



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년04월04일

(11) 등록번호 10-2790428

(24) 등록일자 2025년03월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 5/16 (2006.01) C08K 5/098 (2006.01)
C09D 133/04 (2006.01) C09D 7/40 (2018.01)

(52) CPC특허분류
C09D 5/16 (2013.01)
C08K 5/098 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7027418

(22) 출원일자(국제) 2019년03월18일

심사청구일자 2022년03월08일

(85) 번역문제출일자 2020년09월23일

(65) 공개번호 10-2020-0130701

(43) 공개일자 2020년11월19일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2019/056663

(87) 국제공개번호 WO 2019/179917

국제공개일자 2019년09월26일

(30) 우선권주장

1804434.7 2018년03월20일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

CN103881576 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 28 항

(73) 특허권자

요튼 에이/에스

노르웨이 산테포드 3202 피.오.박스 2021

(72) 발명자

다리히 마리트

노르웨이 산테포드 3209 하이스타드바이엔 167 요튼 에이/에스

(74) 대리인

리엔목특허법인

심사관 : 김한성

(54) 발명의 명칭 조성물

(57) 요약

본 발명은 다음을 포함하는 파울링 방지 코팅 조성물에 관한 것이다: (i) 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머; 및 (ii) 모노카르복실산의 아연 염 또는 (iii) 모노카르복실산; 및 (iii) 모노카르복실산과 반응하여 모노카르복실산의 아연 염을 형성하는 아연 화합물.

(52) CPC특허분류

C09D 133/04 (2013.01)

C09D 7/40 (2018.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2001302989 A*

US04962135 A*

US05008146 A*

W02016167360 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

다음을 포함하는 파울링 방지 코팅 조성물(antifouling coating composition):

- (i) 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머; 및
- (ii) 모노카르복실산의 아연 염.

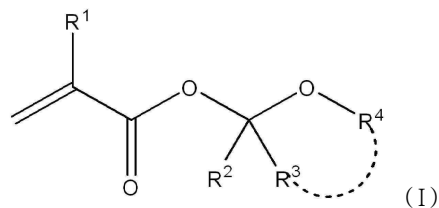
청구항 2

다음을 포함하는 파울링 방지 코팅 조성물:

- (i) 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머;
- (ii) 모노카르복실산; 및
- (iii) 상기 모노카르복실산과 반응하여 상기 모노카르복실산의 아연 염을 형성하는 아연 화합물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머는 하기 화학식 (I)로 표시되는 적어도 하나의 모노머의 잔기를 포함하는, 파울링 방지 코팅 조성물:



여기서,

R^1 은 H 또는 메틸이며;

R^2 는 H 또는 C_{1-4} 알킬이며;

R^3 은 C_{1-4} 알킬이며; 그리고

R^4 는 치환된 또는 비치환된 선형 또는 분지형 C_{1-20} 알킬, C_{5-10} 사이클로알킬 또는 C_{6-10} 아릴이거나; 또는

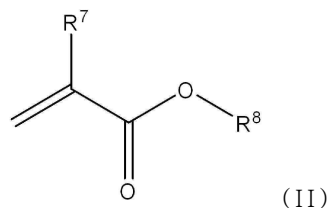
R^3 및 R^4 는, 이들이 부착된 O 원자와 함께, 치환된 또는 비치환된 C_{4-8} 고리(C_{4-8} membered ring)를 형성한다.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머는 (메트)아크릴산 에스테르 모노머로부터 유도된 반복 단위를 더 포함하는, 파울링 방지 코팅 조성물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머는 하기 화학식 (II)로 표시되는 적어도 하나의 모노머의 잔기를 포함하는, 파울링 방지 코팅 조성물:



여기서,

R^7 은 H 또는 메틸이며;

R^8 은 C_{1-18} 알킬, C_{5-10} 사이클로알킬, C_{6-10} 아릴 또는 헤테로사이클릴이고, 여기서 이들 각각은 비치환되거나 또는 OR^9 및 헤테로 사이클릴 중에서 선택된 치환기로 치환되며;

R^9 는 수소, C_{1-8} 알킬 및 $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_p(\text{CH}_3)_q\text{R}^{10}$ 중에서 선택되며;

R^{10} 은 수소, C_{1-4} 알킬 및 페닐 중에서 선택되며;

p는 0 또는 1이며; 그리고

q는 1 내지 20의 정수이다.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 화학식 (II)에서, R^8 은 비치환된 C_{1-18} 알킬인, 파울링 방지 코팅 조성물.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머는 화학식 (I)의 모노머를 적어도 15 wt% 포함하는, 파울링 방지 코팅 조성물.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머는 화학식 (II)의 모노머를 적어도 25 wt% 포함하는, 파울링 방지 코팅 조성물.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머의 양은, 상기 파울링 방지 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 2 내지 60 wt%인, 파울링 방지 코팅 조성물.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 모노카르복실산의 아연 염은, 수지 산(resin acid), 수지 산의 유도체, C_{6-20} 고리형 모노카르복실산, C_{5-24} 비고리형 지방족 모노카르복실산, C_{7-20} 방향족 모노카르복실산 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 모노카르복실산을 포함하는, 파울링 방지 코팅 조성물.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 모노카르복실산의 아연 염의 양은, 상기 파울링 방지 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 1 내지 30 wt%인, 파울링 방지 코팅 조성물.

청구항 12

제 2 항에 있어서, 상기 모노카르복실산은 수지 산, 수지 산의 유도체, C_{6-20} 고리형 모노카르복실산, C_{5-24} 비고리형 지방족 모노카르복실산, C_{7-20} 방향족 모노카르복실산 및 이들의 혼합물인, 파울링 방지 코팅 조성물.

청구항 13

제 2 항에 있어서, 상기 모노카르복실산의 양은, 상기 파울링 방지 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 1 내지 30 wt%인, 파울링 방지 코팅 조성물.

청구항 14

제 2 항에 있어서, 상기 아연 화합물은 아연 옥사이드, 아연 술피드, 아연 카보네이트 및 아연 카보네이트 하이드록사이드 중에서 선택되는, 파울링 방지 코팅 조성물.

청구항 15

제 2 항에 있어서, 상기 아연 화합물의 양은, 상기 파울링 방지 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 0.2 내지 20 wt%인, 파울링 방지 코팅 조성물.

청구항 16

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 해양 파울링 방지제(marine antifouling agent)를 더 포함하는 파울링 방지 코팅 조성물.

청구항 17

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 안정화제를 더 포함하는 파울링 방지 코팅 조성물.

청구항 18

제 1 항에 따른 파울링 방지 코팅 조성물의 제조 방법으로서, 다음을 혼합하는 단계를 포함하는 제조 방법:

- (i) 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머; 및
- (ii) 모노카르복실산의 아연 염.

청구항 19

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 파울링 방지 코팅 조성물의 제조 방법으로서, 다음을 혼합하는 단계를 포함하는 제조 방법:

- (i) 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머;
- (ii) 모노카르복실산; 및
- (iii) 상기 모노카르복실산과 반응하여 상기 모노카르복실산의 아연 염을 형성하는 아연 화합물.

청구항 20

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 파울링 방지 코팅 조성물을 포함하는 페인트.

청구항 21

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 파울링 방지 코팅 조성물을 함유하는 페인트 용기.

청구항 22

제 1 항에 따른 파울링 방지 코팅 조성물을 포함하는 페인트를 제조하기 위한 키트(kit)로서, 다음을 포함하는 키트:

- (i) 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머를 함유하는 제1 용기; 및
- (ii) 모노카르복실산의 아연 염을 함유하는 제2 용기.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 제1 용기는 안정화제 및/또는 탈수제를 함유하고;

상기 제2 용기는 탈수제를 함유하며; 및/또는

상기 키트는 상기 제1 용기 및 상기 제2 용기의 내용물을 혼합하기 위한 지침서(instructions)를 포함하는, 키트.

청구항 24

제 20 항에 따른 페인트를 제조하기 위한 키트로서, 다음을 포함하는 키트:

(i) 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머를 함유하는 제1 용기; 및

(ii) 모노카르복실산, 및 상기 모노카르복실산과 반응하여 상기 모노카르복실산의 아연 염을 형성하는 아연 화합물을 함유하는 제2 용기.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

상기 제1 용기는 안정화제 및/또는 탈수제를 함유하고;

상기 제2 용기는 탈수제를 함유하며; 및/또는

상기 키트는 상기 제1 용기 및 상기 제2 용기의 내용물을 혼합하기 위한 지침서를 포함하는, 키트.

청구항 26

표면의 적어도 일 부분 상에 코팅을 포함하는 물품으로서, 상기 코팅은 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 파울링 방지 코팅 조성물을 포함하는, 물품.

청구항 27

물품 상의 파울링을 방지하기 위해 상기 물품을 코팅하는 방법으로서, 다음의 단계들을 포함하는 방법:

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 파울링 방지 코팅 조성물로 상기 물품의 표면의 적어도 일 부분을 코팅하는 단계; 및

상기 코팅을 건조 및/또는 경화(curing)시키는 단계.

청구항 28

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 파울링 방지 코팅 조성물은 물품 상의 파울링을 방지하기 위해 상기 물품의 표면의 적어도 일 부분을 코팅하기 위하여 사용되는, 파울링 방지 코팅 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머 및 모노카르복실산의 아연 염을 포함하는 파울링 방지 코팅 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머, 모노카르복실산, 및 모노카르복실산과 반응하여 모노카르복실산의 아연 염을 형성하는 아연 화합물을 포함하는 파울링 방지 코팅 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 조성물을 제조하는 방법 뿐만 아니라 조성물을 포함하는 페인트, 조성물을 함유하는 페인트 용기, 및 페인트를 제조하기 위한 키트에 관한 것이다. 추가적으로, 본 발명은 물품의 표면의 적어도 일부분 위에 코팅을 포함하는 물품, 및 물품의 표면의 적어도 일부분을 조성물로 코팅하는 단계를 포함하여 물품상의 파울링을 방지하기 위해 물품을 코팅하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

바닷물에 잠긴 표면은 녹조류, 갈조류, 따개비, 홍합 및 서관충(tube worms)과 같은 해양 생물에 의해 오염된다. 선박(예를 들어, 배, 유조선), 석유 플랫폼 및 부표와 같은 해양 구조체에서 이러한 오염은 바람직하

지 않으며 경제적 결과를 초래한다. 오염은 표면의 생물학적 분해, 부하 증가, 및 부식 가속화로 이어질 수 있다. 선박에서 오염은 마찰 저항을 증가시켜 속도 감소 및/또는 연료 소비 증가를 유발한다.

[0003] 해양 생물의 정착과 성장을 방지하기 위해 파울링 방지 페인트가 사용된다. 현재 시장에서 가장 성공적인 페인트 중 일부는, 바인더로서 가수 분해적으로 분해 가능한 아크릴계 폴리머를 기반으로 하는 자기 연마 파울링 방지 페인트(self-polishing antifouling paints)이다. 두 가지 주요 자기 연마 기술 - 실릴 아크릴레이트 코폴리머와 금속 아크릴레이트 코폴리머가 있는데, 이들 중 실릴 아크릴레이트 코폴리머가 가장 성공적이다. 이들 코폴리머가 파울링 방지 코팅 조성물 중에 파울링 방지제와 함께 존재할 때, 조성물은 코팅을 생성하고, 효율적으로 건조되어, 파울링 방지 코팅 또는 바람직한 수준의 경도를 갖는 필름을 생성한다. 코팅은 또한, 해수와 일단 접촉하면 일정한 분해 속도를 나타내어 시간이 지남에 따라 코팅으로부터 파울링 방지제의 제어된 방출을 유발한다. 때때로 제어된 방출은 시간에 따른 제어된 연마 속도를 지칭한다.

[0004] 가수 분해적으로 분해 가능한 바인더로 개발된 세 번째 부류의 코폴리머는 (메트)아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머이다. 이들 코폴리머는 실릴 에스테르 코폴리머보다 저렴하고 더 지속가능한 모노머들로 만들어졌다는 점에서 매력적이다. 그러나, 자기 연마 파울링 방지 코팅 조성물 및 코팅 중에 (메트)아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머를 사용할 때 직면하는 중요한 어려움은, 이들이 대량 가수 분해되는 경향이 있다는 것이다. 이것은 느리고 제어된 초기 연마 속도로 나타나며, 그 후 비교적 짧은 시간 에 걸쳐 코팅의 완전성의 손실 및 분해가 뒤 따른다. 이것은 파울링 방지 페인트가 적용 분야에 따라 1년에서 10년까지 지속되어야 하므로 이러한 종류의 자기 연마 페인트의 상업적 사용을 크게 제한한다.

[0005] 페인트 산업이 직면한 과제는 효율적으로 건조되는 파울링 방지 코팅 조성물 및 페인트를 생산하여 코팅 또는 필름의 적합한 경도를 생성하는 것이다. 또한, 코팅 또는 필름이 장기간, 예를 들어, 최대 5년에 걸쳐 해수와 일단 접촉하면 제어된 분해 속도를 나타내는 것이 매우 바람직하다. 또한, 분명히 중요한 바와 같이, 조성물과 페인트를 무기 분무(airless spraying)와 같은 표준 기술로 도포할 수 있으며, 이는 차례로 VOC 함량을 최소화하고 우수한 도포 성질을 달성하면서 특정 점도 수준을 갖는 조성물 및 페인트를 의미한다.

발명의 내용

[0006] 제1 측면에서 볼 때, 본 발명은 다음을 포함하는 파울링 방지 코팅 조성물을 제공한다:

[0007] (i) 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머; 및

[0008] (ii) 모노카르복실산의 아연 염.

[0009] 다른 측면에서 볼 때, 본 발명은 다음을 포함하는 파울링 방지 코팅 조성물을 제공한다:

[0010] (i) 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머;

[0011] (ii) 모노카르복실산; 및

[0012] (iii) 모노카르복실산과 반응하여 모노카르복실산의 아연 염을 형성하는 아연 화합물.

[0013] 다른 측면에서 볼 때, 본 발명은 다음을 혼합하는 단계를 포함하는 상기 정의된 바와 같은 조성물을 제조하는 방법을 제공한다:

[0014] (i) 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머; 및

[0015] (ii) 모노카르복실산의 아연 염.

[0016] 다른 측면에서 볼 때, 본 발명은 다음을 혼합하는 단계를 포함하는 상기 정의된 바와 같은 조성물을 제조하는 방법을 제공한다:

[0017] (i) 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머;

[0018] (ii) 모노카르복실산; 및

[0019] (iii) 모노카르복실산과 반응하여 모노카르복실산의 아연 염을 형성하는 아연 화합물.

