を含むアルカリ可溶性結合剤、を任意選択で含む、請求項12または13に記載の侵食性防汚コーティング組成物。

#### 【請求項15】

前記ロジン系結合剤が、樹脂酸、典型的には、アビエチン酸等の多環式モノカルボン酸、および／または樹脂酸銅、樹脂酸カルシウム、樹脂酸マグネシウムもしくは樹脂酸亜鉛等の樹脂酸金属塩を含み；そして／または前記アクリル酸シリル系結合剤が、式I

10

#### 【化15】



式 I

20

（式中、

R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>、R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>、R<sup>35</sup>は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基または水素原子を含み、

R<sup>36</sup>は、水素原子またはメチル基を含み、

R<sup>37</sup>は、水素原子またはアルキル基、典型的には水素を含み、

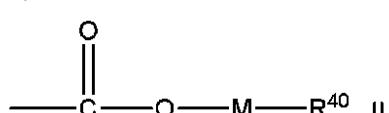
n'は、0～200のジオルガノシロキサン単位の数を表す）

によるモノマーの残基を含む結合剤であり、

例えば（メタ）アクリル酸トリイソプロピルシリル（TIPS A）のホモポリマーもしくはコポリマー、または任意選択で1つもしくは複数の好適なコモノマーを有する（メタ）アクリル酸トリ-t-ブチルシリル、またはこれらの混合物であり；そして／または前記アクリル酸金属塩系結合剤が、式II

30

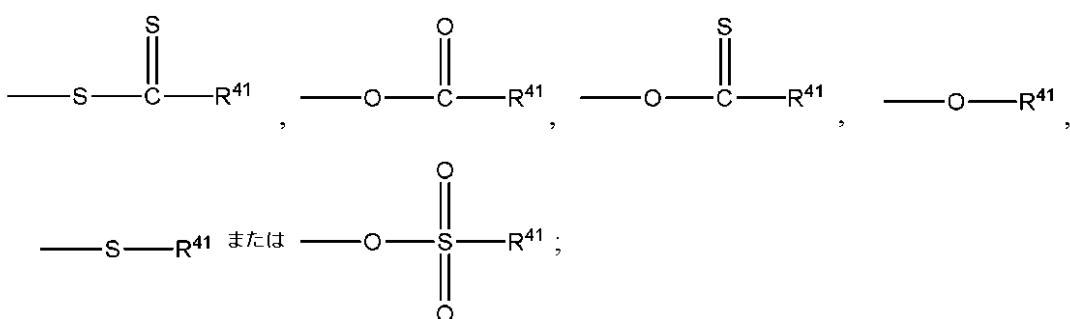
#### 【化16】



[式中、Mは、Zn、Ca、MgまたはCuを含み、より典型的にはZnまたはCuを含み、R<sup>40</sup>は、

#### 【化17】

40



（式中、R<sup>41</sup>は、一価の有機残基である）

50

から選択される有機酸残基を表す】

の基を保持する少なくとも1つの側鎖を有するアクリルコポリマーを含む、請求項14に記載の侵食性防汚コーティング組成物。

**【請求項16】**

R<sup>3</sup><sub>1</sub>、R<sup>3</sup><sub>2</sub>、R<sup>3</sup><sub>3</sub>、R<sup>3</sup><sub>4</sub>、R<sup>3</sup><sub>5</sub>が、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基または水素原子を表し、

R<sup>3</sup><sub>6</sub>が、水素原子またはメチル基を表し、

R<sup>3</sup><sub>7</sub>が、水素原子またはアルキル基、典型的には水素を表す、

請求項15に記載の侵食性防汚コーティング組成物。

**【請求項17】**

前記組成物中の侵食性結合剤系の量が、一般に、前記防汚コーティング中の固体含量の1重量%から80重量%の間であり、存在する量が10重量%～60重量%の固体であってもよい、前記請求項のいずれかに記載の侵食性防汚コーティング組成物。

**【請求項18】**

前記結合剤系が、コポリマーおよび／または共結合剤(コ)ポリマーのいずれかを含み、いずれの事例においても、アクリルモノマー残基および／またはビニルモノマー残基等の(コ)モノマー残基を典型的に組み入れている、前記請求項のいずれかに記載の侵食性防汚コーティング組成物。

**【請求項19】**

前記防汚剤が、一般に、本発明の前記コーティング組成物における成分として使用される殺生物剤であり、無機化合物、金属含有有機化合物および金属非含有有機化合物から任意選択で選択される、従来技術で公知の1種または複数の防汚物質のうちのいずれかであってもよい、前記請求項のいずれかに記載の侵食性防汚コーティング組成物。

**【請求項20】**

前記請求項のいずれかに記載の乾燥したコーティング組成物で少なくとも部分的にコーティングされた基材であって、前記基材が、任意選択でコーティングされたプライマー、および／または任意選択で中間材、および／またはそうでなければ好適にコーティングされた金属基材であり、例えば、コーティングされていない、プライマーでも、および／または中間材でも、および／またはそうでなければ好適にコーティングされていても、水面下の構造体、例えば船殻の表面である、基材。

**【請求項21】**

請求項1から19のいずれかに記載の侵食性防汚コーティング組成物を生成する方法であって、前記コーティング組成物が、侵食性結合剤系と、シリコーン油と、溶媒と、任意選択で、共結合剤樹脂、殺生物剤、顔料、可塑剤、コーティング崩壊調節剤等の任意の他の従来技術の成分とを組み合わせるステップと、次いでそれらを好適な方法によって、例えばボールミル、ペブルミル、ロールミルまたはサンドグラインドミルによって混合するステップとにより調製される、方法。

**【請求項22】**

請求項1から19のいずれかに記載の侵食性防汚コーティングを有する基材の少なくとも一部をコーティングする方法であって、乾燥していない前記防汚コーティング組成物を、コーティングされるべき浸出層非含有基材の表面に塗布するステップと、次いで常温でのまたは加熱下での蒸発を通じて溶媒を除去するステップとにより、前記浸出層非含有基材が、金属基材、プライマー層、中間層、または前記侵食性防汚コーティングであってもよく、請求項1から18のいずれかに記載の侵食性防汚コーティング組成物で上塗りする場合、古いコーティングは、どのような浸出層が存在するにしても、存在する場合は、新しい上塗り層で上塗りする前に除去されるように、洗浄される、および／または吹き払われる、方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

10

20

30

40

50

本発明は、侵食性防汚コーティング組成物、例えば自己研磨型または崩壊型コーティング組成物に関する。詳細には、本発明は、少なくとも1種のシリコーン油を含む侵食性防汚コーティング組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

伝統的に、汚損物質が表面に付着し、集積するのを防止するようにコーティング組成物を設計することができる方法がいくつかある。コーティングは、表面に付着した生物を死滅および／または抑止し、それにより生物を表面から剥がれ落ちるようにさせるのに役立つバイオサイドを含有することができる。この付着防止の様式は「防汚」と称されることが多い、こうしたコーティングは防汚コーティングと称されることが多い。

10

【0003】

こうしたコーティングは、時間と共にゆっくりと劣化し、または侵食されるように設計することもでき、したがって、表面に付着した生物も、コーティングの劣化に伴って、またはバイオサイドの同時遊離を介して、表面から徐々に剥がれ落ちる。表面の侵食のタイプは様々であるが、一般に、結合剤の、わずかに可溶性である性質に基づく。崩壊型 (a b l a t i v e) という用語は、これらの侵食のあらゆる種類を説明するのに使用される。しかしながら、崩壊型はまた、脱落とも称される特定のタイプの侵食のことも称し、一般に、結合剤中に存在するロジン等の、わずかに可溶性である結合剤によって実現される。したがって、混乱を避けるために、本明細書では、崩壊型は、侵食の脱落するタイプであることを意味する。海水中、加水分解等の、表面での反応によって、別のタイプの劣化が通常引き起こされ、これは、次いで海水中でわずかに可溶性であるフィルム形成性ポリマーを含む製品へと導く。この付着防止の方法は、「自己研磨型」と称されることが多い、こうしたコーティングは、自己研磨型コーティングと称されることが多い。こうしたコーティングは、おそらくバイオサイドを含有せず、伝統的な崩壊型コーティングほどはバイオサイドを必要としないことがある。

20

【0004】

したがって、表面から生物を効果的かつ効率的に除去するためには、バイオサイドを、通常含有することができ、時間と共にゆっくりと劣化するコーティング組成物を生成することが今や慣行である。こうした潜在的に二重機能のコーティングは、侵食性防汚コーティングと称されることが多く、自己研磨型コーティングと崩壊型コーティングとの双方を含む。しかしながら、本発明において、侵食性防汚コーティングは、防汚剤を必ずしも伴わない。

30

【0005】

侵食性防汚コーティング組成物は、通常、船殻の汚損を低減するために船殻に塗布される。コーティング組成物は、通常、自己研磨型結合剤または崩壊型結合剤と、1種または複数の殺生物化合物とを、一般に含有する。

40

【0006】

代替の船舶用コーティングは、汚損剥離性コーティングである。このコーティングは、作用様式が異なる。このコーティングは、低表面エネルギーまたは非粘着性の表面を効果的に実現し、そのようにして生物の付着を防止する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、上記の課題または他の課題のうちの1つまたは複数に対処する。

【0008】

本発明の第1の態様によれば、

トリオルガノスズ系結合剤を除く侵食性結合剤系と、

任意選択で1種または複数の防汚剤と、

少なくとも1種のシリコーン油と

を含む侵食性防汚コーティング組成物が提供される。

50

## 【0009】

有利なことに、侵食性結合剤と、少なくとも1種のシリコーン油とを含む本発明によるコーティング組成物は、抗力が減少し、および／または耐汚性が改善した、平滑な表面をもたらすことができる事が、驚くことに見出された。

## 【0010】

本発明での使用のために好適なシリコーン油は、アルキルおよび／またはアリール置換ポリシロキサン等のポリジオルガノシロキサンを含む、あるいはそれからなる。組成物は、分子量が異なり、および／またはケイ素原子へ結合した基の性質が異なる、本明細書で定義されたポリジオルガノシロキサン等のシリコーン油の混合物を含んでもよい。本発明のシリコーン油は、典型的には非反応性シリコーン油である。

