



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0077458
 (43) 공개일자 2016년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C09D 5/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0187047

(22) 출원일자 2014년12월23일

심사청구일자 2014년12월23일

(71) 출원인

주식회사 케이씨씨

서울특별시 서초구 사평대로 344 (서초동)

(72) 발명자

정윤섭

경기도 용인시 기흥구 연원로 60 연원마을 현대아
 이파크아파트 106동 1201호

엄동빈

경기도 용인시 기흥구 마북로 240번길 17-1 505호

김용주

경기 용인시 수지구 만현로 99, 606동 402호 (상
 현동, 만현마을쌍용3차아파트)

(74) 대리인

특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **마모율이 향상된 방오도료용 수지 및 이를 포함하는 방오도료 조성물**

(57) 요약

본 발명은 마모율이 향상된 방오도료용 수지 및 이를 포함하는 방오도료 조성물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 특정 중합단위로서 무수산 변성 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트 올리고머를 포함하는 수지, 및 이 수지를 포함하여 마모율이 향상된 방오도료 조성물에 관한 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

중합단위로서, (1) 무수산 변성 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트 올리고머; (2) 이중결합과 실릴기를 포함하는 단량체; (3) 이중결합과 카르복실산기를 포함하는 단량체; 및 (4) 이중결합과 알킬기를 포함하는 단량체;를 포함하는 공중합체 수지.

청구항 2

제1항에 있어서,

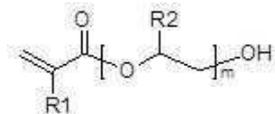
무수산 변성 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트 올리고머가 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트와 산 무수물의 반응에 의해 얻어진 것이고,

상기 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트가 하기 화학식 1로 표시되는 1종 이상이며,

상기 산 무수물이 C₂ 내지 C₂₄의 지방족산 무수물, C₄ 내지 C₂₄의 지환족산 무수물, 및 C₇ 내지 C₂₄의 방향족산 무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상인,

공중합체 수지:

[화학식 1]



상기에서, R1 및 R2는 각각 독립적으로 H 또는 CH₃이고, m은 1~22의 정수이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

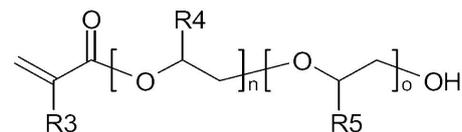
무수산 변성 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트 올리고머가 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트와 산 무수물의 반응에 의해 얻어진 것이고,

상기 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트가 하기 화학식 2로 표시되는 1종 이상이며,

상기 산 무수물이 C₂ 내지 C₂₄의 지방족산 무수물, C₄ 내지 C₂₄의 지환족산 무수물, 및 C₇ 내지 C₂₄의 방향족산 무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상인,

공중합체 수지:

[화학식 2]



상기에서, R3, R4 및 R5는 각각 독립적으로 H 또는 CH₃이고, n 및 o는 각각 독립적으로 1~22의 정수이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 이중결합과 실릴기를 포함하는 단량체가 하나 이상의 모노-, 디- 또는 트리(C₁-C₆)알킬실릴 (메트)아크릴레

이트이고,

상기 이중결합과 카르복실산기를 포함하는 단량체가 (메트)아크릴산, 또는 이중결합과 알코올기를 포함하는 단량체와 산무수물 단량체의 개환반응으로 제조되는 단량체이며,

상기 이중결합과 알킬기를 포함하는 단량체가 (C₁-C₁₂)알킬(메트)아크릴레이트, (C₃-C₁₂)사이클로알킬(메트)아크릴레이트 및 (C₇-C₁₂)비사이클로알킬(메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인,

공중합체 수지.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 공중합체 수지, 2가 금속 양이온 및 분자량 1000 이하의 유기 카르복실산의 반응 결과물을 포함하는 방오도료 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 마모율이 향상된 방오도료용 수지 및 이를 포함하는 방오도료 조성물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 특정 중합단위로서 무수산 변성 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트 올리고머를 포함하는 수지, 및 이 수지를 포함하여 마모율이 향상된 방오도료 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 방오도료는 선박의 선체 및 수중 구조물에 도장하는 도막의 상도로서 해양 생물의 부착 및 성장을 방지하기 위해 적용한다. 각종 해양 생물이 도막 표면에 부착되면 선박 운항 시 도막 표면과 해수간 마찰력이 증가하며, 이로 인해 연료비가 많이 증가할 수 있는데, 방오도료는 이러한 부착물을 떼어내어 운항중 물과 선박의 마찰계수를 줄이기 위한 도료이다.