[0020] 다른 측면에서 볼 때, 본 발명은 앞에서 상기 언급된 바와 같은 조성물을 포함하는 페인트를 제공한다.

[0021] 다른 측면에서 볼 때, 본 발명은 상기 언급된 바와 같은 조성물을 함유하는 페인트 용기를 제공한다.

[0022] 다른 측면에서 볼 때, 본 발명은 다음을 포함하는 상기 언급된 바와 같은 페인트를 제조하기 위한 키트(kit)를

제공한다:

- [0023] (i) 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머 및 선택적으로(optionally) 안정화제 및/또는 탈수제를 함유하는 제1 용기;
- [0024] (iii) 모노카르복실산의 아연 염 및 선택적으로(optionally) 탈수제를 함유하는 제2 용기; 및
- [0025] (iv) 선택적으로(optionally) 상기 제1 및 제2 용기의 내용물을 혼합하기 위한 지침서.
- [0026] 다른 측면들에서 볼 때, 본 발명은 다음을 포함하는 상기 언급된 바와 같은 페인트를 제조하기 위한 키트를 제공한다:
- [0027] (i) 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머 및 선택적으로(optionally) 안정화제 및/또는 탈수제를 함유하는 제1 용기;
- [0028] (ii) 모노카르복실산, 모노카르복실산과 반응하여 모노카르복실산의 아연 염을 형성하는 아연 화합물, 및 선택적으로(optionally) 탈수제 함유하는 제2 용기; 및
- [0029] (iii) 선택적으로(optionally) 상기 제1 및 제2 용기의 내용물을 혼합하기 위한 지침서.
- [0030] 다른 측면에서 볼 때, 본 발명은 물품의 표면의 적어도 일 부분 상의 코팅을 포함하는(예를 들어, 피복되거나 코팅된) 물품을 제공하고, 여기서 상기 코팅은 앞에서 언급된 바와 같은 조성물을 포함한다.
- [0031] 다른 측면에서 볼 때, 본 발명은 물품 상의 파울링을 방지하기 위해 물품을 코팅하는 방법을 제공하고, 여기서 상기 방법은 다음을 포함한다:
- [0032] 상기 물품의 표면의 적어도 일 부분을 앞에서 언급된 바와 같은 조성물로 코팅하는 단계; 및
- [0033] 상기 코팅을 건조 및/또는 경화시키는 단계.
- [0034] 다른 측면에서 볼 때, 본 발명은 물품의 표면의 적어도 일 부분을 코팅하여 파울링을 방지하기 위한 앞에서 언급된 바와 같은 조성물의 용도를 제공한다.
- [0035] **정의**
- [0036] 본 명세서에서 사용되는 용어 "파울링 방지 코팅 조성물"은 표면에 도포될 때 표면 위의 해양 생물의 성장을 방지하거나 최소화하는 조성물을 지칭한다.
- [0037] 본 명세서에서 사용되는 용어 "페인트"는 본 명세서에 기술된 파울링 방지 코팅 조성물 및 예를 들어, 분무용으로 즉시 사용 가능한 용매를 선택적으로(optionally) 포함하는 조성물을 지칭한다. 따라서, 파울링 방지 코팅 조성물은 그 자체가 페인트일 수 있거나 파울링 방지 코팅 조성물은 페인트를 생성하기 위해 용매가 첨가되는 농축물일 수 있다.
- [0038] 본 명세서에서 사용되는 용어 "아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머"는 (메트)아크릴산의 헤미아세탈 및 헤미케탈 에스테르로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 폴리머를 지칭한다. 반복 단위는 $-(CO)-OCR'R''O-$ 기를 포함하고, 여기서 R'는 H 또는 알킬이고 R''는 알킬이다. 따라서 이 용어는 메타크릴레이트 아세탈 에스테르 모노머 및 아크릴레이트 아세탈 에스테르 모노머로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 폴리머를 포함한다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "아세탈 에스테르"는 헤미아세탈의 에스테르 및 헤미케탈의 에스테르를 모두 포함한다.
- [0039] 용어 "아크릴 폴리머"는 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산의 에스테르, 메타크릴산의 에스테르 및, 코폴리머의 경우, 이들의 혼합물을 기반으로 하는 폴리머 및 코폴리머를 지칭한다.
- [0040] 본 명세서에서 사용된 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 중 하나를 지칭하며; 용어 "(메트)아크릴"은 아크릴 또는 메타크릴 중 하나를 의미한다.
- [0041] 본 명세서에서 사용되는 용어 "알킬"은 포화, 직쇄, 분지형 또는 사이클릭기를 지칭한다. 알킬기는 치환되거나 비치환될 수 있다.
- [0042] 본 명세서에서 사용되는 용어 "사이클로알킬"은 3 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 포화 또는 부분 포화된 모노사이클릭 또는 바이사이클릭 알킬 고리 시스템을 지칭한다. 사이클로알킬기는 치환되거나 비치환될 수 있다.
- [0043] 본원에서 사용되는 용어 "알킬렌"은 2가 알킬기를 의미한다.

- [0044] 본 명세서에서 사용되는 용어 "아릴"은 적어도 하나의 방향족 고리를 포함하는 기를 지칭한다. 용어 아릴은 하나 이상의 방향족 고리가 사이클로알킬 고리에 접합된 접합된 고리 시스템뿐만 아니라 헤테로아릴을 포함한다. 아릴기는 치환되거나 비치환될 수 있다. 아릴기의 예는 페닐, 즉, C_6H_5 이다. 페닐기는 치환되거나 비치환될 수 있다.
- [0045] 본 명세서에서 사용되는 용어 "헤테로사이클릴"은 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10개의 고리 원자를 갖는 포화된 (예를 들어, 헤테로사이클로알킬) 또는 불포화된(예를 들어, 헤테로아릴) 헤테로사이클릭 고리 모이머를 지칭하고, 이들 고리 원자 중 적어도 하나는 질소, 산소 및 황 중에서 선택된다.
- [0046] 본 명세서에서 사용되는 용어 "치환된"은 기 내의 수소 원자들 중 하나 이상, 예를 들어, 최대 6개, 더욱 특히 1, 2, 3, 4, 5 또는 6개가 기술된 치환기들의 상응하는 수 만큼 서로 독립적으로 치환된 기를 의미한다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "선택적으로(optionally) 치환된"은 치환되거나 또는 비치환되는 것을 의미한다.
- [0047] 본 명세서에서 사용되는 용어 "모노카르복실산"은 하나의 $-COOH$ 기를 포함하는 화합물을 지칭한다.
- [0048] 본 명세서에서 사용된 용어 "수지 산(resin acid)"은 수지 내에 존재하는 카르복실산의 혼합물을 의미한다.
- [0049] 본 명세서에서 사용되는 용어 "로진(rosin)"은 로진 및 로진 유도체를 의미한다.
- [0050] 본 명세서에서 사용되는 용어 "반응성 아연 화합물"은 모노카르복실산과 반응하여 모노카르복실산의 아연 염을 생성하는 아연 함유 화합물을 지칭한다. 이 반응은 페인트 생산 중, 보관 중, 또는 사용 전 혼합 중에 발생할 수 있다.
- [0051] 본 명세서에서 사용되는 용어 "모노카르복실산의 아연 염"은 아연 카르복실레이트를 의미한다. 모노카르복실산의 아연 염은 아연 양이온 Zn^{2+} 와 결합되거나 착물화된 적어도 하나, 바람직하게는 두 개의 카르복실레이트($-COO^-$)기를 포함한다.
- [0052] 본 명세서에서 사용되는 용어 "안정화제"는 산 스캐빈저(acid scavengers)를 의미한다. 안정화제는 본 발명의 조성물의 저장 안정성에 기여한다.
- [0053] 본 명세서에서 사용되는 용어 "카르보디이미드"는 작용기 $-N=C=N-$ 을 포함하는 화합물을 지칭한다.
- [0054] 본 명세서에서 사용되는 용어 "탈수제"는 조성물로부터 물을 제거하는 물 스캐빈저 또는 건조제를 지칭한다.
- [0055] 본 명세서에 사용된 "파울링 방지제"는 해양 생물이 표면에 정착하는 것을 방지하거나, 및/또는 해양 생물이 표면에 번식하는 것을 방지하거나, 및/또는 표면으로부터 해양 생물이 이탈하는 것을 촉진하는 화합물 또는 화합물의 혼합물을 의미한다.
- [0056] 본 명세서에서 사용되는 용어 "증량제(extender)"는 "충전제(filler)"와 상호 교환적으로 사용되며, 코팅 조성물의 부피 또는 벌크(bulk)를 증가시키는 화합물을 지칭한다.
- [0057] 본 명세서에서 사용된 용어 "분자량"은, 달리 명시되지 않는 한, 중량평균 분자량(M_w)을 의미한다.
- [0058] 본 명세서에서 사용되는 용어 "PDI" 또는 다분산 지수는 M_w/M_n 비를 지칭하고, 여기서 M_n 은 수평균 분자량을 지칭한다.
- [0059] 본 명세서에서 사용된 용어 "휘발성 유기 화합물(VOC)"은 101.3 kPa의 대기압에서 250 °C 이하의 끓는점을 갖는 화합물을 의미한다.
- [0060] 본 명세서에서 사용되는 용어 "조성물의 총 중량을 기준으로 한 wt%"는, 달리 명시되지 않는 한, 사용 준비가 완료된 최종 조성물 중에 존재하는 성분의 wt%를 의미한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0061] 본 발명은 다음을 포함하는 파울링 방지 코팅 조성물에 관한 것이다:
- [0062] (i) 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머; 및
- [0063] (ii) 모노카르복실산의 아연 염;
- [0064] 또는

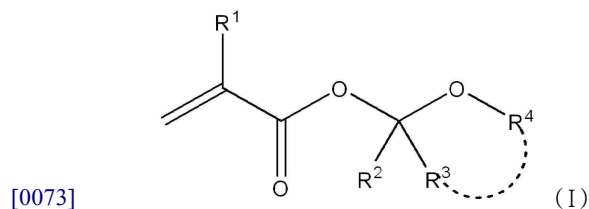
- [0065] (i) 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머;
- [0066] (ii) 모노카르복실산; 및
- [0067] (iii) 모노카르복실산과 반응하여 모노카르복실산의 아연 염을 형성하는 아연 화합물.
- [0068] 선택적으로(Optionally), 조성물은 다음 중 하나 이상을 더 포함한다: (iv) 파울링 방지제; (v) 안료 및/또는 증량제; (vi) 코바인더; (vii) 용매; (viii) 안정화제 화합물; (ix) 탈수제 및/또는 (x) 첨가제.

[0069] 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물 내의 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머와 모노카르복실산의 아연 염의 조합은 유리하게는 비교적 빠르게 건조되어 하드 코팅 또는 필름을 형성하는 조성물을 제공한다. 모노카르복실산의 아연 염은 초기 조성물에 존재할 수 있거나; 모노카르복실산, 및 모노카르복실산과 반응하여 모노카르복실산의 아연 염을 형성하는 아연 화합물로부터 인시투적으로 형성될 수 있다. 본 발명의 조성물로부터 형성된 코팅은 또한, 연장된 기간, 예를 들어, 1 내지 10년에 걸쳐 제어된, 예를 들어, 실질적으로 선형인 분해 속도로 연마된다. 이것은 차례로 코팅이 장기간(예를 들어, 1 내지 10년)에 걸쳐 파울링 방지제의 제어된 방출을 제공할 수 있음을 의미한다.

[0070] 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머

[0071] 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물 중에 존재하는 아크릴 아세탈 에스테르 폴리머는 코폴리머이다. 바람직하게는 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머는 적어도 2개(예를 들어, 2, 3 또는 4개)의 상이한 모노머 및 더욱 바람직하게는 2개 또는 3개의 상이한 모노머를 포함한다. 상이한 모노머들은 상이한 (메트)아크릴계 아세탈 에스테르 모노머 또는 단일 유형의 (메트)아크릴계 아세탈 에스테르 모노머 및 다른 유형의 모노머, 예를 들어, (메트)아크릴산 에스테르 모노머일 수 있다. 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물 중에 존재하는 특히 바람직한 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머는 적어도 하나의 (메트)아크릴계 아세탈 에스테르 모노머 및 적어도 하나의 (메트)아크릴산 에스테르 모노머를 포함한다.

[0072] 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물 중에 존재하는 바람직한 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머는 적어도 하나의 화학식 (I)의 모노머의 잔기를 포함한다:

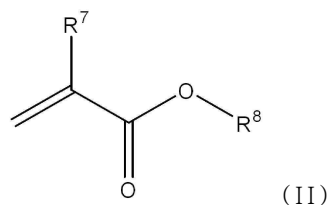


- [0074] 여기서,
- [0075] R^1 은 H 또는 메틸이며;
- [0076] R^2 은 H 또는 C_{1-4} 알킬, 바람직하게는 H이며;
- [0077] R^3 은 C_{1-4} 알킬이며;
- [0078] R^4 는 선택적으로(optionally) 치환된, 선형 또는 분지형, C_{1-20} 알킬, C_{5-10} 사이클로알킬 또는 C_{6-10} 아릴이거나; 또는
- [0079] R^3 및 R^4 는, 이들이 부착된 O 원자와 함께, 선택적으로(optionally) 치환된 C_{4-8} 고리(C_{4-8} membered ring)를 형성한다.
- [0080] 화학식 (I)의 모노머에서, R^2 가 C_{1-4} 알킬인 경우, 이는 바람직하게는 C_{1-3} 알킬, 더욱 바람직하게는 C_{1-2} 알킬이다. 더욱 바람직하게는 R^2 가 C_{1-4} 알킬인 경우, R^2 는 메틸, 에틸, n-프로필 및 i-프로필 중에서 선택된다.
- [0081] 바람직한 화학식 (I)의 모노머에서, R^2 는 메틸 또는 H이고, 특히 바람직하게는 H이다.