10

## 【0011】

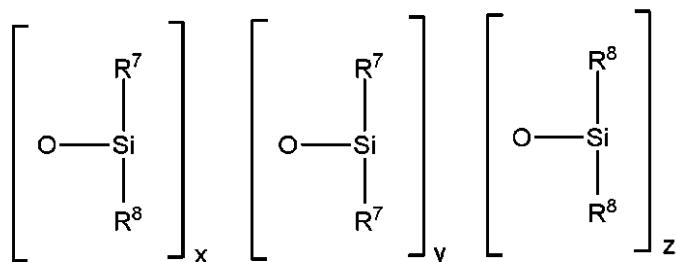
したがって、本発明のシリコーン油は、ジオルガノシロキサン残基と、末端オルガノシロキサン残基と、任意選択で分枝状オルガノシロキサン残基とにより定義された構造を有するポリオルガノシロキサンとができる。

## 【0012】

好適には、ポリオルガノシロキサンのジオルガノシロキサン残基は、

## 【化1】

(i)

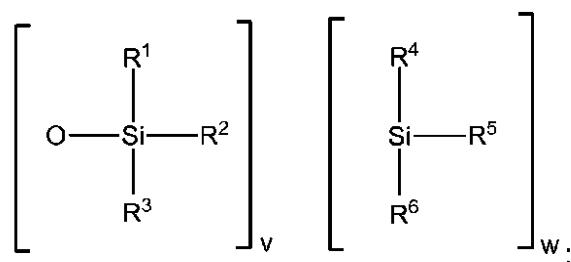


20

を含み、またはその1つまたは複数から選択されてもよく、  
末端オルガノシロキサン残基は、

## 【化2】

(ii)



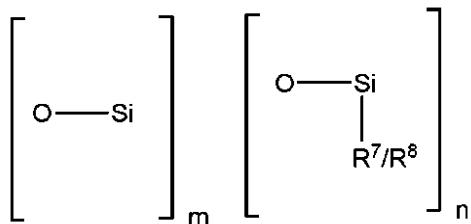
30

を含み、またはそれであり、  
他方、任意選択の分枝状オルガノシロキサン残基は

40

## 【化3】

(iii)



10

を含み、またはそれであり、

## 【0013】

$R^1 \sim R^6$  は、独立に、任意選択で置換された不活性な有機基、例えば  $C_{1 \sim 8}$  アルキルまたはアリール、一般にメチルまたはフェニルであり、

$R^7$  は、任意選択で置換された不活性な有機基、例えばアリール、一般にフェニルであり、

$R^8$  は、任意選択で置換された不活性な有機基、例えば  $C_{1 \sim 8}$  アルキル、一般にメチルまたはエチル、任意選択でメチルであり、

$v = n + 2m + 1$  であり、

$w = 1$  であり、

20

$n$  は、小数点以下を四捨五入して、0から  $x + y + z / 3$ 、一般に0から  $x + y + z / 10$ 、例えば0から  $x + y + z / 50$  であり、

$m$  は、小数点以下を四捨五入して、0から  $x + y + z / 10$ 、一般に0から  $x + y + z / 50$  、例えば0から  $x + y + z / 100$  であり、

$x + y + z$  は、5～1000、一般に10～500、例えば20～200であり、ただし、 $R^7$  基を有する上記(i)の構造から選択されるジオルガノシロキサン残基、および  $R^8$  基を有する上記(i)の構造から選択されるジオルガノシロキサン残基は、ポリオルガノシロキサン中に存在する。

## 【0014】

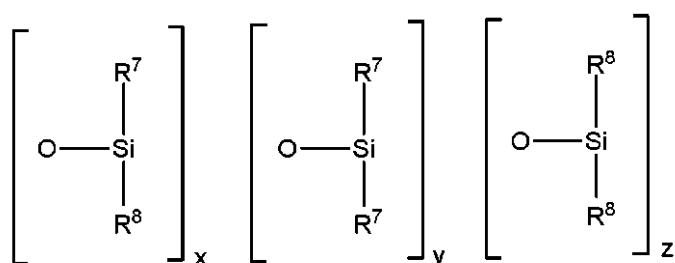
本発明の第1の実施形態において、本発明の任意の態様による侵食性防汚コーティング組成物が提供され、シリコーン油は、ジオルガノシロキサン残基および末端オルガノシロキサン残基により、ならびに任意選択で分枝状オルガノシロキサン残基により定義された構造を有するポリオルガノシロキサンを含み、

30

ポリオルガノシロキサンのジオルガノシロキサン残基は、

## 【化4】

(i)

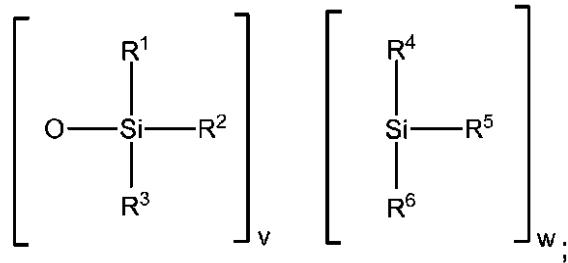


40

の1つまたは複数から選択され、  
末端オルガノシロキサン残基は、

【化5】

(ii)



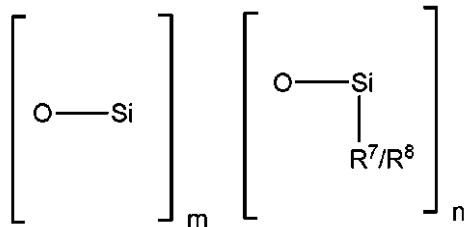
10

であり、

他方、任意選択の分枝状オルガノシロキサン残基は、

【化6】

(iii)



20

であり、

【0015】

 $R^1 \sim R^6$  は、独立に、任意選択で置換された不活性な有機基、例えば  $C_{1 \sim 8}$  アルキルまたはアリール、一般にメチルまたはフェニルであり、 $R^7$  は、任意選択で置換された不活性な有機基、例えばアリール、一般にフェニルであり、  
30 $R^8$  は、任意選択で置換された不活性な有機基、例えば  $C_{1 \sim 8}$  アルキル、一般にメチルまたはエチル、任意選択でメチルであり、 $v = n + 2m + 1$  であり、 $w = 1$  であり、 $n$  は、小数点以下を四捨五入して、0から  $x + y + z / 3$ 、一般に0から  $x + y + z / 10$ 、例えば0から  $x + y + z / 50$  であり、 $m$  は、小数点以下を四捨五入して、0から  $x + y + z / 10$ 、一般に0から  $x + y + z / 50$ 、例えば0から  $x + y + z / 100$  であり、 $x + y + z$  は、5 ~ 1000、一般に10 ~ 500、例えば20 ~ 200 であり、ただし、 $R^7$  基を有する上記(i)の構造から選択されるジオルガノシロキサン残基、および  $R^8$  基を有する上記(i)の構造から選択されるジオルガノシロキサン残基は、ポリオルガノシロキサン中に存在する。

【0016】

したがって、特許請求されているポリオルガノシロキサンにおいて、(i) ~ (iii) および / または  $R^1 \sim R^8$  はまた、代替的に、独立して、この実施形態の定義からも選択されてもよい。

【0017】

ポリオルガノシロキサンが1つまたは複数の分枝状残基を含むとき、ジオルガノシロキサン基および任意選択でさらなる分枝状オルガノシロキサン残基は、枝を広げてもよく、

40

50

そして任意選択で広げられた枝の末端基がオキシ置換末端残基により形成され、そのようなものとして、次いでvは、末端基を必要とする枝の数に従って増えて1を超えることが理解される。

【0018】

シリコーン油のR<sup>1</sup>基～R<sup>8</sup>基は、独立に、実質的に不活性な任意選択で置換された有機基であってもよい。シリコーン油は、一般に、正常な使用の間、結合剤に関して実質的に化学的に不活性である。

【0019】

典型的には、R<sup>1</sup>基～R<sup>6</sup>基のそれぞれは、独立に、アルキル基およびアリール基から選択され、R<sup>7</sup>はアリール基であり、R<sup>8</sup>はアルキル基である。より典型的には、R<sup>1</sup>基～R<sup>6</sup>基のそれぞれは、独立に、メチル基およびフェニル基から選択され、R<sup>7</sup>はフェニル基であり、R<sup>8</sup>はメチル基である。

10

【0020】

したがって、第2の実施形態において、第1の実施形態による侵食性防汚コーティング組成物が提供され、R<sup>1</sup>基～R<sup>6</sup>基のそれぞれは、独立に、アルキル基およびアリール基から選択され、R<sup>7</sup>はアリール基であり、R<sup>8</sup>はアルキル基である。より典型的には、R<sup>1</sup>基～R<sup>6</sup>基のそれぞれは、独立に、メチル基およびフェニル基から選択され、R<sup>7</sup>はフェニル基であり、R<sup>8</sup>はメチル基である。

20

【0021】

したがって、特許請求しているポリオルガノシロキサンにおいて、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>はまた、独立に、この第2の実施形態の定義から選択されてもよい。

【0022】

本発明の一実施形態において、本発明の第1の態様による、ならびに／または上記の第1および／もしくは第2の実施形態による侵食性防汚コーティング組成物は、アルキルおよび／またはアリール置換ポリシロキサン等のポリジオルガノシロキサンであり、アルキル基は、直鎖状または分枝状の、多環式の、非環式の、環式のもしくは部分的に環式／非環式の部分、またはそれらの組合せである飽和の炭化水素基であり、1～10個の炭素原子、例えば1～8個の炭素原子、例えば1～6個の炭素原子、または1～4個の炭素原子を含有し、または

30

メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、n-ペンチルおよびそれらの環式もしくは分枝状の変形、n-ヘキシリルおよびその環式もしくは分枝状の変形、n-ヘプチルおよびその環式もしくは分枝状の変形、およびn-オクチルおよびその環式もしくは分枝状の変形からなる群から、より典型的にはメチル、エチル、n-プロピル イソプロピルからなる群から、最も典型的にはメチルから選択され、および／または