[0003] 한국공개특허 제1997-7004840호에는 트리메틸실릴 (메트)아크릴레이트 단량체로 구성된 공중합체의 문제점을 해결하기 위해 가소성 (메트)아크릴레이트 공중합체를 혼용하는 방법을 기재하고 있으나, 이 경우 해수에서 장기간 마모된 후 비-가수분해성 바인더가 많이 남게 됨에 따라 점차 마모 속도가 감소하는 결과를 보이는 문제점을 갖는다.

[0004] 일본공개특허 2010-150355호에는 장기 마모율을 개선하기 위하여 바인더 수지에 가수분해 요소로서 아크릴산, 메타크릴산, 트리이소프로필 아크릴레이트 등을 적용한 방오도료가 기재되어 있으나, 마모율 개선효과가 충분치 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자 한 것으로, 특정 중합단위로서 무수산 변성 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트 올리고머를 포함하는 수지, 및 이 수지를 포함하여 마모율이 향상된 방오도료 조성물을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기한 기술적 과제를 해결하고자 본 발명은, 중합단위로서, (1) 무수산 변성 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트 올리고머; (2) 이중결합과 실릴기를 포함하는 단량체; (3) 이중결합과 카르복실산기를 포함하는 단량체; 및 (4) 이중결합과 알킬기를 포함하는 단량체;를 포함하는 공중합체 수지를 제공한다.

[0007] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 본 발명의 공중합체 수지, 2가 금속 양이온 및 분자량 1000 이하의 유기 카르복실산의 반응 결과물을 포함하는 방오도료 조성물이 제공된다.

발명의 효과

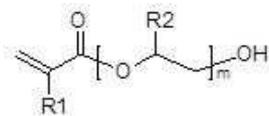
[0008] 본 발명에 따른 공중합체 수지 및 이를 포함하는 방오도료 조성물은 기존의 제품에 비하여 현저히 향상된 마모

을 나타내기 때문에, 선박의 선체 및 수중 구조물에 도장하는 도막의 상도로서 해양 생물의 부착 및 성장을 방지하기 위한 용도로서 특히 적합하게 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

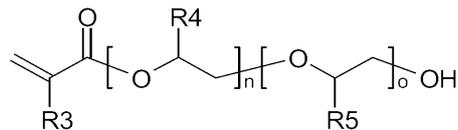
- [0009] 이하에서 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0010] 본 발명의 공중합체 수지는 중합단위로서 무수산 변성 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트 올리고머를 포함한다.
- [0011] 상기 무수산 변성 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트 올리고머는 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트와 산 무수물의 반응에 의해 얻어진 것일 수 있다. 바람직한 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트로는 1종 이상의 폴리(C₂-C₄)알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트를 들 수 있으며, 보다 바람직하게는 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0012] [화학식 1]



- [0013]
- [0014] 상기에서, R1 및 R2는 각각 독립적으로 H 또는 CH₃이고, m은 1~22의 정수이다.

[0015] [화학식 2]



- [0016]
- [0017] 상기에서, R3, R4 및 R5는 각각 독립적으로 H 또는 CH₃이고, n 및 o는 각각 독립적으로 1~22의 정수이다.

[0018] 상기 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트와 반응하는 산 무수물로는 바람직하게 C₂ 내지 C₂₄의 지방족산 무수물, C₄ 내지 C₂₄의 지환족산 무수물, 및 C₇ 내지 C₂₄의 방향족산 무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있고, 보다 바람직하게는 숙신산 무수물, 말레인산 무수물, 도데실숙신산 무수물, 옥틸숙신산 무수물, 프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물, 메틸헥사하이드로프탈산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 메틸테트라하이드로프탈산 무수물, 피로멜리트산 이무수물(PMDA), 3,3',4,4-옥시디프탈산 이무수물(ODPA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물(BTDA), 4,4'-디프탈산(헥사플루오로이소프로필리덴) 무수물(6FDA), 벤조퀴논테트라카르복실산 이무수물, 에틸렌테트라카르복실산 이무수물 및 (메트)아크릴산 무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0019] 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트와의 반응에 사용되는 산 무수물의 양에는 특별한 제한이 없으며, 예컨대 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트 1몰당 산 무수물 1몰을 사용할 수 있다. 구체적으로, 산 무수물의 사용량이 지나치게 적으면 카르복실기 그룹이 상대적으로 줄어들게 되어, 2차 반응시 금속 산화물과의 결합비가 떨어지는 문제점이 있을 수 있다. 반대로 산 무수물이 지나치게 많으면 결합하고 남은 산무수산이 생기기 때문에, 2차 반응시 금속 산화물과 저분자 무수산이 반응하게 되어 도료 물성이 저하될 수 있다.