- [0082] 화학식 (I)의 일부 바람직한 모노머에서, R^3 은 C_{1-4} 알킬, 더욱 바람직하게는 C_{1-3} 알킬, 및 더욱더 바람직하게는 C_{1-2} 알킬이다. 더욱더 바람직하게 R^3 은 메틸, 에틸, n-프로필 및 i-프로필 중에서 선택되고, 더욱더 바람직하게는 메틸 및 에틸 중에서 선택된다. 화학식 (I)의 바람직한 모노머에서, R^3 은 메틸이다.
- [0083] 화학식 (I)의 일부 바람직한 모노머에서, R^2 는 H이고 R^3 는 메틸 또는 에틸, 특히 메틸이다.
- [0084] 다른 바람직한 화학식 (I)의 모노머에서, R^4 는 비치환된 C_{2-20} 알킬이다. R^4 가 비치환된 C_{2-20} 알킬인 경우, 알킬기는 바람직하게는 2 내지 18개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 4 내지 12개의 탄소 원자, 예를 들어, 4, 5 또는 6개의 탄소 원자를 포함한다. 바람직한 알킬기는 4 내지 8개의 탄소 원자를 포함한다. 알킬기는 직쇄형 또는 분지형일 수 있다. R^4 가 비치환된 C_{2-20} 알킬인 경우, 알킬기는 바람직하게는 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 도데실 및 옥타데실 중에서 선택된다. R^4 가 부틸인 경우, 바람직하게는 n-부틸 또는 이소부틸이다. R^4 가 옥틸인 경우, 바람직하게는 2-에틸헥실이다.
- [0085] 다른 바람직한 화학식 (I)의 모노머에서, R^4 는 치환된 C_{1-20} 알킬이다. R^4 가 치환된 C_{1-20} 알킬인 경우, 알킬기는 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 8개의 탄소 원자, 예를 들어, 1, 2, 3, 4 또는 6개의 탄소 원자를 포함한다. 알킬기는 직쇄형이 바람직하다. 바람직하게는 알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸 및 옥틸 중에서 선택된다. R^4 가 치환된 C_{1-20} 알킬인 경우, 치환기는 할로젠, C_{5-10} 사이클로알킬, C_{6-10} 아릴, 헤테로사이클릴 또는 OR^5 일 수 있으며, 여기서 R^5 는 H, C_{1-8} 알킬, C_{3-8} 사이클로알킬 및 $(CH_2CH_{(2-m)}(CH_3)_mO)_nR^6$ 중에서 선택되며, 여기서 R^6 은 H, C_{1-4} 알킬 및 페닐 중에서 선택되며, m은 0 또는 1이고 n은 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 6의 정수이다. 선택적으로(optionally) C_{5-10} 사이클로알킬 치환기는 그 자체가 OH기로 치환된다. 더욱 바람직하게는 치환기는 아릴(예를 들어, 페닐), 헤테로사이클릴 또는 OR^5 이며, 여기서 R^5 는 H, C_{1-8} 알킬 및 $(CH_2CH_2O)_nR^6$ 이며, 여기서 R^6 은 H 또는 C_{1-4} 알킬이고 n은 1 내지 20, 바람직하게는 1에서 6의 정수이다.
- [0086] 알킬기가 헤테로사이클릴로 치환된 경우, 헤테로사이클릴은 바람직하게는 3원 내지 10원 고리 또는 고리 시스템, 더욱 특히 5원 또는 6원 고리이며, 이것은 포화 또는 불포화일 수 있다. 바람직하게는 헤테로사이클릴은 포화된다. 존재할 수 있는 헤테로사이클릴 기의 대표적인 예는 테트라하이드로푸릴 또는 테트라하이드로피라닐이다.
- [0087] 알킬기가 OR^5 로 치환된 경우, R^5 는 바람직하게는 H, C_{1-8} 알킬(예를 들어, C_{1-3} 알킬) 및 $(CH_2CH_{(2-m)}(CH_3)_mO)_nR^6$ 중에서 선택되며, 여기서 R^6 은 H, C_{1-4} 알킬 또는 페닐이며, m은 0 또는 1이고 n은 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 6의 정수이다. R^5 의 대표적인 예는 H, 메틸, 에틸, $(CH_2CH_2O)CH_3$ 및 $(CH_2CH_2O)CH_2CH_3$ 를 포함한다.
- [0088] 다른 바람직한 화학식 (I)의 모노머에서, R^4 는 비치환된 C_{5-10} 사이클로알킬이다. 바람직한 사이클릭 알킬기는 6 내지 8개의 탄소 원자를 포함한다. 사이클로알킬기는 가교된 또는 폴리사이클릭 고리 시스템일 수 있다. 바람직한 사이클로알킬기는 모노사이클릭이다. R^4 가 비치환된 C_{5-10} 사이클로알킬인 경우, 사이클로알킬기는 바람직하게는 사이클로헥실이다.
- [0089] 다른 화학식 (I)의 모노머에서, R^4 는 치환된 C_{5-10} 사이클로알킬이다. R^4 가 치환된 C_{5-10} 사이클로알킬인 경우, 알킬기는 바람직하게는 6 내지 8개의 탄소 원자, 예를 들어, 6개의 탄소 원자를 포함한다. 사이클로알킬기는 바람직하게는 사이클로헥실이다. R^4 가 치환된 C_{5-10} 사이클로알킬인 경우, 치환기는 C_{1-4} 알킬 또는 OR^5 일 수 있으며, 여기서 R^5 는 H 또는 C_{1-8} 알킬 중에서 선택된다. 더욱 바람직하게는 치환기는 C_{1-4} 알킬 또는 OR^5 이고, 여기서 R^5

는 H 및 C₁₋₈ 알킬 중에서 선택된다.

- [0090] 사이클로알킬기가 OR⁵로 치환될 때, R⁵는 바람직하게는 H 및 C₁₋₈ 알킬(예를 들어, C₁₋₃ 알킬) 중에서 선택된다. R⁵의 대표적인 예는 H, 메틸 및 에틸을 포함한다.
- [0091] 화학식 (I)의 더욱 바람직한 모노머에서, R⁴는 비치환된 C₆₋₁₀ 아릴이다. R⁴가 비치환된 C₆₋₁₀ 아릴인 경우, 아릴기는 바람직하게는 6개 또는 10개의 탄소 원자를 포함한다. 바람직한 아릴기는 페닐을 포함한다.
- [0092] 화학식 (I)의 더욱 바람직한 모노머에서, R⁴는 치환된 C₆₋₁₀ 아릴이다. R⁴가 치환된 C₆₋₁₀ 아릴인 경우, 아릴기는 바람직하게는 6개 또는 10개의 탄소 원자를 포함한다. 바람직한 아릴기는 페닐을 포함한다. 치환기는 바람직하게 할로겐, C₁₋₈ 알킬 및 OR⁵ 중에서 선택되며, 여기서 R⁵는 H 및 C₁₋₈ 알킬 중에서 선택된다.
- [0093] 화학식 (I)의 더욱더 바람직한 모노머에서, R⁴는 선택적으로(optionally) 치환된 선형 또는 분지형, C₄₋₁₈ 알킬 또는 C₅₋₁₀ 사이클로알킬이다. 더욱더 바람직하게는 R⁴는 비치환된 C₄₋₁₈ 알킬 또는 비치환된 C₅₋₁₀ 사이클로알킬이다. 더욱더 바람직하게는 R⁴는 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 도데실, 옥타데실 및 사이클로헥실 중에서 선택되며, 특히 바람직하게는 부틸, 옥틸, 도데실, 옥타데실 및 사이클로헥실 중에서 선택된다. R⁴가 부틸인 경우, 바람직하게는 n-부틸 또는 이소부틸이다. R⁴가 옥틸인 경우, 바람직하게는 2-에틸헥실이다.
- [0094] 화학식 (I)의 일부 바람직한 모노머에서, R²는 H이고, R³은 메틸 또는 에틸이며, 특히 메틸이며, R⁴는 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 도데실, 옥타데실 및 사이클로헥실 중에서 선택된다. R⁴가 부틸인 경우, 바람직하게는 n-부틸 또는 이소부틸이다. R⁴가 옥틸인 경우, 바람직하게는 2-에틸헥실이다.
- [0095] 화학식 (I)의 다른 바람직한 모노머에서, R³ 및 R⁴는, 이들이 부착된 0 원자와 함께, 선택적으로(optionally) 치환된 C₄₋₈ 고리를 형성한다. R³ 및 R⁴가 이들이 부착된 0 원자와 함께 비치환된 C₄₋₈ 고리를 형성할 때, 고리는 바람직하게는 4 또는 5개의 탄소 원자, 즉, 0 원자와 함께, 5 또는 6원 고리가 형성된다. 바람직하게는 R³ 및 R⁴는, 이들이 부착된 0 원자와 함께, 비치환된 테트라하이드로푸라닐 또는 테트라하이드로피라닐 고리를 형성한다. R³ 및 R⁴가, 이들이 부착된 0 원자와 함께, 치환된 C₄₋₈ 고리를 형성할 때, 고리는 바람직하게는 4 또는 5개의 탄소 원자, 즉, 0 원자와 함께, 5 또는 6원 고리가 형성된다. 바람직하게는 R³ 및 R⁴는, 이들이 부착된 0 원자와 함께, 치환된 테트라하이드로푸라닐 또는 테트라하이드로피라닐 고리를 형성한다. 치환기(들)는 바람직하게 할로겐, C₁₋₈ 알킬 및 OR⁵ 중에서 선택되며, 여기서 R⁵는 H 또는 C₁₋₈ 알킬 중에서 선택된다.
- [0096] 화학식 (I)의 일부 바람직한 모노머에서, R²는 H이고, R³ 및 R⁴는, 이들이 부착된 0 원자와 함께, 비치환된 테트라하이드로푸라닐 또는 테트라하이드로피라닐 고리를 형성한다.
- [0097] 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물 중에 존재하는 바람직한 모노머는 1-*n*-부톡시에틸 메타크릴레이트, 1-이소부톡시에틸 메타크릴레이트, 1-(2-에틸헥실옥시)에틸 메타크릴레이트, 1-사이클로헥실옥시에틸 메타크릴레이트, 1-도데실옥시에틸 메타크릴레이트, 1-옥타데실옥시에틸 메타크릴레이트, 2-테트라하이드로푸라닐 메타크릴레이트, 1-*n*-부톡시에틸 아크릴레이트, 1-이소부톡시에틸 아크릴레이트, 1-(2-에틸헥실옥시)에틸 아크릴레이트, 1-사이클로헥실옥시에틸 아크릴레이트, 1-도데실옥시에틸 아크릴레이트, 1-옥타데실옥시에틸 아크릴레이트, 2-테트라하이드로푸라닐 아크릴레이트 및 2-테트라하이드로피라닐 아크릴레이트를 포함한다. 1-이소부톡시에틸 메타크릴레이트, 1-사이클로헥실옥시에틸 메타크릴레이트, 및 2-테트라하이드로피라닐 메타크릴레이트가 특히 바람직한 모노머이다.
- [0098] 바람직하게는 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물 중에 존재하는 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머는, (메트)아크릴산 에스테르 모노머로부터 유도된 반복 단위를 더 포함한다. 특히 바람직한 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머는 적어도 하나의 화학식 (II)의 모노머의 잔기를 포함한다:



[0099]

[0100]

[0101]

[0102]

[0103]

[0104]

[0105]

[0106]

[0107]

[0108]

[0109]

[0110]

[0111]

[0112]

여기서,

R^7 은 H 또는 메틸이며;

R^8 은 선택적으로(optionally) 치환된 C_{1-18} 알킬, 선택적으로(optionally) 치환된 C_{5-10} 사이클로알킬, 선택적으로(optionally) 치환된 C_{6-10} 아릴 또는 선택적으로(optionally) 치환된 헤테로사이클릴이고, 여기서 상기 치환기들은 OR^9 및 헤테로 시클 중에서 선택되며;

R^9 는 H, C_{1-8} 알킬 및 $(CH_2CH_{2-p}(CH_3)_pO)_qR^{10}$ 중에서 선택되며;

R^{10} 은 H, C_{1-4} 알킬 및 페닐 중에서 선택되며;

p는 0 또는 1이며;

q는 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 6의 정수이다.

화학식 (II)의 일부 바람직한 모노머에서, R^8 은 비치환된 C_{1-18} 알킬이다. R^8 이 비치환된 C_{1-18} 알킬인 경우, 알킬기는 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 8개의 탄소 원자, 예를 들어, 1, 2, 3 또는 4개의 탄소 원자를 포함한다. 바람직한 알킬기는 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함한다. 알킬기는 직쇄형 또는 분지형일 수 있지만 직쇄형 알킬기가 바람직하다.

R^8 이 비치환된 C_{1-18} 알킬인 경우, 알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있다. R^8 이 비치환된 C_{1-18} 알킬인 경우, R^8 은 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 데실, 도데실 및 옥타데실 중에서 선택된다. 더 바람직한 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸 및 2-에틸헥실이다.

화학식 (II)의 일부 바람직한 모노머에서, R^8 은 치환된 C_{1-18} 알킬이다. R^8 이 치환된 C_{1-18} 알킬인 경우, 알킬기는 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소 원자, 예를 들어, 1, 2 또는 3개의 탄소 원자를 포함한다. 알킬기는 직쇄형이 바람직하다. 바람직하게는 알킬기는 메틸 또는 에틸이다.

R^8 이 치환된 C_{1-18} 알킬인 경우, 치환기는 헤테로사이클릴, OR^9 (여기서 R^9 는 H, C_{1-8} 알킬 및 $(CH_2CH_{2-p}(CH_3)_pO)_qR^{10}$ 중에서 선택되며, 여기서 R^{10} 은 H 또는 C_{1-4} 알킬이며, p는 0 또는 1이고 q는 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 6의 정수임), 또는 $N(R^{11})_2$ (여기서 각각의 R^{11} 은 독립적으로 H 또는 C_{1-6} 알킬임)일 수 있다.

알킬기가 헤테로사이클릴로 치환된 경우, 헤테로사이클릴은 바람직하게는 3원 내지 10원 고리 또는 고리 시스템, 더욱 특히 포화 또는 불포화일 수 있는 5원 또는 6원 고리이다. 바람직하게는 헤테로사이클릴은 포화된다. 존재할 수 있는 헤테로사이클릴기의 대표적인 예는 글리시딜, 테트라하이드로푸릴, 피롤리도닐 및 모르폴리닐이다.

알킬기가 OR^9 로 치환된 경우, R^9 는 바람직하게는 H 및 C_{1-8} 알킬(예를 들어, C_{1-3} 알킬), 및 $(CH_2CH_{2-p}(CH_3)_pO)_qR^{10}$ 중에서 선택되며, 여기서 R^{10} 은 C_{1-4} 알킬이고, p는 0 또는 1이고, q는 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 6의 정수이며, 더욱더 바람직하게는 R^9 는 C_{1-8} 알킬(예를 들어, C_{1-3} 알킬)이다. R^9 의 대표적인 예는 H, 메틸, 에틸, $(CH_2CH_2O)CH_3$ 및 $(CH_2CH_2O)CH_2CH_3$ 를 포함한다.