アリール基は、芳香族炭化水素から1個の水素を除去することによって誘導された有機基であり、任意の、各環において7員までの、単環式の、二環式のもしくは多環式の炭素環を含み、少なくとも1つの環は芳香族であり、より典型的には、ここでアリール基はこうした単環式の環および二環式の環から選択され、

40

前記基は、アルキル基もしくはアルコキシ基から独立に選択された1つもしくは複数の置換基で任意選択で置換されてもよく、および／または

アリール基は、一般に、フェニル、ナフチル、イデニルおよびアルキル置換フェニルからなる群から、より典型的にはメチル置換フェニルおよびフェニルから、最も典型的にはフェニルから選択される。

【0023】

用語「アルキル」は、本明細書では、直鎖状または分枝状の、多環式の、非環式の、環式のもしくは部分的に環式／非環式の部分、またはそれらの組合せであって、1～10個の炭素原子、例えば1～8個の炭素原子、例えば1～6個の炭素原子、または1～4個の炭素原子を含有する飽和の炭化水素基に関する。本発明における、および特許請求されているアルキル基は、代替的に、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチ

50

ル、sec-ブチル、t-ブチル、n-ペンチルおよびその環式または分枝状の变形、n-ヘキシルおよびその環式または分枝状の变形、n-ヘプチルおよびその環式または分枝状の变形、およびn-オクチルおよびその環式または分枝状の变形からなる群から、より典型的にはメチル、エチル、n-プロピル イソプロピルからなる群から、最も典型的にはメチルからなる群から選択することができる。

#### 【0024】

用語「アリール」は、本明細書では、芳香族炭化水素から1個の水素を除去することによって誘導された有機基であって、任意の、各環において7員までの、単環式の、二環式のまたは多環式の炭素環を含み、少なくとも1つの環は芳香族である有機基に関する。アリール基は、こうした単環式の環および二環式の環から選択されてもよい。前記基は、アルキル基またはアルコキシ基から独立に選択される1つまたは複数の置換基で任意選択で置換されてもよい。本発明における、および特許請求されているアリール基は、代替的に、フェニル、ナフチル、イデニル、およびアルキル置換フェニルからなる群から、より典型的にはメチル置換フェニルおよびフェニルから、最も典型的にはフェニルから選択することができる。

#### 【0025】

用語「アルケニル」は、本明細書では、1つまたはいくつかの、好適には4つまでの二重結合を有して、直鎖状の、分枝状の、環式のまたは多環式の部分、またはそれらの組合せを含み、2~18個の炭素原子、例えば2~10個の炭素原子、または2~8個の炭素原子、例えば2~6個の炭素原子、または2~4個の炭素原子を含有する炭化水素基に関する。これらの基は、ヒドロキシル、クロロ、ブロモ、ヨード、シアノ、ニトロ、OR<sup>1</sup><sub>9</sub>、OC(O)R<sup>2</sup><sub>0</sub>、C(O)R<sup>2</sup><sub>1</sub>、C(O)OR<sup>2</sup><sub>2</sub>、NR<sup>2</sup><sub>3</sub>R<sup>2</sup><sub>4</sub>、C(O)NR<sup>2</sup><sub>5</sub>R<sup>2</sup><sub>6</sub>、SR<sup>2</sup><sub>7</sub>、C(O)SR<sup>2</sup><sub>7</sub>、C(S)NR<sup>2</sup><sub>5</sub>R<sup>2</sup><sub>6</sub>、またはアリールで任意選択で置換されてもよく、式中、R<sup>1</sup><sub>9</sub>~R<sup>2</sup><sub>7</sub>は、それぞれ独立に、水素、アリールまたはアルキルを表し、および/または1つまたは複数の酸素原子または硫黄原子によって、またはシラノ基もしくはジアルキルシロキサン基によって割り込まれてもよい。こうした基の例は、独立に、ビニル、アリル、イソプロペニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、シクロプロペニル、シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、1-プロペニル、2-ブテニル、2-メチル-2-ブテニル、イソプレニル、ファルネシル、ゲラニル、ゲラニルゲラニル等を含むアルケニル基から選択することができる。

#### 【0026】

シリコーン油が上記の構造のものであるとき、一般に、全てのR<sup>7</sup>基およびR<sup>8</sup>基の少なくとも10%はアルキルであり、全てのR<sup>7</sup>基およびR<sup>8</sup>基の少なくとも10%はアリールであり、例えば、全てのR<sup>7</sup>基およびR<sup>8</sup>基の少なくとも30%はアルキルであり、全てのR<sup>7</sup>基およびR<sup>8</sup>基の少なくとも10%はアリールである。

#### 【0027】

したがって、好適な実施形態において、および特許請求されているように、本発明のシリコーン油のR<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>は、代替的に、それぞれ独立に、メチルおよびフェニルから選択されてもよい。典型的には、R<sup>8</sup>基の少なくとも一部はメチルであり、R<sup>7</sup>基の一部はフェニルであり、より典型的には、R<sup>8</sup>基の少なくとも10%はメチルであり、R<sup>7</sup>基の少なくとも10%はフェニルであり、最も典型的には、R<sup>8</sup>基の少なくとも30%はメチルであり、R<sup>7</sup>基の少なくとも10%はフェニルである。

#### 【0028】

したがって、本発明のシリコーン油の分子量(Mw)は、1000ダルトンから100,000ダルトンの間、例えば2000ダルトンから50,000ダルトンの間、例えば5000ダルトンから25,000ダルトンの間であってもよい。シリコーン油の分子量を決定するための好適な方法は、質量分析である。

#### 【0029】

好適には、シリコーン油中の全てのR<sup>7</sup>基およびR<sup>8</sup>基の少なくとも50%はアルキル

10

20

30

40

50

基であり、典型的にはメチル基である。シリコーン油はまた、アリール基、例えばフェニル基も含有してもよい。アリール基、典型的にはフェニル基である、シリコーン油中の全てのR<sup>7</sup>基およびR<sup>8</sup>基の割合は、少なくとも0.1%であってもよく、50%までであってもよく、例えば0.2~50%であってもよい。(i)基の典型的な例としては、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO、CH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SiOおよび(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiOが挙げられる。

#### 【0030】

したがって、本発明のシリコーン油は、任意選択で、ジオルガノシロキサン単位の少なくとも25%がメチルフェニルシロキサン単位であるメチルフェニルシリコーン油であってもよい。本発明のシリコーン油は、トリメチルシリル末端化ポリ(メチルフェニルシロキサン)であってもよい。

10

#### 【0031】

組成物は、シロキサン中でケイ素へ結合している全てのオルガノ基を有し、割合が、50%から95%の間のアルキル基、例えば60%から90%の間のアルキル基、典型的にはメチルである、シリコーン油を含んでもよい。

#### 【0032】

組成物は、シロキサン中でケイ素へ結合している全てのオルガノ基を有し、割合が、5%から50%の間のアリール基、例えば10%から40%の間のアリール基、典型的にはフェニルである、シリコーン油を含んでもよい。

20

#### 【0033】

組成物は、シロキサン中でケイ素へ結合している全てのオルガノ基を有し、割合が、フェニル等のアリール基が5%~50%の範囲で、およびメチル等のアルキル基が50%~95%の範囲であるシリコーン油を含んでもよい。例えば、組成物は、全てのオルガノ基を有し、割合が、フェニル等のアリール基が10%~40%の範囲で、メチル等のアルキル基が60%~90%の範囲であるシリコーン油を含んでもよい。

#### 【0034】

組成物は、少なくとも第1のシリコーン油と第2のシリコーン油とを含んでもよい。

#### 【0035】

任意選択で、第1のシリコーン油は、シロキサン中でケイ素へ結合しているアルキルオルガノ基およびアリールオルガノ基を、第1の比で含み、そして、第2のシリコーン油は、アルキルオルガノ基およびアリールオルガノ基を、第2の比で含み、任意選択で、第1の比と第2の比とは異なる。

30

#### 【0036】

任意選択で、第1のシリコーン油の全てのオルガノ基は、アルキル基を70%~95%の割合で、例えば80%~90%の割合で、および/もしくはアリール基を5%~30%の割合で、例えば10%~20%の割合で含み、ならびに/または任意選択で、第2のシリコーン油の全てのオルガノ基は、アルキル基を50%~80%の割合で、例えば60%~70%の割合で、および/もしくはアリール基を20%~50%の範囲の総基数で、例えば30%~40%で含む。

#### 【0037】

第1のシリコーン油と第2のシリコーン油とは、防汚組成物中に、10:1から1:10の間の重量比で、例えば10:1から1:2の間の重量比で、例えば10:2から1:1の間の重量比で含有されてもよく、または10:5から10:8の間の重量比で、例えば10:6から10:7.5の間の重量比で含有されてもよい。

40

#### 【0038】

有利には、侵食性防汚コーティング組成物が少なくとも第1のシリコーン油と第2のシリコーン油とを本発明に従った比で含むとき、コーティング層は、従来技術の防汚コーティングの侵食率および/または防汚耐性に、コーティングの平滑性の改善および/または抗力の減少というさらなる利点を組み合わせて付与することができる。

#### 【0039】

50

さらに、上記の油の組合せを含む組成物が、アクリル酸亜鉛およびアクリル酸シリル等の公知の高感度結合剤を有していてさえ、好適な貯蔵安定性を提供できることが見出された。

#### 【0040】

シリコーン油、または1種を超える場合に第1のシリコーン油は、25°での密度が、900 kg/m<sup>3</sup>から1100 kg/m<sup>3</sup>の間、例えば980 kg/m<sup>3</sup>から1000 kg/m<sup>3</sup>の間であってもよい。

#### 【0041】

第2のシリコーン油は、25°での密度が、1000 kg/m<sup>3</sup>から1200 kg/m<sup>3</sup>の間、例えば1055 kg/m<sup>3</sup>から1075 kg/m<sup>3</sup>の間であってもよい。 10