[0020] 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트와 산 무수물의 반응은 통상 알려진 조건 하에서 수행될 수 있으며, 예컨대 적절한 촉매(예: 부틸레이티드 하이드록시 톨루엔)의 존재하에 승온 조건(예컨대, 70~110℃)에서 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0021] 수득된 무수산 변성 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트 올리고머는 바람직하게는 400 내지 1000의 분자량, 50~200 mg KOH/g의 산가(고형분 기준), 및 U 또는 T의 가드너점도(25℃)를 가질 수 있다.

[0022] 본 발명의 공중합체 수지 100중량부에 중합단위로서 포함되는 무수산 변성 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트 올리고머의 양은 바람직하게는 5~30중량부일 수 있다. 무수산 변성 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트 올리고머의 양이 상기 범위보다 적으면 도막의 마모율이 저하되는 문제점이 있을 수 있고, 그보다 많으

면 도막의 내크랙성이 저하되고, 마모율이 필요 이상으로 빨라지는 문제점이 있을 수 있다.

- [0023] 또한, 본 발명의 공중합체 수지는 중합단위로서, 가수분해가 가능한, 이중결합과 실릴기를 포함하는 단량체를 포함한다. 상기 이중결합과 실릴기를 포함하는 단량체로는, 바람직하게는 하나 이상의 모노-, 디- 또는 트리(C₁-C₆)알킬실릴 (메트)아크릴레이트를, 보다 바람직하게는 트리메틸실릴 아크릴레이트, 트리메틸실릴 메타크릴레이트, 트리이소프로필실릴 아크릴레이트, 트리이소프로필실릴 메타크릴레이트, 트리부틸실릴 아크릴레이트 및 트리부틸실릴 메타크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 공중합체 수지 100중량부에 중합단위로서 포함되는 이중결합과 실릴기를 포함하는 단량체의 양은 바람직하게는 10 내지 40중량부일 수 있다. 이중결합과 실릴기를 포함하는 단량체의 양이 상기 범위보다 적으면 방오성이 열세한 문제가 있을 수 있고, 그보다 많으면 마모율이 저하되며, 비용이 높아질 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명의 공중합체 수지는 중합단위로서 이중결합과 카르복실산기를 포함하는 단량체를 포함한다. 상기 이중결합과 카르복실산기를 포함하는 단량체로는 (메트)아크릴산, 또는 이중결합과 알코올기를 포함하는 단량체와 산무수물 단량체의 개환반응으로 제조되는 단량체를 사용할 수 있다. 상기 이중결합과 알코올기를 포함하는 단량체로는 C₂-C₁₂의 하이드록시 알킬(메트)아크릴레이트, 바람직하게는 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 하이드록시이소프로필 (메트)아크릴레이트, 부탄다이올 모노(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트 및 카프로락톤(메트)아크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 상기 산 무수물로는 앞서 설명한 것을 사용할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 공중합체 수지 100중량부에 중합단위로서 포함되는 이중결합과 카르복실산기를 포함하는 단량체의 양은 바람직하게는 10 내지 40중량부일 수 있다. 