- [0113] 알킬기가 $N(R^{11})_2$ 로 치환된 경우, R^{11} 은 H 또는 C_{1-6} 알킬 중에서 독립적으로 선택되는 것이 바람직하고, 바람직하게는 C_{1-6} 알킬이다. R^{11} 의 대표적인 예는 메틸 및 에틸을 포함한다.
- [0114] 화학식 (II)의 더 바람직한 모노머에서, R^8 은 비치환된 C_{5-10} 사이클로알킬이다. 바람직한 사이클릭 알킬기는 6 내지 8개의 탄소 원자를 포함한다. 사이클로알킬기는 가교된 또는 폴리사이클릭 고리 시스템일 수 있다. 바람직한 사이클로알킬기는 모노사이클릭이다. R^8 이 비치환된 C_{5-10} 사이클로알킬인 경우, 사이클로알킬기는 바람직하게는 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 디사이클로펜테닐 및 이소보르닐 중에서 선택된다. 더 바람직한 사이클로알킬기는 사이클로헥실이다.
- [0115] 화학식 (II)의 더 바람직한 모노머에서, R^8 은 치환된 C_{5-10} 사이클로알킬이다. R^8 이 치환된 C_{5-10} 사이클로알킬인 경우, 알킬기는 바람직하게는 6 내지 8개의 탄소 원자, 예를 들어, 6개의 탄소 원자를 포함한다. 사이클로알킬기는 바람직하게는 사이클로헥실이다. R^8 이 치환된 C_{5-10} 사이클로알킬인 경우, 치환기는 C_{1-8} 알킬 또는 OR^9 일 수 있으며, 여기서 R^9 은 H 및 C_{1-8} 알킬 중에서 선택된다.
- [0116] 사이클로알킬기가 OR^9 로 치환될 때, R^9 은 바람직하게는 H 및 C_{1-8} 알킬(예를 들어, C_{1-3} 알킬)에서 선택된다. R^9 의 대표적인 예는 H, 메틸 및 에틸을 포함한다.
- [0117] 화학식 (II)의 더 바람직한 모노머에서, R^8 은 비치환된 C_{6-10} 아틸이다. R^8 이 비치환된 C_{6-10} 아틸인 경우, 아틸기는 바람직하게는 6개 또는 10개의 탄소 원자를 포함한다. 바람직한 아틸기는 페닐을 포함한다.
- [0118] 화학식 (II)의 더 바람직한 모노머에서, R^8 은 치환된 C_{6-10} 아틸이다. R^8 이 치환된 C_{6-10} 아틸인 경우, 아틸기는 바람직하게는 6개 또는 10개의 탄소 원자를 포함한다. 바람직한 아틸기는 페닐을 포함한다. R^8 이 치환된 C_{6-10} 아틸인 경우, 치환기는 할로젠, C_{1-8} 알킬 또는 OR^9 일 수 있으며, 여기서 R^9 은 H 및 C_{1-8} 알킬에서 선택된다. 더 바람직하게는 치환기는 OR^9 이고 여기서 R^9 은 H 및 C_{1-8} 알킬 중에서 선택된다.
- [0119] C_{6-10} 아틸기가 OR^9 로 치환된 경우, R^9 은 바람직하게는 H 및 C_{1-8} 알킬(예를 들어, C_{1-3} 알킬) 중에서 선택된다. R^{10} 의 대표적인 예는 H, 메틸 및 에틸을 포함한다.
- [0120] 화학식 (II)의 더 바람직한 모노머에서, R^8 은 OR^9 로 치환된 C_2 또는 C_3 알킬(예를 들어, 에틸 또는 이소프로필)이며, 여기서 R^9 은 $(CH_2CH_2-p)(CH_3)_pO_qR^{10}$ 이며, 여기서 R^{10} 은 H, C_{1-4} 알킬 및 페닐 중에서 선택되며, p는 0 또는 1 이고, q는 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 6의 정수이다. R^{10} 의 대표적인 예는 H, 메틸 및 에틸을 포함한다.
- [0121] 화학식 (II)의 더 바람직한 모노머에서, R^8 은 비치환 또는 치환된 C_{1-18} 알킬이고, 더욱 바람직하게는 비치환 또는 치환된 C_{1-8} 알킬이다. 화학식 (II)의 특히 바람직한 모노머에서, R^8 은 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, 2-에틸헥실 및 테트라하이드로푸르푸릴 중에서 선택된다. R^8 이 치환될 때 OR^9 로 치환되는 것이 바람직하며, 여기서 R^9 은 메틸 또는 $(CH_2CH_2O)CH_2CH_3$ 중에서 선택된다.
- [0122] 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물 중에 존재하는 코폴리머에 존재하는 바람직한 모노머는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 2-프로필헥틸 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 트리데실 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글라이콜) 아크릴레이트, 폴리(프로필렌 글라이콜) 아크릴레이트, 2-메톡시에틸 아크릴레이트, 2-

에톡시에틸 아크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시) 에틸 아크릴레이트, 2-(2-부톡시에톡시)에틸 아크릴레이트, 메톡시 폴리(에틸렌 글라이콜) 아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트, 2-N-모르폴리노에틸 아크릴레이트, N-(2-(아크릴로일옥시)에틸)피롤리돈, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 이소옥틸 메타크릴레이트, 2-프로필헥실 메타크릴레이트, 데실 메타크릴레이트, 이소데실 메타크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트, 트리데실 메타크릴레이트, 옥타데실 메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 4-하이드록시부틸 메타크릴레이트, 폴리(에틸렌 글라이콜) 메타크릴레이트, 폴리(프로필렌 글라이콜) 메타크릴레이트, 2-메톡시에틸 메타크릴레이트, 2-에톡시에틸 메타크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸 메타크릴레이트, 2-(2-부톡시에톡시)에틸 메타크릴레이트, 메톡시 폴리(에틸렌 글라이콜) 메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 2-N-모르폴리노에틸 메타크릴레이트, N-(2-(메타크릴로일옥시)에틸) 피롤리돈 및 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트를 포함한다. 특히 바람직하게는 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물 중에 존재하는 코폴리머에 존재하는 모노머는 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-메톡시에틸 아크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸 아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 2-메톡시에틸 메타크릴레이트 및 2-(2-에톡시에톡시)에틸 메타크릴레이트 중에서 선택된다. n-부틸 아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸 아크릴레이트 및 메틸 메타크릴레이트가 특히 바람직한 모노머이다.

[0123] 본 발명의 바람직한 파울링 방지 코팅 조성물에 있어서, 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머는 적어도 2개(예를 들어, 2, 3 또는 4)의 화학식 (II)의 상이한 (메트)아크릴레이트 모노머 및 더욱 바람직하게는 2개 또는 3개의 화학식 (II)의 상이한 (메트)아크릴레이트 모노머를 포함한다. 일부 바람직한 조성물에 있어서, 코폴리머는 적어도 하나의 화학식 (II)의 모노머를 포함하며, 여기서, R^7 은 H 및 적어도 하나의 화학식 (II)의 모노머이며, 여기서, R^7 은 CH_3 이다.

[0124] 바람직하게는 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물 중에 존재하는 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머는 아크릴산 및/또는 메타크릴산으로부터 유도된 반복 단위를 포함하지 않는다.

[0125] 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물 중에 존재하는 바람직한 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머는 다른 에틸렌성 불포화 모노머로부터 유도된 반복 단위를 더 포함한다. 적합한 에틸렌성 불포화 모노머의 대표적인 예는 스티렌, 비닐 아세테이트, 1-비닐-2-피롤리돈, 1-비닐카프로락탐, 3-디메틸아미노프로필 메타크릴아미드, 트리아이소프로필실릴 아크릴레이트, 트리아이소프로필실릴 메타크릴레이트, 2-(트리메틸 실록시)에틸 메타크릴레이트, 아연 (메트)아크릴레이트, 아연 아세테이트 (메트)아크릴레이트, 아연 네오테카노에이트 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

[0126] 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물 중에 존재하는 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머는 바람직하게는 코폴리머의 건조 중량을 기준으로 하여, 적어도 15 wt%의 화학식 (I)의 모노머를 포함한다. 더욱 바람직하게는 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머는 코폴리머의 건조 중량을 기준으로 하여, 15 wt% 내지 70 wt%, 더욱더 바람직하게는 20 wt% 내지 60 wt%, 및 더욱더 바람직하게는 25 wt% 내지 55 wt%의 화학식 (I)의 모노머를 포함한다.

[0127] 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물 중에 존재하는 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머는 바람직하게는 코폴리머의 건조 중량을 기준으로 하여 적어도 25 wt%의 화학식 (II)의 모노머를 포함한다. 더욱 바람직하게는 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머는 코폴리머의 건조 중량을 기준으로 하여 25 wt% 내지 85 wt%, 더욱더 바람직하게는 35 wt% 내지 80 wt%, 및 더욱더 바람직하게는 40 wt% 내지 75 wt%의 화학식 (II)의 모노머를 포함한다.

[0128] 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물 중에 존재하는 바람직한 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머는 5,000 내지 100,000, 더욱 바람직하게는 15,000 내지 60,000, 더욱더 바람직하게는 20,000 내지 50,000의 중량평균 분자량을 갖는다. 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물 중에 존재하는 바람직한 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머는 바람직하게는 실시예에서 제시된 방법에 따라 측정되었을 때, 10 °C 내지 70 °C, 더욱 바람직하게는 15 °C 내지 60 °C, 및 더욱더 바람직하게는 20 °C 내지 50 °C의 유리 전이온도(Tg)를 갖는다.

[0129] 파울링 방지 코팅 조성물은 앞에서 언급된 바와 같은 하나 이상의(예를 들어, 1, 2, 3, 4 또는 5개의) 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머를 포함할 수 있다. 본 발명의 바람직한 파울링 방지 코팅 조성물은 1, 2, 3 또는 4개의 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머 및 더욱더 바람직하게는 1 또는 2개의 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머 폴리머를 포함한다.

- [0130] 바람직하게는 본 발명의 조성물 중에 존재하는 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머의 총량은, 최종 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 2 내지 60 wt%, 더욱 바람직하게는 5 내지 40 wt%, 및 더욱더 바람직하게는 7 내지 25 wt%이다(즉, 조성물이 2팩으로 공급되는 경우, 이들 값은 최종 혼합된 조성물 중에 존재하는 wt%를 나타냄).
- [0131] 적합한 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머는 당해 기술분야에 공지된 중합 반응을 사용하여 제조될 수 있다. 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머는, 예를 들어, 용액 중합, 벌크 중합, 에멀전 중합, 분산 중합 및 현탁 중합과 같은 다양한 방법 중 임의의 방법에 의해 종래의 방식으로 또는 제어된 중합 기술을 사용하여 적합한 중합 개시제의 존재하에 적어도 하나의 화학식 (I)의 모노머 및 하나 이상의 화학식 (II)의 모노머를 중합함으로써 수득될 수 있다. 아크릴 아세탈 코폴리머는 랜덤 코폴리머, 교대 코폴리머(alternate copolymer), 구배 코폴리머(gradient copolymer) 또는 블록 코폴리머일 수 있다.
- [0132] 앞에서 언급된 바와 같이 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머를 사용하여 코팅 조성물을 제조하는 경우, 폴리머를 용매로 희석하여 적합한 점도를 갖는 폴리머 용액을 얻는 것이 바람직하다. 이러한 관점에서, 코폴리머를 제조하기 위해 용액 중합을 사용하는 것이 바람직하다. 자유 라디칼 중합에 적합한 개시제의 예는 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 및 1,1'-아조비스(시아노사이클로헥산)과 같은 아조 화합물, 및 tert-부틸 퍼옥시피발레이트, tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸 퍼옥시옥타노에이트, tert-부틸 퍼옥시디에틸아세테이트, tert-부틸 퍼옥시 이소부티레이트, 디-tert-부틸 퍼옥사이드, tert-부틸 퍼옥시벤조에이트, 및 tert-부틸 퍼옥시이소프로필카보네이트, tert-아밀 퍼옥시피발레이트, tert-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 1,1-디(tert-아밀 퍼옥시)사이클로헥산 및 디벤조일 퍼옥사이드와 같은 퍼옥사이드를 포함한다. 이들 화합물은 단독으로 또는 이들 중 2 종 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0133] 적합한 용매의 예로는 크실렌, 톨루엔, 메틸렌과 같은 방향족 탄화수소; 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 아밀 케톤, 메틸 이소아밀 케톤, 디이소부틸 케톤, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논과 같은 케톤; 부틸 아세테이트, tert-부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 프로필 프로피오네이트, n-부틸 프로피오네이트, 이소부틸 이소부티레이트, 에틸렌 글라이콜 메틸 에테르 아세테이트와 같은 에스테르; 에틸렌 글라이콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글라이콜 디메틸 에테르, 디부틸 에테르, 디옥산, 테트라하이드로퓨란과 같은 에테르; n-부탄올, 이소부탄올, 벤질 알코올과 같은 알코올; 부톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 메틸 이소부틸 카르비놀과 같은 에테르 알코올; 백유(white spirit), 리모넨과 같은 탄화수소; 및 선택적으로(optionally) 둘 이상의 용매의 혼합물을 포함한다. 이들 화합물은 단독으로 또는 이들 중 2 종 이상의 혼합물로 사용된다.
- [0134] 대안적으로 적합한 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머는 상업적으로 구입할 수 있다.
- [0135] 모노카르복실산
- [0136] 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물은 모노카르복실산을 포함할 수 있다. 이러한 조성물에 있어서 모노카르복실산은 아연 화합물과 인시투적으로 반응하여 모노카르복실산의 아연 염을 생성한다. 바람직하게는 모노카르복실산은 본 발명의 조성물 중에서 실질적으로 완전히 아연 염으로 전환된다. 모노카르복실산의 아연 염의 형태로, 필름 경도와 함께, 코팅 또는 필름의 건조 속도를 향상시킬 수 있다.
- [0137] 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물 중에 존재하는 모노카르복실산은 바람직하게는 5 내지 50개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 10 내지 40개의 탄소 원자, 및 더욱더 바람직하게는 12 내지 25개의 탄소 원자를 포함한다.
- [0138] 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물 중에 존재하는 모노카르복실산은 바람직하게는 수지 산, 수지 산의 유도체, C₆₋₂₀ 사이클릭 모노카르복실산, C₅₋₂₄ 비고리 지방족 모노카르복실산, C₇₋₂₀ 방향족 모노카르복실산 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다.
- [0139] 수지 산의 대표적인 예는 아비에트산, 네오아비에트산, 테하이드로아비에트산, 팔루스트르산, 레보피마르산, 피마르산, 이소피마르산, 산다라코피마르산, 코뮌산 및 메르쿠스산, 세코테하이드로아비에트산을 포함한다. 이해될 수 있는 바와 같이, 수지 산은 천연 공급원으로부터 유도되고 따라서, 이들은 전형적으로 산들의 혼합물로 존재한다. 수지 산은 또한 로진산이라고도 한다. 수지 산의 공급원의 대표적인 예는 검 로진, 목재 로진, 및 톨오일 로진(tall oil rosin)이다. 검 로진은 콜로포니 및 콜로포니움이라고도 불리며, 특히 바람직하다. 바람직한 로진은 85% 초과 수지 산 및 더욱더 바람직하게는 90% 초과 수지 산을 포함하는 것이다.
- [0140] 상업용 등급의 송진은 종종 ASTM D509에 지정된 바와 같이 색상 척도 XC(가장 밝은 것), XB, XA, X, WW, WG, N, M, K, I, H, G, F, E, D(가장 어두운 것)에 문자를 지정하여 색상에 따라 분류된다. 본 발명의 조성물에 대

한 바람직한 색상 등급은 X, WW, WG, N, M, K, I, 더욱더 바람직하게는 WW이다. 상업적 등급의 로진은 통상적으로 ASTM D465에 명시된바와 같이 155 내지 180 mg KOH/g의 산가를 갖다. 본 발명의 조성물에 대해 바람직한 로진은 155 내지 180 mg KOH/g, 더욱 바람직하게는 160 내지 175 mg KOH/g, 더욱더 바람직하게는 160 내지 170 mg KOH/g의 산가를 갖는다. 상업적 등급의 로진은 통상적으로 ASTM E28에 명시된 바와 같이 70 °C 내지 80 °C의 연화점(Ring & Ball)을 갖는다. 본 발명의 조성물에 대해 바람직한 로진은 70 °C 내지 80 °C, 더욱 바람직하게는 75 °C 내지 80 °C의 연화점을 갖는다.