#### 【0042】

密度は、ピクノメータおよび好適な秤を使用して測定することができる。

#### 【0043】

シリコーン油、または1種を超える場合に第1のシリコーン油は、25°での粘度が、70 mm<sup>2</sup>/sから130 mm<sup>2</sup>/sの間、例えば90 mm<sup>2</sup>/sから110 mm<sup>2</sup>/sの間であってもよい。

#### 【0044】

第2のシリコーン油は、25°での粘度が、95 mm<sup>2</sup>/sから155 mm<sup>2</sup>/sの間、例えば115 mm<sup>2</sup>/sから135 mm<sup>2</sup>/sの間であってもよい。粘度は、好適には、Brookfield Viscometer、例としてはタイプLV、RV、H 20 A、ABおよび対応するスピンドルを使用して測定することができる。 20

#### 【0045】

好適なシリコーン油は、510V100シリコーン油および510V550シリコーン油である。市販の510V100シリコーン油および510V550シリコーン油としては、Bluesil oil 510V100および/またはBluesil oil 550(双方ともBluestar Siliconsから入手可能)が挙げられる。

#### 【0046】

コーティング組成物中のシリコーン油のレベルは、1体積固体%から10体積固体%の間、例えば3体積固体%から8体積固体%の間、または5体積固体%から7体積固体%の間であってもよい。この関連での体積固体は、油が固体として含まれていると理解される。 30

#### 【0047】

したがって、一実施形態において、シリコーン油は、分子量が5~25,000ダルトンの範囲であり、メチル：フェニル比が5:1から20:1の間であるアルキル末端化ポリ(メチルフェニルシロキサン)、例えばメチル末端化ポリ(メチルフェニルシロキサン)であってもよく、置換基の少なくとも95%はメチルまたはフェニルであり、油は、組成物中に3~8体積固体%のレベルで存在する。一部の実施形態において、このシリコーン油は第1のシリコーン油であって第2のシリコーン油もまた存在してもよく、第2のシリコーン油はまた、分子量が5~25,000ダルトンの範囲であり、メチル：フェニル比が1:1から5:1の間であるメチル末端化ポリ(メチルフェニルシロキサン)でもあり、置換基の少なくとも95%はメチルまたはフェニルであり、全ての第1の油および第2の油は、組成物中に3~8体積固体%のレベルで存在する。 40

#### 【0048】

侵食性防汚コーティング組成物は、当業者に公知である。一般に、こうした組成物は、自己研磨型もしくは崩壊型、またはその2種の組合せである。典型的には、自己研磨型結合剤系は、一般に、溶解するフィルム形成性ポリマーを含み、またはそれからなり、他方、崩壊型結合剤系は、ロジンまたはロジン誘導体等の可溶性成分を含むが、非侵食性もしくは侵食性もしくは部分的に侵食性のマトリックスまたはフィルム形成性共結合剤成分を含んでもよい。

#### 【0049】

自己研磨型結合剤または崩壊型結合剤等の侵食性結合剤は、使用において一般にわずかに可溶性であることによって効果的であり、その結果、結合剤の漸進的な侵食が起き、それによって表面結合剤およびバイオサイド（存在する場合）を漸進的に放出させる。これは、真水環境中または海水環境中で起きうる。海水環境は、穏やかにアルカリ性であるので、侵食性結合剤は、こうした環境においてわずかに可溶性であるように設計される。したがって、本発明の自己研磨型結合剤または崩壊型結合剤等の侵食性結合剤は、アルカリ可溶性結合剤とすることができます。本発明のアルカリ可溶性結合剤は、正常な使用中に、例えば海水に曝露されているときの船殻上で自己研磨型または崩壊型であるように作用可能なフィルム形成性結合剤とすることができます。海水のpHは、わずかにアルカリ性であり、典型的には8～8.2である。自己研磨型結合剤または崩壊型結合剤等の侵食性結合剤は、こうしたアルカリ条件において一般にわずかに可溶性である。崩壊型コーティングのための結合剤、例えばロジン、ロジン誘導体、ポリビニルメチルエーテルおよび／または塩化ビニルを含むものは、こうした条件下で直ちにわずかに可溶性となり、他方、自己研磨型結合剤は、一般に、初期にはそれらを可溶性にするために反応性があり、例えばそれらは可溶性の副生成物および可溶性の結合剤を生成するために加水分解性であってもよい。加えて、ロジンまたはロジン誘導体のようにそれ自体が自己研磨型ではない結合剤は、自己研磨型共結合剤の使用を通じて、自己研磨型結合剤系の中へ組み入れられてもよい。いずれの事例においても、結合剤がゆっくりと溶解するにつれて、このプロセスが連続的であるように海水との反応を通じて直接的に、またはマトリックスの溶解およびその下にある表面層の露頭によって起きるバイオサイドの放出を通じて間接的にのいずれかで、通常、バイオサイドの放出がある。

10

20

30

40

## 【0050】

したがって、本発明の侵食性結合剤系は、自己研磨型、典型的にはアルカリ加水分解型であってもよく、または崩壊型であってもよい。

## 【0051】

アルカリ可溶性とは、本明細書では、7超のpHで、典型的には7～9で、より典型的には7.5～8.5で少なくともわずかに可溶性であることを意味し、および海水中で、7.9～8.3のpHで、例えば8～8.2でわずかに可溶性であることを含む。

## 【0052】

加水分解性とは、本明細書では、水性環境中の使用における、より典型的には、アルカリ可溶性について上で記載したpHであるもの等の海水環境中の使用における加水分解性を意味する。本発明の結合剤は、一般に、海水中のようにpH7～9等のわずかにアルカリ性の条件下で加水分解され、および／または溶解する。したがって、該結合剤は、加水分解のために好適な基、例えば加水分解性エステル基を有してもよく、または金属塩の形態にあってもよく、そして／または結合剤は、水性環境中で、例えば海水環境中で、少なくともわずかに可溶性である成分であってもまたはそれを含んでもよい。当業者であれば、可溶性の程度の定義は必要ではなく、可溶性の程度が、結合剤の、望ましい侵食率およびバイオサイド（存在する場合）の放出率によって管理されることを理解する。当業者が高い侵食率を必要とする場合、そうであれば、結合剤は、海洋環境において、より高い可溶性および／またはより高い反応性で選択され得、他方、きわめて緩慢な侵食が必要とされる場合、そうであれば、より低い可溶性および／または反応性が求められる。配合者は、侵食およびバイオサイドの放出と、再コーティングのインターバルとの間のバランスをもたらす、必要とされる用途に適当な結合剤系を選ぶ。本発明が、典型的には自己研磨型結合剤または崩壊型結合剤によって提供される侵食性結合剤系との組合せにおいて使用されるときに、シリコーン油の有利な性質に関し、そして侵食率は、侵食性結合剤を、いかなる実際の方法においても海洋環境中で可溶性またはわずかに可溶性であるように設計されていない、当業者に公知の全く異なる汚損剥離性結合剤からさらに区別するために単に言及されているにすぎないことが理解される。

## 【0053】

自己研磨型結合剤系、例えばアクリル酸シリル系結合剤、ならびにアクリル酸亜鉛結合

50

剤およびアクリル酸銅結合剤は、海水加水分解性のまたは交換可能なペンドント基を含む。in situでの加水分解／イオン交換によるペンドント基の除去は、当業者によって、可溶性の結合剤および副生成物を生み出すと理解される。崩壊型結合剤は、一般に、わずかに可溶性であって、マトリックスから浸出してそのためバイオサイドを放出するガムロジンまたは樹脂酸金属塩等の可溶性成分を有する。海洋生物の付着を防止するためのハードな非崩壊型で非粘着性の表面を有する汚損剥離性コーティングとは対照的に、侵食性防汚コーティングは、コーティング層の着実な侵食および一般に殺生物化合物の放出によって付着を防止する。そのため、侵食性防汚コーティング層のトポグラフィーは、初期に可変であり、時間が経つと、これは、平坦でない表面および抗力の増加に帰着するおそれがある。

10

## 【0054】

したがって、侵食性とは、本明細書では、絶対的な意味でのおよび任意の条件下での侵食性を意味するのではなく、水生条件下で、典型的には海水中で見出される条件下で、ゆっくりと侵食する本発明のコーティングを、水生条件下で侵食性であることによって効果的なのではなくむしろ低表面エネルギーの表面を水生生物に提示することによって効果的な汚損剥離性コーティングと、区別することを意味する。典型的には、基材上にコーティングされた本発明の乾燥した侵食性コーティング組成物は、海水中での侵食率が、10ノットで1か月当たり少なくとも1μm、より典型的には10ノットで1か月当たり2μmまたは3μmとなる。

20

## 【0055】

有利には、本発明によるコーティング組成物から形成されたコーティング層が、コーティング後に、従来技術の自己研磨型防汚コーティング組成物または崩壊型防汚コーティング組成物等の侵食性防汚コーティング組成物と比べて、高度に規則的な侵食率および／または優れた耐汚性および／または改善された表面平滑性のうちの1つまたは複数を示すことができる事が、驚くことに見出された。出願人は、コーティング後に、改善された表面平滑性が、従来技術の自己研磨型コーティング組成物または崩壊型コーティング組成物等の侵食性防汚コーティング組成物と比べて、達成されうることを見出した。実質的にコーティング直後の改善された表面平滑性は、抗力の減少をもたらし、そのため、本発明から形成されたコーティングを含むポートについて、燃料効率を改善させた。

30

## 【0056】

本発明の侵食性結合剤系は、一般に、任意の好適な自己研磨型結合剤または崩壊型結合剤を含んでもよいが、典型的には、有効量のアルカリ可溶性結合剤を含む。侵食性結合剤系の侵食性結合剤は、ロジン系結合剤、樹脂酸亜鉛系結合剤、樹脂酸銅系結合剤、アクリル酸シリル、例えば(メタ)アクリル酸シリル系結合剤、またはアクリル酸金属塩(例えば銅、亜鉛、マグネシウムもしくはカルシウム)系結合剤(これらのコポリマーおよび／または混合物を含む)から選択される有効量のアルカリ可溶性結合剤、例えば、アクリル酸亜鉛系結合剤、アクリル酸銅系結合剤、アクリル酸シリル系結合剤、およびアクリル酸シリル／アクリル酸亜鉛系コポリマー結合剤から選択されるアルカリ可溶性結合剤とすることができます。