이중결합과 카르복실산기를 포함하는 단량체의 양이 상기 범위보다 적으면 내변색성 열세 및 마모율이 저하되는 문제가 있을 수 있고, 그보다 많으면 내크랙성이 열세한 문제가 있을 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명의 공중합체 수지는 중합단위로서 이중결합과 알킬기를 포함하는 단량체를 포함한다. 상기 이중결합과 알킬기를 포함하는 단량체로는, 바람직하게 알킬(메트)아크릴레이트, 사이클로알킬(메트)아크릴레이트, 비사이클로알킬(메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있고, 보다 바람직하게는 (C₁-C₁₂)알킬(메트)아크릴레이트, (C₃-C₁₂)사이클로알킬(메트)아크릴레이트, (C₇-C₁₂)비사이클로알킬(메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, n-헥실(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, n-옥틸(메트)아크릴레이트 및 이소보닐(메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 공중합체 수지 100중량부에 중합단위로서 포함되는 이중결합과 알킬기를 포함하는 단량체의 양은 바람직하게는 30 내지 60중량부일 수 있다. 이중결합과 알킬기를 포함하는 단량체의 양이 상기 범위보다 적으면 Tg를 조절하기 어려우므로 바람직하지 않다. 본 발명의 공중합체 수지는 상기한 단량체 성분들을 통상적인 라디칼 중합방법에 의해 중합함으로써 제조할 수 있다. 라디칼 중합반응에 사용될 수 있는 용제는, 반응에 악영향을 미치지 않는 한 특별히 제한되지는 않으나, 톨루엔, 자일렌과 같은 방향족 탄화수소계 용제, 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 메틸부틸케톤, 에틸프로필케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸아릴케톤과 같은 케톤계 용제, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, 메틸셀로솔브 아세테이트, 셀로솔브 아세테이트, 부틸셀로솔브 아세테이트, 카비톨 아세테이트와 같은 에스테르계 용제 또는 n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, 터셔리부탄올과 같은 알코올계 용제를 사용할 수 있다. 라디칼 중합반응은 이러한 용제 내에서 환류 하에 수행될 수 있다.
- [0029] 바람직하게, 본 발명의 공중합체 수지의 고형분은 10% 이상 90% 미만이고, 산가(고형분 기준)는 50~225mgKOH/g 이다. 공중합체 수지의 고형분이 지나치게 적으면 도막의 마모율, 내변색성이 저하될 수 있고, 반대로 지나치게 많으면 반응온도 제어가 잘 되지 않을 수 있다. 또한, 공중합체 수지의 산가가 50mgKOH/g 미만이면 도막의 마모율, 방오성, 내변색성이 저하될 수 있고, 225mgKOH/g를 초과하면 도막의 내크랙성이 저하되고, 마모율이 필요 이상으로 빨라지는 문제점이 있을 수 있다.
- [0030] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 본 발명의 공중합체 수지, 2가 금속 양이온 및 분자량 1000 이하의 유기 카르복실산의 반응 결과물을 포함하는 방오도로 조성물이 제공된다. 상기 공중합체 수지, 2가 금속 양이온 및 분자량 1000 이하의 유기 카르복실산의 반응은 축합반응이다.