[0141] 수지 산 유도체의 대표적인 예는 부분 수소화 로진, 완전 수소화 로진, 불균화 로진, 디하이드로아비에트산, 디하이드로피마르산 및 테트라하이드로아비에트산을 포함한다.

[0142] C₆₋₂₀ 사이클릭 모노카르복실산의 대표적인 예에는 나프텐산, 1,4-디메틸-5-(3-메틸-2-부테닐)-3-시클로헥센-1-일-카르복실산, 1,3-디메틸-2-(3-메틸-2-부테닐)-3-시클로헥센-1-일-카르복실산, 1,2,3-트리메틸-5-(1-메틸-2-프로페닐)-3-시클로헥센-1-일-카르복실산, 1,4,5-트리메틸-2-(2-메틸-2-프로페닐)-3-시클로헥센-1-일-카르복실산, 1,4,5-트리메틸-2-(2-메틸-1-프로페닐)-3-사이클로헥센-1-일-카르복실산, 1,5,6-트리메틸-3-(2-메틸-1-프로페닐)-4-사이클로헥센-1-일-카르복실산, 1-메틸-4-(4-메틸-3-펜테닐)-4-사이클로헥센-1-일-카르복실산, 1-메틸-3-(4-메틸-3-펜테닐)-3-사이클로헥센-1-일-카르복실산, 2-메톡시카르보닐-3-(2-메틸-1-프로페닐)-5,6-디메틸-4-시클로헥센-1-일-카르복실산, 1-i-프로필-4-메틸-비사이클로[2,2,2]2-옥텐-5-일-카르복실산, 1-i-프로필-4-메틸-비사이클로[2,2,2]2-옥텐-6-일-카르복실산, 6-i-프로필-3-메틸-비사이클로[2,2,2]2-옥텐-8-일-카르복실산 및 6-i-프로필-3-메틸-비사이클로[2,2,2]2-옥텐-7-일-카르복실산을 포함한다.

[0143] C₅₋₂₄ 비고리형 지방족 모노카르복실산의 대표적인 예는 VersaticTM 산, 네오 데카노산, 2,2,3,5-테트라메틸헥사노산, 2,4-디메틸-2-이소프로필페노산, 2,5-디메틸-2-에틸헥사노산, 2,2-디메틸옥타노산, 2,2-디에틸헥사노산, 피발산, 2,2-디메틸프로피온산, 트리메틸아세트산, 네오 펜타노산, 2-에틸헥사노산, 이소노나노산, 3,5,5-트리메틸헥사노산, 이소팔미트산, 이소스테아르산, 16-메틸헵타데카노산, 12,15-디메틸헥사데카노산을 포함한다. 비고리형 지방족 모노카르복실산은 바람직하게는 액체, 비고리형 C₁₀₋₂₄ 모노카르복실산 또는 액체, 분지형 C₁₀₋₂₄ 모노카르복실산 중에서 선택된다. 이해될 수 있는 바와 같이, 많은 비고리형 C₁₀₋₂₄ 모노카르복실산이 천연 공급원으로부터 유도될 수 있으며, 이 경우 단리된 형태로 이들은 전형적으로 다양한 분지화 정도의 상이한 사슬 길이의 산 혼합물로서 존재한다.

[0144] 적합한 모노카르복실산은 상업적으로 구입할 수 있다.

[0145] 바람직하게는 모노카르복실산은 검 로진, 검 로진의 유도체, 비고리형 C₁₀₋₂₄ 모노카르복실산, C₆₋₂₀ 사이클릭 모노카르복실산 또는 이들의 혼합물이다. 산의 혼합물은 바람직하게는 적어도 하나의 수지 산, 검 로진, 또는 검 로진의 유도체를 함유한다.

[0146] 바람직하게는 본 발명의 조성물 중에 존재하는 모노카르복실산의 총량은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 1 내지 30 wt%, 더욱 바람직하게는 2 내지 20 wt%, 및 더욱더 바람직하게는 3 내지 15 wt%이다.

[0147] 아연 화합물

[0148] 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물은 또한, 아연 화합물 및 특히 반응성 아연 화합물을 포함할 수 있다. 이러한 조성물에 있어서, 아연 화합물은 모노카르복실산과 반응하여 인시투적으로 모노카르복실산의 아연 염을 생성한다. 모노카르복실산과 아연 화합물 사이의 반응은 바람직하게는 조성물의 제조 동안, 조성물의 저장 동안, 및/또는 페인트 도포 전에 페인트의 혼합 동안 발생한다. 페인트 중의 모노카르복실산의 아연 염의 존재는 예를 들어, FTIR-ATR 분광법으로 확인될 수 있다. 모노카르복실산의 아연 염은 1580 cm⁻¹에서 카르보닐 스트레치(carbonyl stretch)를 생성한다.

[0149] 아연 화합물은 조성물 중에 존재하는 모노카르복실산과 상호작용하는 Zn 원자 또는 이온을 제공한다. 아연과 모노카르복실산 사이의 상호작용은 조성물의 건조 특성 뿐만 아니라 그로부터 형성된 필름의 경도를 향상시킨다.

[0150] 아연 화합물의 대표적인 예는 아연 옥사이드, 아연 술피드, 아연 카보네이트, 아연 카보네이트 하이드록사이드, 염기성 아연 카보네이트, 리토폰, 사크톨리스(sachtolith), 하이드로징크사이트(hydrozincite), 아연 스파, 아연 비트롤, 화이트 비트롤, 아연 화이트, 및 아연의 배위 착물(예를 들어, 아연 피리티온)과 같은 무기 아연 화합물이 포함된다. 바람직하게는 아연 화합물은 무기 아연 화합물 중에서 선택되고, 더욱 바람직하게는 아연 옥사이드, 아연 카보네이트 하이드록사이드, 아연 술피드, 하이드로징크사이트(hydrozincite) 및 리토폰 중에서

선택된다. 코팅 조성물은 하나 이상의 아연 화합물을 함유할 수 있다.

- [0151] 아연 화합물은 바람직하게는 50 μm 미만, 더욱 바람직하게는 20 μm 미만, 더욱더 바람직하게는 5 μm 미만의 d50의 평균 입자 크기 분포를 갖는다. 아연 화합물은 바람직하게는 30 nm 초과, 더욱 바람직하게는 100 nm 초과, 더욱더 바람직하게는 300 nm 초과와 d50의 평균 입자 크기 분포를 갖는다. 바람직하게는 아연 화합물은 30 nm 내지 50 μm , 더욱 바람직하게는 300 nm 내지 20 μm , 및 더욱더 바람직하게는 300 nm 내지 5 μm 의 d50의 평균 입자 크기 분포를 갖는다. 입자 크기와 d50은 ISO 13320:2009에 기술된 레이저 회절 방법에 의해 측정된다.
- [0152] 아연 화합물은 바람직하게는 100 μm 미만, 더욱 바람직하게는 50 μm 미만, 및 더욱더 바람직하게는 10 μm 미만의 입자 크기를 가지며, 또한 바람직하게는, 메쉬 크기가 45 μm 일때, 0.05 wt% 미만의 체 잔류물(sieve residue)을 갖는다. 체 잔류물은 ISO 787-7:2009에 기술된 바와 같이 측정된다.
- [0153] 상업용 페인트 등급 아연 화합물의 대표적인 예는 EverZinc의 아연 옥사이드 레드 셀; 한일 화학 공업(주)의 아연 옥사이드 KS-1, 아연 옥사이드 KS-2; U.S. Zinc의 아연 옥사이드 등급 210, 아연 옥사이드 등급 AZO 66; Sachtleben Chemie GmbH의 Sachtolith L, Sachtolith HD 및 Sachtolith HD-S; Venator Materials PLC의 Lithopone 30 DS, Lithopone 30 L, Lithopone 60 L; Bruggemann Chemical의 Zinc Carbonate AC, Zinc Oxide Red Seal 및 Zinc Oxide White Seal; Lonza의 Zinc Omadine; 코오롱 생명 과학(주)의 CleanBio Zinc;이다.
- [0154] 파울링 방지 코팅 조성물에 종종 존재하며 반응성 아연을 제공하지 않는 아연 화합물의 예는, 지네브, 아연 포스페이트 및 아연 술페이트, 뿐만 아니라 이들의 수화물 형태를 포함한다.
- [0155] 바람직하게는 아연 화합물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 0.2 내지 20 wt%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 15 wt%, 및 더욱더 바람직하게는 1 내지 10 wt%의 양으로 본 발명의 조성물에 존재한다. 바람직하게는 본 발명의 조성물 중에서 아연 화합물 대 모노카르복실산의 몰비는 20:1 내지 1:4, 더 바람직하게는 15:1 내지 1:3, 및 더욱더 바람직하게는 10:1 내지 1:2, 예를 들어, 8:1 내지 1:1이다.
- [0156] 모노카르복실산의 아연 염
- [0157] 본 발명의 파울링 방지 조성물은 모노카르복실산의 아연 염을 포함할 수 있다. 앞에서 언급된 바와 같이, 아연과 모노카르복실산 사이의 상호작용은 조성물의 건조 특성뿐만 아니라 그로부터 형성된 필름의 경도를 향상시킨다.
- [0158] 이러한 조성물에 있어서 아연 염은 바람직하게는 5 내지 50개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 10 내지 40개의 탄소 원자 및 더욱더 바람직하게는 12 내지 25개의 탄소 원자를 포함하는 모노카르복실산으로부터 형성된다.
- [0159] 더욱 바람직하게는 아연 염은 수지 산, 수지 산의 유도체, C_{6-20} 사이클릭 모노카르복실산, C_{5-24} 비고리형 지방족 모노카르복실산, C_{7-20} 방향족 모노카르복실산 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 모노카르복실산으로부터 형성된다.
- [0160] 수지 산의 대표적인 예는 아비에트산, 네오아비에트산, 테하이드로아비에트산, 팔루스트르산, 레보피마르산, 피마르산, 이소피마르산, 산다라코피마르산, 코뮌산 및 메르쿠스산, 세코테하이드로아비에트산을 포함한다. 이해될 수 있는 바와 같이, 수지 산은 천연 공급원으로부터 유도되고, 따라서, 이들은 전형적으로 산의 혼합물로 존재한다. 수지 산은 로진 산이라고도한다. 수지 산의 공급원의 대표적인 예는 검 로진(gum rosin), 목재 로진(wood rosin) 및 톨 오일 로진(tall oil rosin)이다. 콜로포니 및 콜로포니움이라고도 하는 검 로진이 특히 바람직하다. 바람직한 로진은 85% 초과와 수지 산 및 더욱더 바람직하게는 90% 초과와 수지 산을 포함하는 것이다.
- [0161] 상업용 등급의 로진은 종종 ASTM D509에 지정된 바와 같은 색상 스케일 XC(가장 밝은), XB, XA, X, WW, WG, N, M, K, I, H, G, F, E, D(가장 어둡게)의 식별 문자에 의해 색상에 따라 분류된다. 본 발명의 조성물에 대한 바람직한 색상 등급은 X, WW, WG, N, M, K, I, 및 더욱더 바람직하게는 WW이다. 상용 등급의 로진은 통상적으로 ASTM D465에 명시된 바와 같이 155 내지 180 mg KOH/g의 산가를 갖는다. 본 발명의 조성물에 대해 바람직한 로진은 155 내지 180 mg KOH/g, 더욱 바람직하게는 160 내지 175 mg KOH/g, 더욱더 바람직하게는 160 내지 170 mg KOH/g의 산가를 갖는다. 상용 등급의 로진은 통상적으로 ASTM E28에 명시된 바와 같이 70 °C 내지 80 °C의 연화점(Ring & Ball)을 갖는다. 본 발명의 조성물에 대해 바람직한 로진은 70 °C 내지 80 °C, 더욱 바람직하게는 75 °C 내지 80 °C의 연화점을 갖는다.
- [0162] 수지 산 유도체의 대표적인 예는 부분 수소화 로진, 완전 수소화 로진, 불균화 로진(disproportionated rosin),