40

## 【0057】

ロジンは、典型的には、樹脂酸、主に、多環式モノカルボン酸であるアビエチン酸の混合物を含む。したがって、「ロジン」は、本明細書ではまた、こうした混合物も指す。ロジンは、本明細書ではまた、合成的に生成されたロジンまたは樹脂酸も指し、純粋なまたは実質的に純粋な樹脂酸、例えばアビエチン酸も指し、および樹脂酸金属塩、例えば樹脂酸銅、樹脂酸カルシウム、樹脂酸マグネシウムまたは樹脂酸亜鉛も指す。

## 【0058】

市販のロジン系結合剤としては、ガムロジン、水添ロジン、マレイン酸ロジン(maleic rosin)等の変性されたロジン、および二量体化されたロジン、または樹脂酸金属塩のうちの1種または複数が挙げられ得る。好適なガムロジンおよび水添ロジンは、Indonesian Gum Rosin, Portuguese Gum Rosi

50

n、Brazilian Gum RosinおよびChinese Gum Rosin、Foralタイプ(水添ロジン)ならびにForalynタイプ(水添ロジンエスチル)から選択することができる。

【0059】

樹脂酸亜鉛は、in situで、ロジンと酸化亜鉛とから作製されうる。市販のZn樹脂酸Zn、樹脂酸Caおよび樹脂酸Mgは、Bremazitタイプである。

【0060】

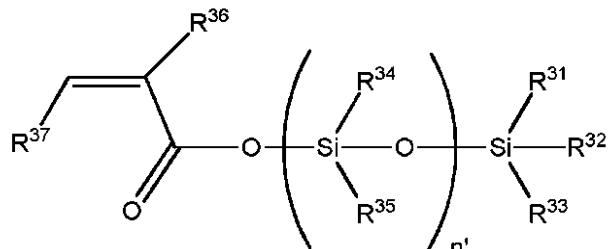
樹脂酸銅は、一般に、in situで、ロジンと酸化銅(I)とから作製される。

【0061】

アクリル酸シリル系結合剤は、式I

10

【化7】



式I

20

(式中、

R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>、R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>、R<sup>35</sup>は、それぞれ独立に、アルキル、アリール基または水素原子を表し、

R<sup>36</sup>は、水素原子またはメチル基を表し、

R<sup>37</sup>は、水素原子またはアルキル基、典型的には水素を表し、

n'は、0~200のジオルガノシロキサン単位の数を表す)

によるモノマーを含む結合剤とすることができます。

【0062】

アクリル酸シリル系結合剤は、(メタ)アクリル酸トリイソプロピルシリル(TIPS A)、または(メタ)アクリル酸トリ-t-ブチルシリルと、任意選択で1つまたは複数の好適なコモノマーとのコポリマー、またはこれらの混合物から選択することができる。

30

【0063】

アクリル酸シリル系結合剤は、30kDaから70kDaの間、例えば40kDaから60kDaの間の数平均分子量(Mn)を有することができる。シリコーン油の分子量を決定するための好適な方法は、質量分析法である。

【0064】

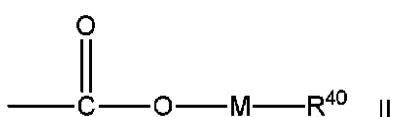
市販のアクリル酸シリル系結合剤は、Polyace NSP-100(日東化成工業株式会社から入手可能)である。アクリル酸シリル-亜鉛結合剤は、三菱レイヨン株式会社から入手可能である。

【0065】

40

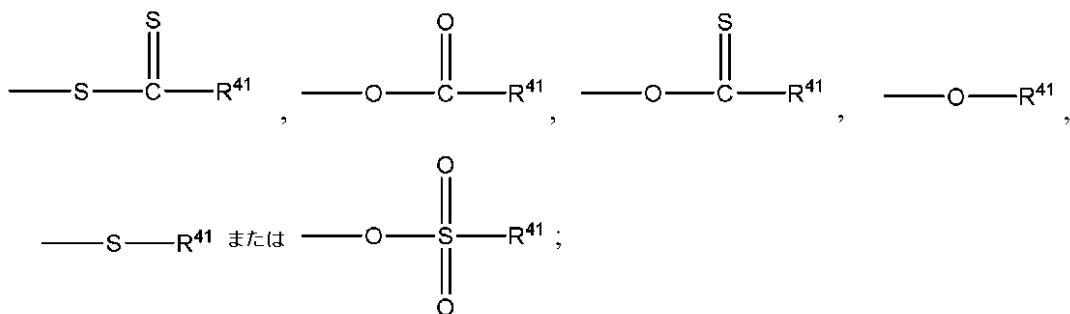
本発明の好適なアクリル酸金属塩系結合剤は、当業者には公知であるが、式II

【化8】



[式中、Mは、Zn、Ca、MgまたはCuであり、より典型的にはZnまたはCuであり、R<sup>40</sup>は、

## 【化9】



10

(式中、R<sup>41</sup>は、一価の有機残基である)

から選択される有機酸残基を表す]

の基を保持する少なくとも1つの側鎖を有するアクリルコポリマーとすることができます。

## 【0066】

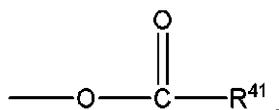
典型的には、R<sup>41</sup>は、1~20個の炭素原子、通常には1~6個、より通常には1~4個の炭素原子の炭化水素残基であり、これは、直鎖状または分枝状、飽和または不飽和であってもよく、環式、非環式または部分的に非環式/環式であってもよいが、通常は飽和である。

20

## 【0067】

典型的には、有機酸残基は、式

## 【化10】



のカルボン酸残基である。

## 【0068】

結合剤系は、上に挙げたコポリマーであってもよく、または共結合剤(コ)ポリマーを含んでもよく、いずれの事例においても、または共結合剤が構築されうる事例においても、アクリルモノマー残基およびビニルモノマー残基等の他の(コ)モノマー残基を典型的に組み入れている。本発明のコポリマー(共)結合剤のために好適なコモノマーは、好適なビニルコモノマーおよびアクリレートコモノマー、または当業者に公知のその種のものから選択することができる。

30

## 【0069】

コモノマーの例は、ビニル芳香族化合物、および(メタ)アクリル酸のアルキルエステルもしくはアリールエステルまたは無水物である。好適なビニル芳香族化合物としては、スチレン、-メチルスチレン、-クロロメチルスチレンおよびビニルトルエンが挙げられる。好適な、アクリル酸およびメタクリル酸のアルキルエステルまたは無水物としては、エステルのアルキル部分が、約1個~約30個、例えば4~30個の炭素原子を含有するもので、アルキル基が直鎖状または分枝状、飽和または不飽和、環式、非環式または部分的に非環式/環式であってもよいものが挙げられる。好適な特定のアクリルコモノマーとしては、アクリル酸アルキル、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチルおよびアクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸t-ブチルシクロヘキシル、アクリル酸トリメチルシクロヘキシル、アクリル酸ラウリル等；メタクリル酸アルキル、含まれるのはメタクリル酸メチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸t-ブチルシクロヘキシル、メタクリル酸トリメチルシクロヘキシルおよびメタクリル酸ラ

40

50

ウリル；ならびに(メタ)アクリル酸アリール、含まれるのは2位、3位または4位において置換された第二級および第三級ブチルフェノールならびにノニルフェノールのアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルである。

#### 【0070】

官能基含有コモノマーはまた、結合剤系のコポリマーを調製するのに使用されてもよく、こうしたコモノマーは、いくつか挙げるとすれば、ヒドロキシル基、アミン基、エポキシ基およびカルボン酸基を含有してもよい。ヒドロキシル基を含有するこうしたコモノマーの例は、アクリル酸ヒドロキシアルキル官能基およびメタクリル酸ヒドロキシアルキル官能基、例えばアクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル等である。これらのヒドロキシアルキル官能基モノマーの混合物もまた使用されてもよい。アミン基含有モノマーの例は、(メタ)アクリル酸t-ブチルアミノエチルおよび(メタ)アクリル酸アミノエチルである。カルボン酸基含有モノマーの例は、(メタ)アクリル酸、クロトン酸およびイタコン酸である。エポキシ基含有モノマーの例としては、(メタ)アクリル酸グリシジルが挙げられる。

10

#### 【0071】

コモノマーは、ステレン、C1~C4アクリル酸アルキル、メタクリル酸メチル、アクリル酸およびメタクリル酸のうちの1つまたは複数から選択されてもよい。

#### 【0072】

組成物中の侵食性結合剤系の量は、防汚コーティング中、1重量%~80重量%の間の固体含量、例えば10重量%から60重量%の固体とすることができます。侵食性結合剤系中の侵食性結合剤の量は、非侵食性共結合剤が存在するかどうかに依る。共結合剤が存在しないところでは、または共結合剤が侵食性であるところでは、侵食性結合剤の量は、侵食性結合剤系の80~100重量/重量%であってもよい。しかしながら、非侵食性共結合剤が存在する場合、侵食性結合剤系中の侵食性結合剤の量は、侵食性結合剤系の10重量/重量%~95重量/重量%、より典型的には20~90重量/重量%とすることができます。

20

#### 【0073】

防汚剤は、本発明のコーティング組成物中の成分として使用される殺生物剤であってもよく、1種または複数の従来技術で公知の防汚物質のうちの任意のものであってもよい。公知の防汚物質は、無機化合物、金属含有有機化合物、および金属非含有有機化合物に大まかに分けられる。

30

#### 【0074】

無機化合物の例としては、銅化合物(例えば硫酸銅、銅粉末、チオシアノ酸銅、炭酸銅、塩化銅および亜酸化銅)、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、硫酸ニッケル、および銅とニッケルとの合金が挙げられる。