- [0031] 상기 2가 금속 양이온은 해수에서 가수분해하여 도막이 마모될 수 있게 하는 결합을 생성하는 역할을 하며, 바람직하게는 Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} 및 Co^{2+} 로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0032] 상기 분자량 1000 이하의 유기 카르복실산으로는 하나 이상(예컨대, 1~4개)의 카르복실산기를 함유하는 지방족 산, 지환족 산 및 방향족 산으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있고, 바람직하게는 C_2 내지 C_{24} 의 지방족 산, C_4 내지 C_{24} 의 지환족 산 및 C_7 내지 C_{24} 의 방향족 산으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 예컨대, 초산, 개미산, 아세트산, 클로로아세트산, 디클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 트리플루오로아세트산, 벤조산, 나프텐산, 숙신산, 말론산, 옥살산, 글루타릭산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 푸마르산, 글리콜산, 시트르산, 프탈산, 이소프탈산 및 테레프탈산으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 다르게는, 산 무수물과 알코올의 반응으로부터 생성되는 하프에스테르를 사용할 수도 있다. 여기서, 산 무수물로는 앞서 설명한 것을 사용할 수 있다. 알코올로는 하나 이상(예컨대, 1~4개)의 히드록시기를 함유하는 C_1 내지 C_{12} 의 지방족 알코올, C_3 내지 C_{12} 의 지환족 알코올 및 C_6 내지 C_{12} 의 방향족 알코올로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 예컨대, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 1,6-헥산디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 1,5-펜탄디올, 디트리메틸올프로판, 트리에틸올프로판, 글리세린, 펜타에리스리톨, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 하이드록시 이소프로필 (메트)아크릴레이트, 부탄디올 모노(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트 및 카프로락톤 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0033] 상기 공중합체 수지, 2가 금속 양이온 및 분자량 1000 이하의 유기 카르복실산의 축합반응은 통상 알려진 조건 하에서 수행될 수 있으며, 앞서 설명한 바와 같은 적절한 용제 내에서 환류(예컨대, 100℃)하에 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0034] 본 발명의 방오도료 조성물은, 상기한 공중합체 수지, 2가 금속염 및 분자량 1000 이하의 유기 카르복실산의 반응 결과물 이외에, 방오도료에 통상적으로 사용될 수 있는 첨가제 성분을 하나 이상 더 포함할 수 있다. 이러한 첨가제로는, 예컨대, 유기 또는 무기 화합물 형태의 방오제, 유기 또는 무기 안료 성분(예를 들어, 티타늄 화이트, 적 산화철, 유기 적색 안료, 탈크 등), 흐름 방지제(anti sagging agent), 침강 방지제, 가소제, 아크릴 수지 및 폴리알킬비닐에테르[비닐 에테르 (공)중합체]와 같은 각종 수지 및 소포제 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0035] 또한, 본 발명의 방오도료 조성물은, 해수 중에서 도막의 조절된 마모 거동에 대하여 방오제 용출 속도를 함께 제어하는 역할을 하는 용출 조절제 성분을 더 포함할 수 있다. 이러한 용출 조절제 성분으로는 로진, 로진 유도체, 모노카르복실산 및 이들의 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 로진의 예로는 송진 로진, 목재 로진 및 톨유(tall oil) 로진 등을 들 수 있고, 로진 유도체의 예로는 (저융점) 불균화 로진, 수소 첨가 로진, 중합 로진, 로진 및 로진 유도체의 금속염(구리염, 아연염 또는 마그네슘염) 및 로진 아민 등을 들 수 있다. 상기 로진 및 로진 유도체는 단독으로 또는 둘 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 모노카르복실산의 예로는 탄소수 5~30개를 갖는 지방산 또는 나프텐산 등을 들 수 있다. 상기 용출 조절제는 방오도료 조성물 총 중량 기준으로 0.1~25중량%(고형분 환산) 함유되는 것이 바람직하며, 그 배합 비율은 도막의 방오 성능 및 내수 성능의 관점에서 결정될 수 있다.
- [0036] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위는 이들 실시예로 한정되지 않는다.
- [0037] **[실시예]**
- [0038] 제조예 1: 무수산 변성 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트 올리고머 1
- [0039] 온도계 및 냉각기가 구비된 4구 플라스크에 질소분위기 하에서 폴리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트(화학식 1에서 $R1=CH_3$, $R2=H$, $m=11$) 820g, 부틸레이티드 하이드록시 톨루엔 1.0g, 헥사하이드로프탈릭 무수물 345g을 투입하고, 90℃로 승온하여 6시간 유지하였다. 산가 108mgKOH/g, 가드너점도(25℃) U인 연갈색의 투명한 올리고머 1을 수득하였다.