디히드로아비에트산, 디하이드로피마르산 및 테트라하이드로아비에트산을 포함한다

- [0163] C₆₋₂₀ 사이클릭 모노카르복실산의 대표적인 예에는 나프텐산, 1,4-디메틸-5-(3-메틸-2-부테닐)-3-시클로헥센-1-일-카르복실산, 1,3-디메틸-2-(3-메틸-2-부테닐)-3-시클로헥센-1-일-카르복실산, 1,2,3-트리메틸-5-(1-메틸-2-프로페닐)-3-시클로헥센-1-일-카르복실산, 1,4,5-트리메틸-2-(2-메틸-2-프로페닐)-3-시클로헥센-1-일-카르복실산, 1,4,5-트리메틸-2-(2-메틸-1-프로페닐)-3-사이클로헥센-1-일-카르복실산, 1,5,6-트리메틸-3-(2-메틸-1-프로페닐)-4-사이클로헥센-1-일-카르복실산, 1-메틸-4-(4-메틸-3-펜테닐)-4-사이클로헥센-1-일-카르복실산, 1-메틸-3-(4-메틸-3-펜테닐)-3-시클로헥센-1-일-카르복실산, 2-메톡시카르보닐-3-(2-메틸-1-프로페닐)-5,6-디메틸-4-시클로헥센-1-일-카르복실산, 1-*i*-프로필-4-메틸-비사이클로[2,2,2]2-옥텐-5-일-카르복실산, 1-*i*-프로필-4-메틸-비사이클로[2,2,2]2-옥텐-6-일-카르복실산, 6-*i*-프로필-3-메틸-비사이클로[2,2,2]2-옥텐-8-일-카르복실산 및 6-*i*-프로필-3-메틸-비사이클로[2,2,2] 2-옥텐-7-일-카르복실산을 포함한다.
- [0164] C₅₋₂₄ 비고리형 지방족 모노카르복실산의 대표적인 예는 VersaticTM 산, 네오 데칸산, 2,2,3,5-테트라메틸헥산산, 2,4-디메틸-2-이소프로필펜탄산, 2,5-디메틸-2-에틸헥산산, 2,2-디메틸옥탄산, 2,2-디에틸헥산산, 피발산, 2,2-디메틸프로피온산, 트리메틸아세트산, 네오 펜탄산, 2-에틸헥산산, 이소노난산, 3,5,5-트리메틸헥산산, 이소팔미트산, 이소스테아르산, 16-메틸헵타데칸산, 12,15-디메틸헥사데칸산을 포함한다. 비고리형 지방족 모노카르복실산은 바람직하게는 액체, 비고리형 C₁₀₋₂₄ 모노카르복실산 또는 액체, 분지형 C₁₀₋₂₄ 모노카르복실산 중에서 선택된다. 이해될 수 있는 바와 같이, 많은 비고리형 C₁₀₋₂₄ 모노카르복실산은 천연 공급원으로부터 유래될 수 있으며, 이 경우 단리된 형태로 이들은 전형적으로 분지화 정도가 다른 상이한 사슬 길이의 산 혼합물로서 존재한다.
- [0165] 모노카르복실산의 적합한 아연 염은 상업적으로 구입할 수 있다.
- [0166] 바람직하게는 아연 염은 검 로진, 검 로진의 유도체, 비고리형 C₁₀₋₂₄ 모노카르복실산, C₆₋₂₀ 사이클릭 모노카르복실산 또는 이들의 혼합물 중에서 선택된 모노카르복실산으로부터 형성된다. 더욱 바람직하게는 아연 염은 검 로진 및 검 로진의 유도체 중에서 선택된 모노카르복실산으로부터 형성된다.
- [0167] 바람직하게는 모노카르복실산의 아연 염은 본 발명의 조성물에, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 1 내지 30 wt%, 더욱 바람직하게는 2 내지 20 wt%, 더욱더 바람직하게는 3 내지 15 wt%의 양으로 존재한다. 본 발명의 조성물 중의 아연 양이온 대 모노카르복실산의 몰비는 바람직하게는 20:1 내지 1:4, 더욱 바람직하게는 15:1 내지 1:3, 및 더욱더 바람직하게는 10:1 내지 1:2, 예를 들어, 8:1 내지 1:1이다.
- [0168] 파울링 방지제
- [0169] 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물은 바람직하게는 파울링 방지제를 포함한다. 파울링 방지제, 생물학적 활성 화합물, 방오제, 살생물제, 독극물(toxicant)이라는 용어는 업계에서 표면 상의 해양 오염을 방지하는 작용을 하는 것으로 알려진 화합물을 설명하는 데 사용된다. 본 발명의 조성물 중에 존재하는 파울링 방지제는 바람직하게는 해양 파울링 방지제이다. 파울링 방지제는 무기, 유기금속성 또는 유기일 수 있다. 적합한 파울링 방지제는 상업적으로 입수 가능하다.
- [0170] 무기 파울링 방지제의 예로는 구리 및 구리 화합물, 예를 들어, 산화 제1 구리, 산화 제2 구리, 구리 술파이드, 구리 티오시아네이트, 구리 분말 및 구리 플레이크가 포함된다.
- [0171] 상업용 페인트 등급의 산화 제1 구리 재료는 통상적으로 0.1 내지 70 μm 의 입자 직경 분포 및 1 내지 25 μm 의 평균 입자 크기(d50)를 갖는다. 산화 제1 구리 재료는 안정화제를 함유할 수 있다(예를 들어, 보관 및 운송 중에 표면 산화 및 케이킹(caking)을 방지하기 위해). 시판되는 산화 제1 구리의 대표적인 예는, Nordox AS의 Nordox Cuprous Oxide Red Paint Grade, Nordox XLT, Furukawa Chemicals Co., Ltd.의 Cuprous oxide; American Chemet Corporation의 Red Copp 97N, Purple Copp, Lolo Tint 97N, Chemet CDC, Chemet LD; Spiess-Urania의 Cuprous Oxide Red; Taixing Smelting Plant Co., Ltd.의 Cuprous oxide Roast, Cuprous oxide Electrolytic;를 포함한다.
- [0172] 유기금속성 파울링 방지제의 예는 아연 피리티온, 구리 피리티온, 아연 비스(디메틸디티오카바메이트) [지람] 및 아연 에틸렌비스(디티오카바메이트) [지네 브]를 포함한다.
- [0173] 유기 파울링 방지제의 예로는 2-(tert-부틸아미노)-4-(사이클로프로필아미노)-6-(메틸티오)-1,3,5-트리아진 [시

부트린], 4,5-디클로로-2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온 [DCOIT], 2-(티오시아네이트메틸티오)-1,3-벤조티아졸 [벤티아졸], 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아 [디우론], N-디클로로플루오로메틸티오-N', N'-디메틸-N-페닐술파미드 [디클로플루아니드], N-디클로로플루오로메틸티오-N',N'-디메틸-N-p-톨릴술파미드 [톨릴플루아니드], N-(2,4,6-트리클로로페닐)말레이미드피리딘 트리페닐보란 [TPBP], 3-아이오도-2-프로피닐 N-부틸카바메이트 [IPBC], 2,4,5,6-테트라클로로이소프탈로니트릴 [클로로탈로닐], p-((디아이오도메틸)숯닐) 톨루엔, 4-브로모-2-(4-클로로페닐)-5-(트리플루오로메틸)-1H-피롤-3-카르보니트릴 [트랄로피릴] 및 4-[1-(2,3-디메틸페닐)에틸]-1H-이미다졸 [메데토미딘]을 포함한다.

[0174] 파울링 방지제의 다른 예로는 테트라알킬포스포늄 할로게나이드, 구아니딘 유도체, 예를 들어, 도데실구아니딘 모노하이드로클로라이드; 아버렉틴 및 이의 유도체, 예를 들어, 이버렉틴을 포함하는 매크로사이클릭 락톤; 스피노신 및 이의 유도체, 예를 들어, 스피노사드; 캅사이신 및 이의 유도체, 예를 들어, 페닐캅사이신; 및 효소, 예를 들어, 산화 효소, 단백질 분해, 헤미셀룰로오스 분해, 셀룰로오스 분해, 지방 분해 및 녹말 분해 활성 효소를 포함한다.

[0175] 바람직한 파울링 방지제는 산화 제1 구리, 구리 티오시아네이트, 구리 피리티온, 아연 피리티온, 아연 에틸렌비스(디티오카바메이트) [지네브], 2-(tert-부틸아미노)-4-(사이클로프로필아미노)-6-(메틸티오)-1,3,5-트리아진 [시부트린], 4,5-디클로로-2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온 [DCOIT], N-디클로로플루오로메틸티오-N',N'-디메틸-N-페닐술파미드 [디클로플루아니드], N-디클로로플루오로 메틸티오-N',N'-디메틸-N-p-톨릴술파미드 [톨릴플루아니드], 4-브로모-2-(4-클로로페닐)-5-(트리플루오로메틸)-1H-피롤-3-카르보니트릴 [트랄로피릴], 4-[1-(2,3-디메틸페닐)에틸]-1H-이미다졸 [메데토미딘] 및 페닐캅사이신이다.

[0176] 특히 바람직한 파울링 방지제는 산화 제1 구리, 구리 티오시아네이트, 아연 피리티온, 구리 피리티온, 아연 에틸렌비스(디티오카바메이트) [지네브], 4,5-디클로로-2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온 [DCOIT], 4-브로모-2-(4-클로로페닐)-5-(트리플루오로메틸)-1H-피롤-3-카르보니트릴 [트랄로피릴] 및 4-[1-(2,3-디메틸페닐)에틸]-1H-이미다졸 [메데토미딘]이다.

[0177] 파울링 방지제는 다른 파울링 방지제가 다른 해양 오염 유기체에 대해 작용할 때 단독으로 또는 혼합물로 사용될 수 있다. 파울링 방지제의 혼합물이 통상적으로 바람직하다. 파울링 방지제의 하나의 바람직한 혼합물은 해양 무척추 동물, 예를 들어, 따개비(barnacles), 서관충(tubeworms), 이끼벌레(bryozoans) 및 히드로충(hydroids); 및 식물, 예를 들어, 조류(해조류 및 규조류); 및 박테리아;에 대해 활성이다.

[0178] 본 발명의 일부 바람직한 코팅 조성물은 본질적으로 무기 구리 파울링 방지제를 함유하지 않는다. 이러한 조성물은 바람직하게는 트랄로피릴과, 아연 피리티온, 구리 피리티온, 지네브, 4,5-디클로로-2-옥틸-4-이소티아졸린-3-온 및 메데토미딘 중에서 선택된 하나 이상의 작용제의 조합을 포함한다.

[0179] 다른 바람직한 코팅 조성물은 산화 제1 구리 및/또는 구리 티오시아네이트; 및 구리 피리티온, 지네브, 4,5-디클로로-2-옥틸-4-이소티아졸린-3-온 및 메데토미딘 중에서 선택된 하나 이상의 작용제를 포함한다.

[0180] 파울링 방지제의 조합된 양은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여(즉, 2K 팩으로 제공되는 경우 조성물 둘다를 기준으로 하여), 전체 코팅 조성물의 최대 60 wt%, 예를 들어, 0.1 내지 50 wt%, 예를 들어, 0.2 내지 45 wt%를 형성할 수 있다. 무기 구리 화합물이 존재하는 경우, 적합한 양의 파울링 방지제는 코팅 조성물 중에 5 내지 60 wt% 일 수 있다. 무기 구리 화합물을 피하는 경우 0.1 내지 25 wt%, 예를 들어, 0.2 내지 10 wt%와 같이 더 적은 양이 사용될 수 있다. 이해될 수 있는 바와 같이, 파울링 방지제의 양은 최종 용도 및 사용되는 파울링 방지제에 따라 달라질 것이다. 이러한 파울링 방지제의 사용은 파울링 방지 코팅에 알려져 있으며 이들의 사용은 통상의 기술자에게 친숙할 것이다. 파울링 방지제는 캡슐화되거나 불활성 캐리어에 흡착되거나 제어된 방출을 위해 다른 재료들에 결합될 수 있다. 이들 백분율은 사용된 임의의 캐리어가 아니고 존재하는 활성 파울링 방지제의 양을 나타내는 것이다.

[0181] 안료 및/또는 증량제

[0182] 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 증량제 및/또는 안료를 포함한다.

[0183] 본 명세서에서 증량제라는 용어는 증량제 뿐만 아니라 충전제를 포함하는 데 사용된다. 이들 화합물은 조성물의 부피(bulk)를 증가시킨다. 증량제 및 충전제의 예는 백운석, 플라스틱라이트, 방해석, 석영, 중정석(baryte), 마그네사이트, 아라고나이트, 실리카, 규회석, 활석, 녹니석(chlorite), 운모, 카올린, 펄라이트, 및 장식과 같은 광물; 칼슘 카보네이트, 마그네슘 카보네이트, 황산 바륨, 칼슘 실리케이트, 아연 포스페이트 및 실리카(콜로이드 실리카, 흙 실리카, 등을 포함하여)와 같은 합성 무기 화합물; 코팅되지 않거나 또는 코팅된 중공 및

중실 유리 비드와 같은 폴리머성 및 무기 미소구(microspheres), 코팅되지 않거나 또는 코팅된 중공 및 중실 세라믹 비드, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(메틸 메타크릴레이트-코-에틸렌 글라이콜 디메타크릴레이트), 폴리(스티렌-코-에틸렌 글라이콜 디메타크릴레이트), 폴리(스티렌-코-디비닐벤젠), 폴리스티렌, 폴리(비닐클로라이드)와 같은 폴리머성 재료의 중공, 다공성 및 콤팩트 비드;이다.

[0184] 안료는 무기 안료, 유기 안료 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 무기 안료가 바람직하다. 이들 화합물은 조성물에 색상 및 은폐력(hiding power)을 부여한다. 무기 안료의 예는 티타늄 디옥사이드, 적색 철 옥사이드, 황색 철 옥사이드, 흑색 철 옥사이드, 아연 옥사이드, 아연 술피드, 리토폰 및 흑연을 포함한다. 유기 안료의 예는 카본 블랙, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 나프톨 레드, 디케토피롤로피롤 레드를 포함한다. 안료는 선택적으로(optionally) 표면 처리되어 페인트 조성물에 더 쉽게 분산될 수 있다.

[0185] 바람직한 무기 안료는 티타늄 디옥사이드 및 철 옥사이드를 포함한다.

[0186] 바람직하게는 본 발명의 조성물 중에 존재하는 증량제, 충전제 및/또는 안료의 총량은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 0 내지 40 wt%, 더욱 바람직하게는 2 내지 35 wt%, 및 더욱더 바람직하게는 5 내지 30 wt%이다. 통상의 기술자가 인식할 수 있는 바와 같이, 증량제 및 안료 함량은 입자 크기 분포, 입자 모양, 표면 모폴로지, 입자 표면-수지 친화성, 존재하는 다른 성분 및 코팅 조성물의 최종 용도에 따라 달라질 것이다.

[0187] 코바인더(Cobinder)

[0188] 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머에 더하여, 파울링 방지 코팅 조성물의 성질을 조정하기 위해 추가의 바인더가 선택적으로(optionally) 사용될 수 있다.