30

#### 【0075】

金属含有有機化合物の例としては、オルガノ-銅化合物、オルガノ-ニッケル化合物およびオルガノ-亜鉛化合物が挙げられる。さらに使用できるのは、マンガンエチレンビスジチオカルバメート(マネブ)、プロピネブ等である。オルガノ-銅化合物の例としては、ノニルフェノール-スルホン酸銅、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)、酢酸銅、ナフテン酸銅、銅ピリチオンおよび銅ビス(ペンタクロロフェノレート)が挙げられる。オルガノ-ニッケル化合物の例としては、酢酸ニッケルおよびニッケルジメチルジチオカルバメートが挙げられる。オルガノ-亜鉛化合物の例としては、酢酸亜鉛、カルバミン酸亜鉛、ビス(ジメチルカルバモイル)亜鉛エチレン-ビス(ジチオカルバメート)、亜鉛ジメチルジチオカルバメート、亜鉛ピリチオンおよび亜鉛エチレン-ビス(ジチオカルバメート)が挙げられる。混合された金属含有有機化合物の例として、亜鉛塩と複合体化された(ポリマー性)マンガンエチレンビスジチオカルバメート(マンコゼブ)を引用することができる。

40

#### 【0076】

50

金属非含有有機化合物の例としては、N - トリハロメチルチオフタルイミド、トリハロメチルチオスルファミド、ジチオカルバミン酸、N - アリールマレイミド、3 - (置換アミノ) - 1 , 3 チアゾリジン - 2 , 4 - ジオン、ジチオシアノ化合物、トリアジン化合物、オキサチアジン、およびその他が挙げられる。

## 【0077】

N - トリハロメチルチオフタルイミドの例としては、N - トリクロロメチルチオフタルイミドおよびN - フルオロジクロロメチルチオフタルイミドが挙げられる。

## 【0078】

ジチオカルバミン酸の例としては、ビス(ジメチルチオカルバモイル)ジスルフィド、アンモニウムN - メチルジチオカルバメートおよびアンモニウムエチレンビス(ジチオカルバメート)が挙げられる。10

## 【0079】

トリハロメチルチオスルファミドの例としては、N - (ジクロロフルオロメチルチオ) - N' , N' - デミチル - N - フェニルスルファミドおよびN - (ジクロロフルオロメチルチオ) - N' , N' - デミチル - N - (4 - メチルフェニル)スルファミドが挙げられる。

## 【0080】

N - アリールマレイミドの例としては、N - (2 , 4 , 6 - トリクロロフェニル)マレイミド、N - 4 トリルマレイミド、N - 3 クロロフェニルマレイミド、N - (4 - n - ブチルフェニル)マレイミド、N - (アニリノフェニル)マレイミドおよびN - (2 , 3 - キシリル)マレイミドが挙げられる。20

## 【0081】

3 - (置換アミノ) - 1 , 3 - チアゾリジン - 2 , 4 - ジオンの例としては、2 - (チオシアノメチルチオ) - ベンゾチアゾール、3 - ベンジリデンアミノ - 1 , 3 - チアゾリジン - 2 , 4 - ジオン、3 - (4 - メチルベンジリデンアミノ) - 1 , 3 - チアゾリジン - 2 , 4 - ジオン、3 - (2 - ヒドロキシベンジリデンアミノ) - 1 , 3 - チアゾリジン - 2 , 4 - ジオン、3 - (4 - デミチルアミノベンジリデンアミノ) - 1 , 3 - チアゾリジン - 2 , 4 - ジオン(3 - (4 - dimethylaminobenzylideneamino) - 1 , 3 - thiazolidine - 2 , 4 - dione) および3 - (2 , 4 - デクロロベンジリデンアミノ) - 1 , 3 - チアゾリジン - 2 , 4 - ジオンが挙げられる。30

## 【0082】

ジチオシアノ化合物の例としては、ジチオシアノメタン、ジチオシアノエタンおよび2 , 5 - デミチオシアノチオフェンが挙げられる。

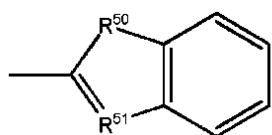
## 【0083】

トリアジン化合物の例としては、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 - トリアジンが挙げられる。

## 【0084】

オキサチアジンの例としては、1 , 4 , 2 - オキサチアジンならびにそれらのモノオキシドおよびジオキシド、(a) フェニル；ヒドロキシル、ハロ、C 1 ~ 12 アルキル、C 5 ~ 6 シクロアルキル、トリハロメチル、フェニル、C 1 ~ C 5 アルコキシ、C 1 ~ 5 アルキルチオ、テトラヒドロピラニルオキシ、フェノキシ、C 1 ~ 4 アルキルカルボニル、フェニルカルボニル、C 1 ~ 4 アルキルスルフィニル、カルボキシまたはそのアルカリ金属塩、C 1 ~ 4 アルコキカルボニル、C 1 ~ 4 アルキルアミノカルボニル、フェニルアミノカルボニル、トリルアミノカルボニル、モルホリノカルボニル、アミノ、ニトロ、シアノ、ジオキソラニルまたはC 1 ~ 4 アルキルオキシイミノメチルから独立に選択される1 ~ 3 個の置換基で置換されたフェニル；ナフチル；ピリジニル；チエニル；フラニル；またはC 1 ~ C 4 アルキル、C 1 ~ 4 アルコキシ、C 1 ~ 4 アルキルチオ、ハロ、シアノ、ホルミル、アセチル、ベンゾイル、ニトロ、C 1 ~ 4 アルコキカルボニル、フェニル、フェニルアミノカルボニルおよびC 1 ~ 4 アルキルオキシイミノメチルから独立に選択4050

される 1 ~ 3 個の置換基で置換されたチエニルもしくはフラニル；または ( b ) 一般式  
【化 11】



## 【0085】

[ 式中、  $R^{50}$  は、酸素または硫黄であり；  $R^{51}$  は、窒素、  $CH$  または  $C(C_1 \sim 4)$  アルコキシ ) であり；そして  $C_6$  環は、1つの  $C_1 \sim 4$  アルキル置換基を有してもよく；  $C_1 \sim 4$  アルキルまたはベンジルから選択される第2の置換基は、5位または6位に任意選択で存在する ]

の置換基を表している置換基を3位に有する  $1,4,2$ -オキサチアジンのモノオキシドおよびジオキシドが挙げられる。

## 【0086】

金属非含有有機化合物の他の例としては、  $2,4,5,6$ -テトラクロロイソフタロニトリル、  $N,N$ -ジメチル-ジクロロフェニル尿素、  $4,5$ -ジクロロ- $2-n$ -オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、  $N,N$ -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、テトラメチルチウラムジスルフィド、  $3$ -ヨード-2-プロピニルブチルカルバメート、  $2$ -(メトキシカルボニルアミノ)ベンゾイミダゾール、  $2,3,5,6$ -テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン、ジヨードメチル-p-トリルスルホン、二塩化フェニル(ビスピリジン)ビスマス、  $2$ -(4-チアゾリル)ベンゾイミダゾール、ジヒドロアビエチルアミン、  $N$ -メチロールホルムアミド、  $4$ -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)およびピリジントリフェニルボランが挙げられる。

## 【0087】

汚損生物の中で、蔓脚類が、最も厄介であると証明されており、その理由は、それらがほとんどのバイオサイドに耐えるためである。したがって、コーティング組成物はまた、少なくとも有効量の少なくとも1種の特定の殺蔓脚類剤、例えば亜酸化銅またはチオシアニ酸銅またはトラロピリル(tralopiryl)(例えばJanssenからのEconea)を含んでもよい。

## 【0088】

好みしくは、コーティング組成物は、有機の殺生物剤と無機の殺生物剤との組合せを含んでもよい。典型的には、殺生物剤は、イソチアゾリノン、ピリチオン、例えば亜鉛ピリチオン、またはトラロピリル系防汚物質および/または酸化銅を含んでもよい。

## 【0089】

防汚剤は、コーティング組成物中に、2重量%から60重量%の間、例えば15重量%から40重量%の間の量で存在してもよい。

## 【0090】

コーティング組成物は、好適な液状担体、典型的には溶媒をさらに含んでもよい。例えば、組成物は、芳香族炭化水素、環式炭化水素、アルコール、アセテート、ならびに/またはケトン系溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、酢酸メトキシプロピル、トルエン、キシレン、ホワイトスピリット、酢酸エトキシプロピル、プロピオン酸エトキシエチル、酢酸メトキシブチル、酢酸ブチルグリコール、溶媒ナフサ、n-ブタノールおよびこれらの溶媒の混合物を含むことができる。

## 【0091】

上記にもかかわらず、本発明のコーティング組成物はまた、溶媒または液状担体の蒸発後に、乾燥したコーティングへと広がる。具体的には、結合剤系、シリコーン油および任

10

20

30

40

50

意選択の防汚剤が、乾燥していないコーティング組成物と乾燥したコーティング組成物との双方の中に存在することが留意されるべきである。

【0092】

必要とされる場合に使用されるべきさらなる添加剤は、例えば、可塑剤、例えばリン酸トリクロレジル、フタル酸ジエステルまたはクロロパラフィン；顔料、例えば着色顔料、光輝顔料、ならびに体质顔料およびフィラー、例えば酸化チタン、硫酸バリウム、チョーク、タルク、クレイ、シリカホワイト、アルミナホワイト、ベントナイト、カーボンブラック；酸化ジルコニアム、グラファイト、赤色酸化鉄、フタロシアニン緑、フタロシアニン青、キナクリドン；触媒、例えばN,N-ジメチルベンジルアミン、N-メチルモルホリソ、オクチル酸亜鉛、オクチル酸スズ(II)およびジラウリン酸ジブチルスズ；均染剤；増粘剤；安定剤、例えば置換フェノールまたはオルガン官能性シラン；ワックス、例えばポリアミド(polyamide)ワックス；脱水剤、例えばアルミニシリケート系脱水剤であり；ダイズ油の付着促進剤および光安定剤もまた活用されうる。

10

【0093】

本発明の別の態様によれば、本発明によるコーティング組成物で少なくとも部分的にコーティングされた基材、典型的には金属基材が提供される。

【0094】

任意選択で、基材は、コーティングされたプライマー、および/または中間材、および/またはそうでなければ好適にコーティングされた基材とすることができます。好適な基材は、プライマーであっても、および/または中間材であっても、および/またはそうでなければ好適にコーティングされていてもそうでなくとも、水面下の構造体、例えば船殻の表面である。