- [0040] 제조예 2: 무수산 변성 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트 올리고머 2
- [0041] 상기 제조예 1에서, 폴리에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트(화학식 1에서 R1=H, R2=H, m=5) 770g을 투입한 것을 제외하고, 상기 제조예 1과 동일한 제조방법을 이용하여 산가 115mgKOH/g, 가드너점도(25℃) U인 연갈색의 투명한 올리고머 2를 수득하였다.
- [0042] 제조예 3: 무수산 변성 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트 올리고머 3
- [0043] 상기 제조예 1에서, 폴리에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트(화학식 1에서 R1=H, R2=H, m=11) 1270g을 투입한 것을 제외하고, 상기 제조예 1과 동일한 제조방법을 이용하여 산가 78 mgKOH/g, 가드너점도(25℃) T인 연갈색의 투명한 올리고머 3을 수득하였다.
- [0044] 제조예 4: 무수산 변성 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트 올리고머 4
- [0045] 상기 제조예 1에서, 폴리알킬렌 글리콜 모노메타크릴레이트(화학식 2에서 R3=CH3, R4=CH3, R5=H, n=3, o=5) 818g을 투입한 것을 제외하고, 상기 제조예 1과 동일한 제조방법을 이용하여 산가 108 mgKOH/g, 가드너점도(25℃) 0인 연갈색의 투명한 올리고머 4를 수득하였다.
- [0046] 비교예 1
- [0047] 온도계 및 냉각기가 구비된 4구 플라스크에 질소분위기 하에서 부탄올 300g, 자일렌 300g을 투입하고, 120℃로 승온하여 환류하였다. 여기에, 메타크릴산 175g, 에틸 아크릴레이트 340g, 부틸 아크릴레이트 335g, 트리이소프로필실릴 아크릴레이트 150g과 개시제로서 터셔리아밀퍼옥시헥사노에이트 150g, 자일렌 350g을 각각 혼합한 혼합액을 4시간 동안 균일하게 적가하고, 2시간 동안 환류한 후 60℃로 냉각하여 바인더 수지를 제조하였다.
- [0048] 제조된 수지에, 나프텐산 446g, 산화아연 164g, 자일렌 300g, 이온수 36g을 투입하고 환류온도 100℃로 승온하였다. 100℃에서 5시간 동안 환류 유지하여 고형분 55.3%, 가드너점도(25℃) Y인 갈색의 투명한 반응 결과물을 수득하였다.
- [0049] 비교예 2
- [0050] 온도계 및 냉각기가 구비된 4구 플라스크에 질소분위기 하에서 부탄올 300g, 자일렌 300g을 투입하고, 120℃로 승온하여 환류하였다. 여기에, 메타크릴산 175g, 부틸 아크릴레이트 675g, 트리이소프로필실릴 아크릴레이트 150g과 개시제로서 터셔리아밀퍼옥시헥사노에이트 150g, 자일렌 350g을 각각 혼합한 혼합액을 4시간 동안 균일하게 적가하고, 2시간 동안 환류한 후 60℃로 냉각하여 바인더 수지를 제조하였다.
- [0051] 제조된 수지에, 나프텐산 446g, 산화아연 164g, 자일렌 300g, 이온수 36g을 투입하고 환류온도 100℃로 승온하였다. 100℃에서 5시간 동안 환류 유지하여 고형분 55.3%, 가드너점도(25℃) I인 갈색의 투명한 반응 결과물을 수득하였다.
- [0052] 실시예 1
- [0053] 온도계 및 냉각기가 구비된 4구 플라스크에 질소분위기 하에서 부탄올 300g, 자일렌 300g을 투입하고, 120℃로 승온하여 환류하였다. 여기에, 제조예 1의 올리고머(올리고머 1) 150g, 메타크릴산 140g, 메틸메타크릴레이트 240g, 부틸 아크릴레이트 290g, 트리이소프로필실릴 아크릴레이트 145g과 개시제로서 터셔리아밀퍼옥시헥사노에이트 150g, 자일렌 350g을 각각 혼합한 혼합액을 4시간 동안 균일하게 적가하고, 2시간 동안 환류한 후 60℃로 냉각하여 바인더 수지를 제조하였다.
- [0054] 제조된 수지에, 나프텐산 435g, 산화아연 160g, 자일렌 150g, 이온수 45g을 투입하고 환류온도 100℃로 승온하였다. 100℃에서 5시간 동안 환류 유지하여 고형분 55.3%, 가드너점도(25℃) Z인 갈색의 투명한 반응 결과물을 수득하였다.
- [0055] 실시예 2
- [0056] 상기 실시예 1에서, 제조예 1의 올리고머 대신 제조예 2의 올리고머(올리고머 2)를 사용하고, 상기 올리고머 2 150g, 메타크릴산 140g, 메틸메타크릴레이트 250g, 부틸 아크릴레이트 300g, 트리이소프로필실릴 아크릴레이트 145g을 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 고형분 55.3%, 가드너점도(25℃) Z인 갈색의 투명한 반응 결과물을 수득하였다.