[0189] 사용될 수 있는 다른 폴리머성 바인더의 예는 다음과 같다:

[0190] 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 및 이소부틸 메타크릴레이트의 호모폴리머 및 코폴리머와 같은 아크릴계 수지;

[0191] 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 알콕시알킬 (메트)아크릴레이트 또는 알킬아미노알킬 (메트)아크릴레이트의 모노머 단위를 함유하는 (메트)아크릴레이트 코폴리머와 같은 친수성 폴리머; 및 (메트)아크릴아미드의 호모폴리머 및 코폴리머, 및 1-비닐-2-피롤리딘은 및 1-비닐카프로락탐의 호모폴리머 및 코폴리머;

[0192] 폴리에틸렌 옥사이드 및 폴리프로필렌 옥사이드;

[0193] 비닐 에테르 호모폴리머 및 코폴리머, 예를 들어, 폴리(메틸 비닐 에테르), 폴리(에틸 비닐 에테르), 폴리(이소부틸 비닐 에테르), 폴리(n-부틸 아크릴레이트-코-이소부틸 비닐 에테르), 폴리(비닐 클로라이드-코-이소부틸 비닐 에테르);

[0194] 위에 명시된 임의의 폴리머 기로부터의 폴리머성 가소제. 폴리머성 가소제라는 용어는 유리전이온도(Tg)가 25 °C 미만인 폴리머를 의미한다.

[0195] 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물 중에 존재할 수 있는 다른 바인더의 추가 예는 다음을 포함한다:

[0196] 실릴 에스테르 (메트)아크릴레이트 코폴리머, 예를 들면, 트리아소프로필실릴 (메트)아크릴레이트를 포함하는 코폴리머;

[0197] 금속 (메트)아크릴레이트 코폴리머, 예를 들면, 아연 (메트)아크릴레이트, 아연 하이드록사이드 (메트)아크릴레이트, 아연 네오데카노에이트 (메트)아크릴레이트 또는 아연 올레에이트 (메트)아크릴레이트를 포함하는 코폴리머;

[0198] 포화 지방족 폴리에스테르, 예를 들면, 폴리(락트산), 폴리(글리콜산), 폴리(2-하이드록시부티르산), 폴리(3-하이드록시부티르산), 폴리(4-하이드록시발레르 산), 폴리카프로락톤 및 전술된 단위들 중에서 선택된 2개 이상의 단위들을 함유하는 지방족 폴리에스테르 코폴리머;

[0199] WO 2009/100908에 기술된 폴리옥살레이트;

[0200] 알키드 수지 및 개질된 알키드 수지;

[0201] 검 로진 및 수소화된 검 로진의 에스테르, 예를 들어, 로진의 메틸 에스테르, 로진의 글리세롤 에스테르 및 로진의 펜타에리트리톨 에스테르;

[0202] 검 로진 및 수소화 검 로진의 금속 수지산염, 예를 들어, 알칼리토금속 수지 산 염, 예를 들어, 수지산 마그네

습, 수지산 칼슘, 및 전이금속 수지산 염(예를 들어, 수지산 아연, 수지산 구리); 및

[0203] 탄화수소 수지, 예를 들어, C5 지방족 모노머, C9 방향족 모노머, 인텐 쿠마 론 모노머, 또는 테르펜 또는 이들의 혼합물 중에서 선택된 적어도 하나의 모노머의 중합으로부터 형성된 탄화수소 수지.

[0204] 특히 적합한 추가 바인더는 아크릴계 수지, 검 로진의 에스테르 및 폴리머성 가소제이다.

[0205] 바람직하게는 코바인더는, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 0 내지 15 wt%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 10 wt%, 및 더욱더 바람직하게는 1 내지 7 wt%의 양으로 본 발명의 조성물 중에 존재한다.

[0206] 용매

[0207] 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물은 바람직하게는 용매를 포함한다. 용매는 바람직하게는 휘발성이다. 바람직하게는 용매는 유기물이다. 상기 파울링 방지 코팅 조성물의 성분은 대안적으로 코팅 조성물 또는 수성 분산액 중에 필름형성 성분(즉, 폴리머)을 위한 유기 비용매 중에 분산될 수 있다. 본 발명의 조성물 중에 사용하기에 적합한 용매는 상업적으로 입수 가능하다.

[0208] 적합한 유기용매 및 희석제의 예는 크실렌, 톨루엔, 메시틸렌과 같은 방향족 탄화수소; 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 아밀 케톤, 메틸 이소아밀 케톤, 디이소부틸 케톤, 사이클로 펜타논, 사이클로헥사논과 같은 케톤; 부틸아세테이트, tert-부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 이소아밀 아세테이트, 프로필 프로피오네이트, n-부틸 프로피오네이트, 이소부틸 이소부티레이트와 같은 에스테르; 에틸렌 글라이콜 메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글라이콜 메틸 에테르 아세테이트, 에틸 3-에톡시 프로피오네이트와 같은 에테르 에스테르; 에틸렌 글라이콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글라이콜 디메틸 에테르, 디부틸 에테르, 디옥산, 테트라하이드로퓨란과 같은 에테르; 부톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올과 같은 에테르 알코올; n-부탄올, 이소부탄올, 메틸 이소부틸 카르비놀, 벤질알코올과 같은 알코올; 백유(white spirit) 및 리모넨과 같은 탄화수소; 및 선택적으로 (optionally) 둘 이상의 용매 및 희석제의 혼합물;이다.

[0209] 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물 중에 존재하는 용매의 총량은 VOC 함량을 최소화하는 한 가능한 한 낮은 것이 바람직하다. 바람직하게는 본 발명의 조성물 중에 존재하는 총 용매는, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 0 내지 40 wt%, 더욱 바람직하게는 10 내지 35 wt%, 및 더욱더 바람직하게는 15 내지 30 wt%이다. 통상의 기술자가 인식할 수 있는 바와 같이, 일부 원료 재료는 용매를 포함하고, 상기 명시된 바와 같이 총 용매 함량에 기여하며, 따라서 첨가된 용매 함량이 존재하는 다른 성분에서 따라 달라질 것이다.

[0210] 탈수제 및 안정화제

[0211] 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물은 선택적으로(optionally) 탈수제(또한, 물 스캐빈저 또는 건조제로도 지칭됨)를 포함한다. 바람직하게는 탈수제는 그것이 존재하는 조성물로부터 물을 제거하는 화합물이다. 탈수제는, 안료 및 용매와 같은 원료 재료로부터 유입될 수분, 또는 파울링 방지 코팅 조성물 중의 카르복실산 화합물과 금속 산화물, 금속 하이드록사이드 또는 금속 카보네이트 화합물 사이의 반응에 의해 형성된 물을 제거함으로써, 파울링 방지 코팅 조성물의 저장 안정성을 향상시킨다. 파울링 방지 코팅 조성물 중에 사용될 수 있는 탈수제는 유기 및 무기 화합물을 포함한다.

[0212] 탈수제는 물을 흡수하거나 결정수로서 물을 결합시키는 흡습성 재료일 수 있다. 이들은 종종 건조제(desiccant)라고 한다. 이들 화합물의 예는 칼슘 술페이트 헤미하이드레이트, 무수 칼슘 술페이트, 무수 마그네슘 술페이트, 무수 소듐 술페이트, 무수 아연 술페이트, 분자체 및 제올라이트를 포함한다.

[0213] 탈수제는 또한, 물과 화학적으로 반응하는 화합물일 수 있다. 물과 반응하는 탈수제의 예로는 오르토에스테르, 예를 들어, 트리메틸 오르토포르메이트, 트리에틸 오르토포르메이트, 트리프로필 오르토포르메이트, 트리아이소프로필 오르토포르메이트, 트리부틸 오르토포르메이트, 트리메틸 오르토포아세테이트, 트리에틸 오르토포아세테이트, 트리부틸 오르토포아세테이트 및 트리에틸 오르토포프로피오네이트; 케탈; 아세탈; 에놀에테르; 오르토포보레이트, 예를 들면, 트리메틸 보레이트, 트리에틸 보레이트, 트리프로필 보레이트, 트리아이소프로필 보레이트, 트리부틸 보레이트 및 트리-tert-부틸 보레이트; 옥사졸리딘, 예를 들면, 3-에틸-2-메틸-2-(3-메틸부틸)-1,3-옥사졸리딘 및 3-부틸-2-(1-에틸헨틸)-1,3-옥사졸리딘; 단작용성(monofunctional) 이소시아네이트, 예를 들면, p-톨루엔술포닐 이소시아네이트 및 유기 실란, 예를 들면, 트리메톡시메틸실란, 트리에톡시메틸실란, 페닐트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 테트라에톡시실란 및 에틸 폴리실리케이트;를 포함한다.

[0214] 안정화제는 바람직하게는 파울링 방지 코팅 조성물의 저장 안정성에 기여하는 산 스캐빈저(acid scavengers)이다. 안정화제의 예는 카르보디이미드 화합물, 예를 들어, 비스(2,6-다이소프로필페닐)카르보디이미드 및 비스

(2-메틸페닐)카르보디이미드 및 특허 출원 WO 2014/064049에 기술된 바와 같은 다른 것들; 아민 화합물, 예를 들면, 트리헥실 아민, 트리헵틸아민, 트리스(2-에틸헥실)아민, 트라이소옥틸아민, 트리벤질아민 및 1-메틸이미다졸;을 포함한다.

[0215] 바람직하게는 탈수제 및 안정화제는, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 각각 0 내지 5 wt%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2.5 wt% 및 더욱더 바람직하게는 1.0 내지 2.0 wt%의 양으로 본 발명의 조성물 중에 존재한다.

[0216] 첨가제

[0217] 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 다른 성분을 포함한다. 파울링 방지 코팅 조성물에 첨가될 수 있는 다른 성분의 예는 강화제, 레올로지 개질제, 분산제, 습윤제(wetting agents) 및 가소제이다.

[0218] 강화제의 예로는 플레이크와 섬유가 있다. 섬유는 예를 들어, WO 00/77102에 기술된 바와 같이 천연 및 합성 무기 및 유기 섬유를 포함한다. 대표적인 예는 미네랄 섬유, 예를 들면, 미네랄-유리 섬유, 규회석 섬유, 몬트모릴로나이트 섬유, 토버모라이트 섬유, 아타폴사이트 섬유, 하소된 보크사이트 섬유, 화산암 섬유, 보크사이트 섬유, 암면 섬유 및 미네랄 울로부터 가공된 미네랄 섬유를 포함한다.

[0219] 바람직하게는, 섬유는 25 내지 2,000 μm 의 평균 길이 및 1 내지 50 μm 의 평균 두께를 가지며 평균 길이와 평균 두께 사이의 비율이 적어도 5이다. 바람직하게는 강화제는, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 0 내지 20 wt%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 15 wt%, 및 더욱더 바람직하게는 1 내지 10 wt%의 양으로 본 발명의 조성물 중에 존재한다.

[0220] 본 발명의 조성물 중에 선택적으로(optionally) 존재하는 레올로지 개질제의 부류의 예는 요변제(thixotropic agents), 증점제 및 침강 방지제를 포함한다. 레올로지 개질제의 대표적인 예는 실리카, 예를 들어, 흙드 실리카, 유기-개질 점토, 아미드 왁스, 폴리아미드 왁스, 아미드 유도체, 폴리에틸렌 왁스, 산화 폴리에틸렌 왁스, 수소화 피마자유 왁스, 에틸 셀룰로오스, 알루미늄 스테아레이트 및 이들의 혼합물이다. 활성화가 필요한 요변제, 증점제 및 침강 방지제는 있는 그대로 코팅 조성물에 첨가되고, 페인트 생산 공정 중에 활성화될 수 있거나, 또는 예를 들어, 용매 페이스트와 같이 사전-활성화된 형태로 코팅 조성물에 첨가될 수 있다.

[0221] 바람직하게는 요변제, 증점제 및 침강 방지제는 각각, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 본 발명의 조성물 중에 0 내지 5.0 wt%, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 3.0 wt%, 및 더욱더 바람직하게는 0.5 내지 2.0 wt%의 양으로 존재한다.

[0222] 가소제의 예로는 염소처리된 파라핀, 실리콘 오일(미반응성 폴리디메틸실록산), 프탈레이트, 포스페이트 에스테르, 술폰아미드, 아디페이트 및 에폭시화 식물성 오일이 있다. 바람직하게는 가소제는, 최종 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 0 내지 10 wt%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 7 wt%, 및 더욱더 바람직하게는 1 내지 5 wt%의 양으로 본 발명의 조성물 중에 존재한다.

[0223] 조성물 및 페인트

[0224] 본 발명의 일부 바람직한 파울링 방지 코팅 조성물은 다음을 포함한다:

[0225] (i) 2 내지 60 wt%, 및 더욱 바람직하게는 5 내지 40 wt%의 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머;

[0226] (ii) 1 내지 30 wt%, 및 더욱 바람직하게는 2 내지 20 wt%의 모노카르복실산의 아연 염.

[0227] 본 발명의 더 바람직한 파울링 방지 코팅 조성물은 다음을 포함한다:

[0228] (i) 2 내지 60 wt%, 및 더욱 바람직하게는 5 내지 40 wt%의 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머;

[0229] (ii) 1 내지 30 wt%, 및 더욱 바람직하게는 2 내지 20 wt%의 모노카르복실산의 아연 염.