20

【0095】

本発明の防汚コーティング組成物は、例えば、侵食性結合剤と、シリコーン油と、溶媒と、侵食性結合剤系中に含まれる共結合剤樹脂、殺生物剤、顔料、可塑剤、コーティング崩壊調節剤等の任意の他の従来技術の成分とを組み合わせるステップと、次いでそれらを、ボールミル、ペブルミル、ロールミルまたはサンドグラインドミル等のミキサーによって混合するステップとによって調製することができる。

【0096】

典型的には、侵食性防汚コーティング層の上塗りが必要であるとき、どのような浸出層が存在するにしても、存在するのであれば、古いコーティングは、本発明による新しいコーティング層での上塗り前に除去されるように、洗浄され、および/または吹き払われる。浸出層は、自己研磨型防汚コーティング組成物では、一般にほとんど見出されないか全く見出されない。いずれの事例においても、本発明の乾燥したコーティングフィルムは、上記の乾燥していない防汚コーティング組成物を、通常の方法で、コーティングされるべき浸出層非含有基材の表面に塗布するステップと、次いで常温でのまたは加熱下での蒸発を通じて溶媒を除去するステップとによって形成されうる。浸出層非含有基材は、金属基材、プライマー層、中間層、または先の侵食性防汚コーティングとすることができます。

30

【0097】

本明細書に含まれる特徴の全ては、上記の態様のうちの任意のものと、任意の組合せにおいて組み合わせることができる。

40

【実施例】

【0098】

本発明は、以下の非限定的な実施例を参照して、さらに検討される。

【0099】

実施例において、以下の試験方法を採用した：

試験方法

【0100】

・40での安定性

塗料試料の粘度の安定性を、40で1年間モニターした。粘度を3か月ごとに決定し

50

た。

【0101】

・研磨

塗料配合物を、ディスク上に噴霧した。これらのディスクを海水中で回転させた。回転を開始する前に、ディスク上の塗料試料の層の厚さを測定した。次いで、層の厚さの減少（研磨）を、10週間ごとに測定した。

【0102】

・静的ラフト性能

塗料配合物を、パネル上に噴霧した。これらのパネルを、海洋の異なる場所において海水中に曝露した。四半期ごとに画像を撮り、静的ラフト性能を、粘泥、軟質汚損および硬質汚損について判定した。10

【0103】

・水線部性能

塗料配合物を、パネル上に噴霧した。パネルを、海水中に曝露し、10週間ごとにパネルを海水から取り出して、外の曝露フィールド上で曝露した。パネルを、10週間ごとに、物理的性質（ふくれ、ひび割れ、および剥離）について判定する。

【0104】

・抗力／トルクの測定

塗料配合物を、ディスク上に噴霧した。ディスクを、海水で満たした容器中で回転させる。回転しているディスクのトルクを、様々な速度において、および様々な時間において測定する。20

【0105】

・粒径を、粒ゲージで決定する：少量の塗料を、粒ゲージの溝の奥の端に置く。まっすぐなエッジスクリーパーで、塗料を、溝の浅い端へ向けて引く。塗料の粒の示度は、過大な粒子がかなりの濃度で現れるところの、尺度の点にある。

【0106】

・分散は、一般に、溶解機によって高速で行う。

【0107】

実験

（実施例1）30

## 【数1】

ロジン系 AF	
原材料	量[kg]
Lutonal A25	1.40
ロジン	16.65
Byk 065	0.39
Rhodorsil oil 550	1.10
Rhodorsil oil 510V100	1.48
Seanine 211	7.38
Bayferrox 222FM	8.85
Disparlon 6650	0.51
ZnO indirect Serena	23.83
Finntalc M40	12.38
Econe 028	3.51
Bentone SD-2	1.15
キシレン	21.37
<b>総計</b>	<b>100.00</b>

10

20

40

## 説明:-

Lutonal A25	可塑剤	
Byk 065	消泡剤	30
Rhodorsil oil 510 V 100/Dow Corning 51	メチルフェニルポリシロキサン油	
Rhodorsil oil 550/Dow Corning 550	メチルフェニルポリシロキサン油	
Sea-Nine 211	イソチアゾリノン系防汚物質	
Bayferrox 222 FM	酸化鉄の顔料	
Disparlon 6650	チキソトロピック剤	
Finntalc M40	タルクフライヤー	
Econe 028	殺生物剤	
Bentone SD-2	チキソトロピック剤	

50

## 【0108】

結合剤（ロジン）を溶媒（キシレン／シーナイン）に溶解させ、結合剤が溶解したら、可塑剤（Lutonal）および消泡剤（BYK 065）を加える。チキソトロピック剤（DisparlonおよびBentone）を加え、15分間分散させることによって活性化させる。次いで、顔料および殺生物剤（ZnO、Finntalc、Econe a Bayferrox）の全てを加え、混合物を、粒径が45～50 μmになって温度が60までに達するまで分散させる。次いで、放出用の油（oil 550および51

0 V 1 0 0 ) を加え、最終塗料の粘度を、溶媒で適合させる。

【 0 1 0 9 】

( 実施例 2 )

【 数 2 】

アクリル酸シリル系 AF	
原材料	量 [kg]
Polyace NSP100	20.19
Vestinol AH	1.77
Thixatrol ST	0.97
ロジン	4.60
Rhodorsil oil 550	2.36
Rhodorsil oil 510V100	1.29
Seanine 211	6.05
亜酸化銅	40.51
Bayferrox 222 FM	4.73
ZnO direct EMP	9.51
Sylosive A4	1.26
Finntalc M40	1.18
キシレン	5.57
<b>総計</b>	<b>100.00</b>

10

20

30

説明:-

Polyace NSP-100	アクリル酸シリル結合剤
Vestinol AH	可塑剤
Thixatrol ST	チキソトロピック剤
Zinc oxide Direct EMP	ZnO フィラー
Sylosive A4	脱水剤

40

【 0 1 1 0 】

結合剤 (ロジン) を、溶媒 (キシレン / シーナイン) に溶解させる。結合剤が溶解したら、可塑剤 (Vestinol AH) および結合剤 (Polyace) を加える。チキソトロピック剤 (Thix agent) (Thixatrol) および水捕捉剤 (Sylosive A4) を加え、15分間分散させることによって活性化させる。全ての顔料 (ZnO、Bayferrox および Cu<sub>2</sub>O) を加え、混合物を、粒径が 45 ~ 50 μm になって温度が最高 60 に達するまで粉碎する (粉碎はビーズミルによって行う)。放出用の油 (oil 550 および 510V100) を加え、最終塗料の粘度を溶媒で設定する。

【 0 1 1 1 】

( 実施例 3 )

50

## 【数3】

アクリル酸シリル系 AF	
原材料	量[kg]
Polyace NSP-100,	19.990
Lankroflex E2307/Dehsol D 81,	1.780
Sea-Nine 211	6.00
Indonesian Gum Rosin	4.56
Disparlon A603-20X	4.67
Sylosiv A4	1.25
Bayferrox 222 FM	4.70
赤色亜酸化銅	40.12
Zinc oxide Direct EMP	9.42
Finntalc M40	1.17
キシレン	4.09
Rhodorsil oil 510 V 100/Dow Corning 51	1.29
Rhodorsil oil 550/Dow Corning 550	0.960

10

20

30

## 説明:-

Lankroflex E2307/Dehsol D 81 可塑剤

Indonesian Gum Rosin 自己研磨型結合剤

赤色亜酸化銅 殺生物剤

Disparlon A603-20X ポリアミドワックス

40

## 【0112】

結合剤(ロジン)を、溶媒(キシレン/シーナイン)に溶解させる。結合剤が溶解したら、可塑剤(Lankroflex L)および結合剤Polyaceを加える。水捕捉剤(Sylosive)およびチキソトロピック剤(Disparlon)を加え、分散させる。全ての顔料(ZnO、Finntalc、BayferroxおよびCu<sub>2</sub>O)を加え、混合物を、粒径が45~50 μmになって温度が最高60℃に達するまで粉碎する。放出用の油(oil 550および510V100)を加え、最終塗料の粘度を溶媒で設定する。

## 【0113】

(調製例4)

## 【数4】

アクリル酸亜鉛系 AF	
原材料	量[kg]
Dianal MR-9393 (アクリル酸亜鉛自己研磨型 結合剤)	48.55
Rhodorsil oil 550	1.16
Rhodorsil oil 510V100	2.12
Blanc fixe	16.01
Finntalc M15	5.67
Zinc Omadine	7.35
Econeia 028	4.71
Bayferrox 130 BM	6.01
Disparlon A603-20X	5.01
キシレン	3.41
総計	100.00

10

20

30

## 説明:-

Dianal MR-9393	アクリル酸亜鉛自己研磨型結合剤
Blanc fixe	フィラー
Finntalc M15	タルクフィラー
Zinc Omadine	殺生物剤
Bayferrox 130 BM	酸化鉄顔料

## 【0114】

結合剤 (Dianal MR9393) へ、顔料 (Blanc fixe, Finntalc, Zinc Omadine, Econeia および Bayferrox) ならびにチキソトロビック剤 (Disparlon) を加え、混合物を、粒径が 45 ~ 50 μm になって温度が最高 60 ℃ に達するまで粉碎する。放出用の油 (oil 550 および 510V100) を加え、最終塗料の粘度をキシレンで設定する。

## 【0115】

結果

40

## 【表1】

表1:実施例1、2および3の結果

	<u>実施例1</u>	<u>実施例2</u>	<u>実施例3</u>
40°Cでの1年後の安定性 [mPas.s]	25.9	19.5	22.1
研磨性	-6.6 μm/月	-2.20 μm/月	-1.87 μm/月
静的ラフト性能、地中海	0%蔓脚類 <10%藻類	0%蔓脚類 <10%藻類	0%蔓脚類 <10%藻類
水線部性能	欠陥なし	欠陥なし	欠陥なし
抗力トルク測定	-	放出用の油なしの ものより抗力が少 ない	-