[0057]

실시예 3

[0058]

상기 실시예 1에서, 제조예 1의 올리고머 대신 제조예 3의 올리고머(올리고머 3)를 사용하고, 상기 올리고머 3 215g, 메타크릴산 140g, 메틸메타크릴레이트 245g, 부틸 아크릴레이트 225g, 트리이소프로필실릴 아크릴레이트 145g을 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 고형분 55.3%, 가드너점도(25℃) Y인 갈색의 투명한 반응 결과물을 수득하였다.

[0059]

실시예 4

[0060]

온도계 및 냉각기가 구비된 4구 플라스크에 질소분위기 하에서 부탄올 330g, 자일렌 330g을 투입하고, 120℃로 승온하여 환류하였다. 여기에, 제조예 4의 올리고머(올리고머 4) 300g, 메타크릴산 150g, 메틸메타크릴레이트 220g, 부틸 아크릴레이트 195g, 트리이소프로필실릴 아크릴레이트 165g과 개시제로서 터셔리아밀퍼옥시헥사노에이트 150g, 자일렌 400g을 각각 혼합한 혼합액을 4시간 동안 균일하게 적가하고, 2시간 동안 환류한 후 60℃로 냉각하여 바인더 수지를 제조하였다.

[0061]

제조된 수지에 나프텐산 465g, 산화아연 170g, 자일렌 200g, 이온수 45g을 투입하고 환류온도 100℃로 승온하였다. 100℃에서 5시간 동안 환류 유지하여 고형분 55.3%, 가드너점도(25℃) Z1인 갈색의 투명한 반응 결과물을 수득하였다

[0062]

방오도료 조성물의 제조

[0063]

상기 비교예 1~2 및 실시예 1~3에서 제조된 반응 결과물을 바인더 성분으로 포함하는 방오도료 조성물을 아래 표 1과 같이 제조하였고, 그 물성을 평가하여 아래 표 2에 나타내었다.

[표 1] (함량 단위: 중량부)

성분		비교예 3	비교예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
바인더	비교예 1	27					
	비교예 2		27				
	실시예 1			27			
	실시예 2				27		
	실시예 3					27	
	실시예 4						27
로진 ¹		4	4	4	4	4	4
가소제 ²		2	2	2	2	2	2
벵갈라 ³		5	5	5	5	5	5
티탄백 ⁴		5	5	5	5	5	5
탈크		10	10	10	10	10	10
구리염 피리티온		5	5	5	5	5	5
지방족 아마이드 왁스 ⁵		2	2	2	2	2	2
아산화구리		20	20	20	20	20	20
자일렌		50	50	50	50	50	50
합계		130	130	130	130	130	130

1. 검 로진(gum rosin)
2. 염화파라핀 왁스
3. Iron Oxide
4. TiO₂
5. 지방족 아마이드 왁스 페이스트

[0064]

[표 2]

물성항목	비교예 3	비교예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
도료 고형분	50.7	50.7	50.7	50.7	50.7	50.7
도료 점도	110	95	100	115	100	105
반목안치가압	5	4	5	5	5	5
크랙 저항성	3	3	4	4	4	4
방오성능	4	4	4	4	4	4
내변색성	4	4	4	4	4	4
마모율	4.1	4.3	8.7	8.0	9.2	8.2

[0065]

방오 도료 조성물의 물성평가 방법은 다음과 같다.

[0066]

도료 고형분

[0067]

1) 시험조건: 제조된 도료 약 3.0g 샘플링, 150℃×24시간

[0068]

2) 고형분(%): 가열 후 무게/가열 전 무게×100

[0069]

도료 점도

[0070]

시험조건: 25℃, Kneb's Unit으로 측정

[0071]

반목안치가압 시험

[0072]

1) 시편: 100×300×3(mm) 강판

[0073]

2) 시편처리: 샌드 블라스팅 → 에폭시계 방식도료 150 μ m → 에폭시 결합재 도료 100 μ m (각 도료 도장 후 상온(20℃) 1일 건조)

[0074]

3) 방오도료: 300 μ m 도장 후 1주일 상온(20℃) 건조

[0075]

4) 시험조건: 20×20×20(mm) 목편으로 50 kgf/cm² 40분간 가압 후 변형률 측정

[0076]

5) 변형률(%): 100-(압력을 가한 후 도막 두께/압력을 가하기 전 도막 두께)

[0077]

6) 평가 기준

[0078]

5: 변형률 3% 미만

[0079]

4: 변형률 3~5% 미만

[0080]

3: 변형률 5~7% 미만

[0081]

2: 변형률 7~10% 미만

[0082]

1: 변형률 10% 이상

[0083]

내크랙성 시험

[0084]

1) 시편: 100×300×1.5(mm) 강판

[0085]

2) 시편처리: 샌드 블라스팅 → 에폭시계 방식도료 150 μ m → 에폭시 결합재 도료 100 μ m (각 도료 도장 후 상온(20℃) 1일 건조)

[0086]

3) 방오도료: 600 μ m 도장 후 1주일 상온(20℃) 건조

[0087]

4) 시험조건: 23℃ 해수 24시간 침적 → 24시간 옥외 건조 - 30회 반복

[0088]

5) 평가 기준

[0089]

5: 어떠한 크랙도 없거나, 보이는 결함이 없음

[0090]

4: 시험 시편 전체 면적의 5% 미만에서 크랙 발생함

[0091]

3: 시험 시편 전체 면적의 5~20% 미만에서 크랙 발생함

[0092]

- [0093] 2: 시험 시편 전체 면적의 20~50% 미만에서 크랙 발생함
- [0094] 1: 시험 시편 전체 면적의 50~70% 미만에서 크랙 발생함
- [0095] 0: 시험 시편 전체 면적의 70% 이상에서 크랙 발생함
- [0096] 방오성능 시험
- [0097] 1) 시편: 550×150×2(mm) 강판
- [0098] 2) 시편처리: 샌드 블라스팅 → 에폭시계 방식도료 200 μ m → 에폭시 결합재 도료 100 μ m (각 도료 도장후 상온(20℃) 1일 건조)
- [0099] 3) 방오도료: 300 μ m 도장 후 1주일 상온(20℃) 건조
- [0100] 4) 시험조건: 울산 방어진항(동해안) 및 거제도 앞바다(남해안) 등에 설치한 뗏목 형태의 시험 장치(Raft)에서 해수면 기준 1m 아래 침적 - 3개월 주기로 관찰하여 18개월 시험
- [0101] 5) 평가 기준
- [0102] 5: 해양 생물의 부착이 없는 상태(비오염 상태)
- [0103] 4: 얇은 슬라임층이 관찰되는 상태
- [0104] 3: 두꺼운 슬라임층이 관찰되거나 식물성 오염 면적이 시편의 유효 면적 대비 20% 이하인 상태
- [0105] 2: 식물성 오염 면적이 시편의 유효 면적 대비 20 초과 ~50%인 상태
- [0106] 1: 식물성 오염 면적이 시편의 유효 면적 대비 50 초과 ~100%인 상태
- [0107] X: 동물성 오염이 발생한 상태
- [0108] 내변색성 측정
- [0109] 1) 시편: 150×70×3(mm) 유리시편
- [0110] 2) 시편처리: XL 세척 후 건조
- [0111] 3) 방오도료: 250 μ m 도장 후 1주일 상온(20℃) 건조
- [0112] 4) 시험조건: 청수 용기에 침적후 1일간격으로 일정량 청수 제거 후 변색정도 관찰, 육안판정 - 14일 관찰
- [0113] 5) 평가기준: 5(good)~1(bad)
- [0114] 마모율(μ m/month)
- [0115] 1) 시편: 150×70×1(mm) 스테인리스 강판
- [0116] 2) 시편처리: 샌드 블라스팅 에폭시계 → 에폭시계 방식도료 50 μ m → 결합재 도료(sealer coat) 50 μ m
- [0117] 3) 방오도료: 100 μ m을 하루 간격으로 연속 도장 후 1주일 상온(20℃) 건조
- [0118] 4) 시험조건: 직경 600(mm), 높이 300(mm) 크기의 회전 드럼 외부에 설치한 후 25℃의 항온 조건에서 25(knot)의 속도로 빠르게 회전시켜 1개월 간격으로 6개월간 도막 두께의 변화를 측정함으로써 마모율(마모 속도)을 평가하였다.
- [0119] 본 발명에서의 마모율이란, 한달(30일) 동안 깎여나가는 도막의 두께(μ m/month)를 의미하며, 마모율이 낮으면 방오제를 포함하고 있어도 따개비 등이 선박 표면에 붙을 수 있으므로 바람직하지 않다. 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 무수산 변성 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트 올리고머를 적용한 실시예의 경우는 비교예의 마모율(4 μ m/month) 보다 2배 정도 우수한 마모율(약 8 μ m/month 이상)을 나타낸다. 이는, 종래의 메타크릴산만 사용한 경우(비교예)보다 COOH 관능기가 길게 밖으로 빠져나올 수 있기 때문에, 다른 분자들의 간섭이 줄어들어 마모율을 향상시킬 수 있는 것으로 여겨진다. 따라서, 본 발명의 무수산 변성 폴리알킬렌 글리콜 모노 아크릴레이트 올리고머를 적용한 방오도료는 선박의 선체 및 수중 구조물에 도장하는 도막의 상도로서 해양 생물의 부착 및 성장을 방지하기 적합하게 사용될 수 있음을 확인하였다.