10

## 【0116】

油の組合せの試験

20

## 【0117】

実施例1および2の配合物もまた試験し、単一の放出用の油 DC 3074 (メトキシ官能性シリコーン中間体)、Rhodorsil oil 510V100 および Rhodorsil oil 550と比較した。

## 【0118】

## 【表2】

表2:異なる油を有する実施例1(ロジン系)の結果

	比較例1-シリコーン油なしの実施例1	実施例5-oil 550を有する実施例1	実施例6-oil 510V100を有する実施例1	双方の油を有する実施例1	比較例2-DC3074を有する実施例1
40°Cでの1年後の安定性 [mPas.s]	15.7	24.1	28.2	25.9	23.7
静的ラフト性能、地中海	3-10%蔓脚類 および <10%藻類	0%蔓脚類 および <10%藻類	1-3%蔓脚類 および <10%藻類	0%蔓脚類 および <10%藻類	10-20%蔓脚類 および <10%藻類

30

## 【0119】

40

## 【表3】

表3:異なる油を有する実施例2(アクリル酸シリル系)の安定性の結果

	比較例 3-シリコーン油なしの実施例 2	実施例 7-oil 550 を有する実施例 2	実施例 8-oil 510V100 を有する実施例 2	双方の油を有する実施例 2	比較例 4-DC3074 を有する実施例 2
40°Cでの1年後の安定性 [mPas.s.]	24.2	21.0	26.1	19.5	>100

10

## 【0120】

塗料製品の安定性を、粘度として測定し、これは、40で1年後に40 m P a s . s を超えるべきでない。

## 【0121】

加えて、抗力トルク測定は、シリコーン油を含まない比較例3のほうが、双方の油を有する実施例2(時間を経て11.5%減少した)よりも、抗力が大きいことを示した。

20

## 【0122】

## 抗力トルク測定

1か月、6か月、12か月および18か月にて、トルク測定を、回転するディスク上で行った。トルクは、N mで測定した。

## 【0123】

(比較例1)

ロジン系AF

実施例1を繰り返したが、シリコーン油なしで行った。

## 【数5】

	実施例1	比較例1
原材料	量[kg]	量[kg]
Lutonal A25	1.40	1.3
ロジン	16.65	17.93
Byk 065	0.39	0.36
Rhodorsil oil 550	1.10	
Rhodorsil oil 510V100	1.48	
Seanine 211	7.38	6.85
Bayferrox 222FM	8.85	8.22
Disparlon 6650	0.51	0.47
ZnO indirect Serena	23.83	25.51
Finntalc M40	12.38	9.8
Econeal 028	3.51	3.26
Bentone SD-2	1.15	1.07
キシレン	21.37	25.21
総計	100.00	100.00

10

20

30

## 【0124】

実施例1対比較例1の結果は、実施例1におけるシリコーン油の存在に依って、防汚性能が顕著に改善したことを示す（表2を参照されたい）。

## 【0125】

（実施例2および比較例3）

アクリル酸シリル系AF

## 【数6】

原材料	実施例2 量[kg]	比較例3 量[kg]
Polyace NSP100	20.19	21.64
Vestinol AH	1.77	1.70
Seanine 211N	6.05	5.80
Indonesian Rosin	4.60	5.53
Thixatrol ST	0.97	0.92
Sylosiv A4	1.26	1.21
Bayferrox 222 FM	4.73	4.54
赤色亜酸化銅	40.52	38.83
ZnO direct EMP	9.51	11.42
Finntalc M40	1.18	—
キシレン	5.57	8.41
Rhodorsil oil 550	1.29	—
Rhodorsil oil 510V100	2.36	—
総計	100.00	100.0

10

20

30

40

## 【0126】

実施例2対比較例3の結果は、抗力トルクが、時間を経て11.5%と顕著に改善することを示す。

## 【0127】

本出願と関連して本明細書と同時にまたは事前に出願されている、および本明細書について縦覧のために公開されている、全ての書類および文献に注意を向けており、そして全てのこうした書類および文献の内容を参照により本明細書へ組み込んでいる。

## 【0128】

本明細書（任意の、添付する、特許請求の範囲、要約書および図を含む）において開示されている全ての特徴、および／またはそのように開示された任意の方法またはプロセスの全てのステップは、こうした特徴および／またはステップのうちの少なくとも一部が互いに排他的であるような組合せを除き、任意の組合せにおいて組み合わせができる。

## 【0129】

本明細書（任意の、添付する、特許請求の範囲、要約書および図を含む）において開示されている各特徴は、別段の指定がない限り、同一の、同等のまたは類似の目的に役立つ代替の特徴に置き換えることができる。そのため、別段の指定がない限り、開示されている各特徴は、等価のまたは類似の特徴の、包括的な一連のものの一例にすぎない。

## 【0130】

本発明は、先に述べた実施形態の詳細に限定されない。本発明は、本明細書（任意の、添付する、特許請求の範囲、要約書および図を含む）において開示されている特徴の、任意の新規のもの、または任意の新規の組合せへと広がり、またはそのように開示されている任意の方法またはプロセスのステップの、任意の新規のもの、または任意の新規の組合

50

せへと広がる。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2015/056685									
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C09D5/16 C09D143/04 C09D201/10 ADD.											
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC											
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D											
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											
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">DATABASE WPI Week 201255 Thomson Scientific, London, GB; AN 2012-K00811 XP002740079, -&amp; CN 102 533 106 A (MARINE CHEM RES INST) 4 July 2012 (2012-07-04) abstract; claims 1,4 -----</td> <td style="padding: 2px;">1-22</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">DATABASE WPI Week 200618 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-169209 XP002740080, -&amp; JP 2006 052284 A (KANSAI PAINT CO LTD) 23 February 2006 (2006-02-23) abstract paragraphs [0037], [0038]; claims 1-11 ----- -/-</td> <td style="padding: 2px;">1-22</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	DATABASE WPI Week 201255 Thomson Scientific, London, GB; AN 2012-K00811 XP002740079, -& CN 102 533 106 A (MARINE CHEM RES INST) 4 July 2012 (2012-07-04) abstract; claims 1,4 -----	1-22	X	DATABASE WPI Week 200618 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-169209 XP002740080, -& JP 2006 052284 A (KANSAI PAINT CO LTD) 23 February 2006 (2006-02-23) abstract paragraphs [0037], [0038]; claims 1-11 ----- -/-	1-22
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	DATABASE WPI Week 201255 Thomson Scientific, London, GB; AN 2012-K00811 XP002740079, -& CN 102 533 106 A (MARINE CHEM RES INST) 4 July 2012 (2012-07-04) abstract; claims 1,4 -----	1-22									
X	DATABASE WPI Week 200618 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-169209 XP002740080, -& JP 2006 052284 A (KANSAI PAINT CO LTD) 23 February 2006 (2006-02-23) abstract paragraphs [0037], [0038]; claims 1-11 ----- -/-	1-22									
<input checked="" 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  27 May 2015	Date of mailing of the international search report  10/06/2015										
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Schmitt, Johannes										

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2015/056685
---

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 200475 Thomson Scientific, London, GB; AN 2004-759470 XP002740081, -& JP 2004 250653 A (YOSHITOMI FINE CHEM KK) 9 September 2004 (2004-09-09) abstract ----- EP 1 045 012 A1 (BECKER JOSEF [DE]) 18 October 2000 (2000-10-18) paragraphs [0022] - [0029]; claims 1-13 ----- GB 2 188 938 A (NIPPON OILS & FATS CO LTD NIPPON OILS & FATS CO LTD [JP]) 14 October 1987 (1987-10-14) page 3, line 65 - page 4, line 4; claims 1-11; examples 11,12,17,21,29,30 ----- EP 1 092 758 A2 (CHUGOKU MARINE PAINTS [JP]; SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 18 April 2001 (2001-04-18) paragraphs [0088] - [0102], [0125]; examples 3,14,23 -----	1,2,4-6, 11-22  1,2,4-6, 11-22  1,2,4-8, 11-22  1-22
A		
1		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/056685

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
CN 102533106	A	04-07-2012		NONE		
JP 2006052284	A	23-02-2006		NONE		
JP 2004250653	A	09-09-2004		NONE		
EP 1045012	A1	18-10-2000		NONE		
GB 2188938	A	14-10-1987	CA GB NO US	1274649 A1 2188938 A 865269 A 4883852 A	25-09-1990 14-10-1987 29-06-1987 28-11-1989	
EP 1092758	A2	18-04-2001	DK	1092758 T3 EP 1092758 A2 ES 2262490 T3 NO 20005132 A US 6451437 B1 US 2002197490 A1 US 2005129962 A1	04-09-2006 18-04-2001 01-12-2006 17-04-2001 17-09-2002 26-12-2002 16-06-2005	

## 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 5/16 (2006.01)	C 0 9 D 5/16	
B 0 5 D 5/00 (2006.01)	B 0 5 D 5/00	H
B 0 5 D 7/24 (2006.01)	B 0 5 D 7/24	3 0 2 Y

(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,R0,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

(71) 出願人 516296681

フィセル, セイメン ヨハン

オランダ国 1156ベーエル マルケン, ケルクブルト 34

(74) 代理人 100078282

弁理士 山本 秀策

(74) 代理人 100113413

弁理士 森下 夏樹

(74) 代理人 100181674

弁理士 飯田 貴敏

(74) 代理人 100181641

弁理士 石川 大輔

(74) 代理人 230113332

弁護士 山本 健策

(72) 発明者 プラスチク ファン ヘルモンド, ヨアンナ

オランダ国 2082ヘーイエー サントポールト ザイト, ブルーメンダールセストラートヴェヒ 62

(72) 発明者 マスインク, イスカ

オランダ国 2421 イクスイクス ニーウコープ, ノールデンセヴェヒ 42

(72) 発明者 フィセル, セイメン ヨハン

オランダ国 1156ベーエル マルケン, ケルクブルト 34

F ターム(参考) 4D075 AE03 AE07 AE09 BB20X BB24Z CA34 DA27 DB02 DC06 DC08

EB08 EB43 EB52 EB56 EC08 EC54

4J038 BA231 CG001 DL031 DL101 GA15 HA216 MA09 NA05 PB07 PC02