[0230] (iii) 0.1 내지 50 wt%, 및 더욱 바람직하게는 0.2 내지 45 wt%의 파울링 방지제;

[0231] (iv) 0 내지 40 wt%, 및 더욱 바람직하게는 2 내지 35 wt%의 안료 및/또는 증량제;

[0232] (v) 0 내지 15 wt%, 및 더욱 바람직하게는 0.5 내지 10 wt%의 코바인더;

[0233] (vi) 0 내지 35 wt%, 및 더욱 바람직하게는 1 내지 30 wt%의 용매;

[0234] (vii) 0 내지 5 wt%, 및 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2.5 wt%의 안정화제;

- [0235] (viii) 0 내지 5 wt%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2.5 wt%의 탈수제; 및
- [0236] (ix) 0 내지 5 wt%, 및 더욱 바람직하게는 0.2 내지 3 wt%의 레올로지 개질제.
- [0237] 본 발명의 다른 바람직한 파울링 방지 코팅 조성물은 다음을 포함한다:
- [0238] (i) 2 내지 60 wt%, 및 더욱 바람직하게는 5 내지 40 wt%의 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머;
- [0239] (ii) 1 내지 30 wt%, 및 더욱 바람직하게는 2 내지 20 wt%의 모노카르복실산 화합물; 및
- [0240] (iii) 0.2 내지 20 wt%, 및 더욱 바람직하게는 0.5 내지 15 wt%의 아연 화합물.
- [0241] 본 발명의 더 바람직한 파울링 방지 코팅 조성물은 다음을 포함한다:
- [0242] (i) 2 내지 60 wt%, 및 더욱 바람직하게는 5 내지 40 wt%의 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머;
- [0243] (ii) 1 내지 30 wt%, 및 더욱 바람직하게는 2 내지 20 wt%의 모노카르복실산 화합물; 및
- [0244] (iii) 0.2 내지 20 wt%, 및 더욱 바람직하게는 0.5 내지 15 wt%의 아연 화합물.
- [0245] (iv) 0.1 내지 50 wt%, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 45 wt%의 파울링 방지제;
- [0246] (v) 0 내지 40 wt%, 및 더욱 바람직하게는 2 내지 35 wt%의 안료 및/또는 증량제;
- [0247] (vi) 0 내지 15 wt%, 및 더욱 바람직하게는 0.5 내지 10 wt%의 코바인더;
- [0248] (vii) 0 내지 35 wt%, 및 더욱 바람직하게는 1 내지 30 wt%의 용매; 및
- [0249] (viii) 0 내지 5 wt%, 및 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2.5 wt%의 안정화제;
- [0250] (ix) 0 내지 5 wt%, 및 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2.5 wt%의 탈수제; 및
- [0251] (x) 0 내지 5 wt%, 및 더욱 바람직하게는 0.2 내지 3 wt% 레올로지 개질제.
- [0252] 본 발명은 또한, 상기 기술된 바와 같은 조성물의 제조 방법으로서 상기 조성물 중에 존재하는 성분들이 혼합되는 제조 방법에 관한 것이다. 임의의 종래 생산 방법이 사용될 수 있다.
- [0253] 본 명세서에 기술된 바와 같은 조성물은 예를 들어, 스프레이 페인팅과 같은 사용에 적합한 농도로 제조될 수 있다. 이 경우, 조성물은 페인트 그 자체이다. 대안적으로 조성물은 페인트 제조를 위한 농축물일 수 있다. 이 경우, 추가 용매가 본 명세서에 기술된 조성물에 첨가되어 페인트를 형성한다. 바람직한 용매는 조성물과 관련하여 앞에서 기술된 바와 같다.
- [0254] 혼합 후, 및 선택적으로(optionally) 용매 첨가 후, 파울링 방지 코팅 조성물 또는 페인트는 바람직하게는 용기 내에 충전된다. 적합한 용기에는 캔, 드럼 및 탱크가 포함된다.
- [0255] 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물은 1 팩 또는 멀티 팩, 예를 들어, 2 팩으로 공급될 수 있다. 바람직하게는 조성물은 2 팩으로 공급된다.
- [0256] 1 팩으로 공급되는 경우, 조성물은 바람직하게는 즉시 혼합되거나 즉시 사용 가능한 형태로 공급된다. 선택적으로(optionally) 1 팩 제품은 도포 전에 용매로 희석될 수 있다. 이 조성물은 바람직하게는 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머 및 모노카르복실산의 아연 염을 포함한다.
- [0257] 2 팩으로 공급되는 경우, 제1 용기는 바람직하게는 앞서 정의된 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머 및 선택적으로(optionally) 안정화제를 함유하고, 제2 용기는 바람직하게는 모노카르복실산 및 아연 화합물을 함유한다. 모노카르복실산과 아연 화합물은 인시투적으로 반응하여 모노카르복실산의 아연 염을 생성한다. 2 팩으로 공급되는 경우, 제1 및 제2 용기의 내용물은 바람직하게는 조성물의 사용 직전에 혼합된다. 바람직하게는 모노카르복실산의 아연 염으로의 전환은 혼합 전에 제2 용기 내에서 완료된다. 선택적으로(optionally) 추가 용매가 조성물에 첨가되어 페인트를 형성한다. 바람직한 용매는 조성물과 관련하여 앞에서 기술된 바와 같다.
- [0258] 따라서, 본 발명은 또한, 앞에서 기술된 바와 같은 페인트 제조용 키트에 관한 것이다. 페인트 제조용 제1 키트는, 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머 및 선택적으로(optionally) 안정화제를 함유하는 제1 용기; 모노카르복실산의 아연 염 및 선택적으로(optionally) 탈수제를 함유하는 제2 용기; 및 선택적으로(optionally) 상기 제1 및 제2 용기의 내용물들을 혼합하기 위한 지침서;를 포함한다. 페인트 제조를 위한 추가 키트는 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머 및 선택적으로(optionally) 안정화제를 함유하는 제1 용기; 모노카르복실산 및 아연 화합

물을 함유하는 제2 용기; 및 선택적으로(optionally) 상기 제1 및 제2 용기의 내용물을 혼합하기 위한 지침서;를 포함한다. 두 키트 모두에서, 바람직하게는 제1 용기는 또한 안료 및/또는 증량제를 함유한다. 두 키트 모두에서 안료 및/또는 증량제, 파울링 방지제, 코바인더, 용매 및 첨가제(들)은 선택적으로(optionally) 제1 용기, 제2 용기 또는 두 용기 모두에 존재한다. 바람직한 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머, 모노카르복실산, 아연 화합물, 안정화제, 파울링 방지제, 안료 및/또는 증량제, 코바인더, 용매 및 첨가제(들)는 전체 파울링 방지 코팅 조성물과 관련하여 전술된 바와 같다. 바람직한 키트는 제1 및 제2 용기의 내용물을 혼합하기 위한 설명서를 추가적으로 포함한다.

[0259] 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물 및 페인트는 바람직하게는 40 내지 80 vol%, 더욱 바람직하게는 45 내지 70 vol%, 및 더욱더 바람직하게는 50 내지 65 vol%의 고형분 함량을 갖는다.

[0260] 바람직하게는 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물 및 페인트는 50 내지 1500 cP, 더욱 바람직하게는 100 내지 1000 cP, 및 더욱더 바람직하게는 150 내지 800 cP의 점도를 갖는다. 바람직하게는 점도는 실시예에 기술된 바와 같이 콘 및 플레이트 점도계(ISO 2884-1:1999)를 사용하여 측정된다.

[0261] 바람직하게는 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물 및 페인트는 50 내지 500 g/L, 바람직하게는 100 내지 420 g/L, 예를 들어, 150 내지 380 g/L의 휘발성 유기 화합물(VOC) 함량을 갖는다. VOC 함량은 예를 들어, ASTM D5201-05 또는 IED 2010 /75/EU에 기술된대로 계산되거나 또는 예를 들어, US EPA Method 24 또는 ISO 11890-2에 기술된대로 측정될 수 있다.

[0262] 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물은 당해 기술 분야의 통상의 기술자에게 잘 알려진 공정을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 파울링 방지 코팅 조성물은 조성물의 성분을 동시에 또는 순차적으로(임의의 순서로) 첨가한 다음, 조성물 내의 성분을 교반, 혼합 및/또는 분산시킴으로써 제조될 수 있다. 높은 전단력을 혼합물에 적용하는 방법, 예를 들어, 고속 분산기, 다양한 밀(mills) 및 인라인 믹서를 포함하는 임의의 종래의 혼합 방법이 사용될 수 있다.

[0263] 본 발명의 조성물을 제조하기 위한 바람직한 공정에서, 분산 및/또는 활성화를 필요로 하는 임의의 안료, 증량제 및/또는 파울링 방지제 및 레올로지 개질제는 바람직하게는 고전단 혼합기를 사용하여 제1 단계에서 용매와 혼합된다. 때때로 이 단계는 밀링, 그라인딩 또는 분산 단계로 지칭된다. 선택적으로(optionally) 다른 성분들, 예를 들어, 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머, 모노카르복실산 또는 아연 화합물의 아연 염 및 모노카르복실산, 바인더, 안정화제 및/또는 탈수제가 또한, 밀링 공정 중에 포함된다. 하나의 바람직한 공정에서, 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머, 모노카르복실산의 아연 염, 파울링 방지제, 선택적으로(optionally) 안정화제, 선택적으로(optionally) 탈수제 및 선택적으로(optionally) 용매는 안료 및/또는 증량제, 파울링 방지제, 바인더, 및/또는 레올로지 개질제의 밀링된(milled) 혼합물과 혼합된다. 다양한 성분들이 동시에 또는 순차적으로(임의의 순서로) 첨가될 수 있다. 바람직하게는 생성된 혼합물은 교반, 혼합 및/또는 분산에 의해 추가적으로 혼합된다. 이 방법은 1K 제품을 생성한다.

[0264] 2K 제품을 생산하기 위한 바람직한 방법에서, 제1 혼합물은 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머, 선택적으로(optionally) 안정화제, 선택적으로(optionally) 탈수제, 선택적으로(optionally) 활성화 및/또는 활성화를 필요로 하는 임의의 안료 및/또는 증량제, 바인더 및 레올로지 개질제, 및 선택적으로(optionally) 용매를 밀링(milling)함으로써 제조된다. 제2 혼합물은 모노카르복실산, 및 모노카르복실산과 반응하여 모노카르복실산의 아연 염을 생성하는 아연 화합물, 선택적으로(optionally), 임의의 안료 및/또는 증량제, 바인더 및 레올로지 개질제(이들은 활성화 및/또는 분산을 필요로 함) 및 선택적으로(optionally) 용매를 밀링함으로써 별도로 제조된다. 2개의 생성된 조성물들은 궁극적으로 함께 혼합되어 파울링 방지 코팅 조성물을 형성한다. 이 최종 혼합 단계는 바람직하게는 파울링 방지 조성물을 사용하기 직전에 수행된다.

[0265] 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물 및 페인트는 오염되기 쉬운 임의의 물품 표면의 전체 또는 일부에 도포될 수 있다. 표면은 영구적으로 또는 간헐적으로 수중에 있을 수 있다(예를 들어, 조수 이동, 다른 화물 적재 또는 팽창을 통해). 물품 표면은 통상적으로 선박의 선체 또는 석유 플랫폼 또는 부표와 같은 고정 해양 물체의 표면이다. 코팅 조성물 및 페인트의 도포는 임의의 편리한 수단, 예를 들어, 페인팅(예를 들어, 브러시 또는 롤러를 사용하여)을 통해 또는 더욱 바람직하게는 코팅을 물품 위에 분무함으로써 달성될 수 있다. 통상적으로 표면은 코팅을 위해 바닷물과 분리되어야 한다. 코팅의 도포는 당해 기술분야에 종래 알려진 바와 같이 달성될 수 있다. 코팅이 도포된 후에는 바람직하게는 건조 또는 경화된다.

[0266] 물체(예를 들어, 선박 선체)에 파울링 방지 코팅을 도포할 때, 물체의 표면은 통상적으로 파울링 방지 조성물의

단일 코팅에 의해 전적으로 보호되지는 않는다. 표면의 성질에 따라 파울링 방지 코팅을 기존 코팅 시스템에 직접 도포할 수 있다. 이러한 코팅 시스템은 다른 일반 유형(예를 들어, 에폭시, 폴리에스테르, 비닐 또는 아크릴 또는 이들의 혼합물)의 여러 페인트 층을 포함할 수 있다. 표면이 이전의 도포로부터 형성된 깨끗하고 온전한(intact) 파울링 방지 코팅인 경우, 새로운 파울링 방지 페인트는, 전형적으로 하나 또는 두개의 코팅으로서, 그리고 예외적인 경우에는 더 많은 코팅으로서, 직접 도포될 수 있다.

[0267] 대안적으로, 도포기는 코팅되지 않은 표면(예를 들어, 강철, 알루미늄, 플라스틱, 복합재료, 유리섬유 또는 탄소섬유)으로 시작할 수 있다. 이러한 표면을 보호하기 위해, 전체 코팅 시스템은 통상적으로 1개 또는 2개의 부식 방지 코팅 층(예를 들어, 경화성 에폭시 코팅 또는 경화성 개질된 에폭시 코팅), 1 개의 타이-코팅(tie-coat) 층(예를 들어, 경화성 개질된 에폭시 코팅 또는 물리적 건조 비닐 코팅) 및 1개 또는 2개의 파울링 방지 페인트 층을 포함할 것이다. 당해 기술 분야의 통상의 기술자는 이들 코팅층에 익숙할 것이다. 예외적인 경우에, 추가 방오 페인트 층이 도포될 수 있다.

[0268] 따라서, 본 발명의 일부 바람직한 물품은 물품 표면의 적어도 일부분 상에 코팅을 포함하고, 여기서 코팅은 본 명세서에 정의된 바와 같은 프라이머, 타이 층 및 파울링 방지 코팅 조성물과 같은 부식 방지 코팅 층을 포함한다.

[0269] 본 발명은 이제 다음의 비제한적 실시예를 참조하여 정의될 것이다.

[0270] <실시예>

[0271] 폴리머의 특성분석 방법 및 폴리머 특성 및 폴리머 용액 특성의 측정 방법

[0272] 폴리머 용액 점도의 측정

[0273] 폴리머 용액의 점도는, 12 rpm에서 LV-2 또는 LV-4 스피들을 구비한 Brookfield DV-I Prime 디지털 점도계를 사용하여 ASTM D2196-15에 따라 측정되었다. 폴리머는 측정 전에 23.0 °C ± 0.5 °C로 템퍼링(tempering)되었다.

[0274] 폴리머 용액의 비휘발성 물질 함량의 측정

[0275] 폴리머 용액의 고형분 함량은 ISO 3251:2008에 따라 질량 기준 비휘발성 물질 함량으로서 측정되었다. 0.5 g ± 0.1 g의 테스트 샘플을 평평한 바닥을 갖는 금속 접시에 옮기고 180 분 동안 105 °C의 환기 오븐에서 건조시켰다. 잔류 재료의 무게가 비휘발성 물질(non-volatile matter: NVM)인 것으로 간주된다. 샘플의 비휘발성 물질 함량은 wt%로 표시된다. 주어진 값은 3회 반복 실험의 평균이다.

[0276] 폴리머 평균 분자량 분포의 측정

[0277] 폴리머는 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 측정에 의해 특성분석되었다. 분자량 분포(MWD)는 Malvern Omnisec Resolve and Reveal 시스템을 사용하고 Agilent의 PLgel 5 µm Mixed-D 컬럼 2개를 직렬로 사용하여 측정되었다. 컬럼은 좁은 폴리스티렌 표준을 사용하는 통상적인 캘리브레이션에 의해 캘리브레이션되었다. 분석 조건을 아래에 기재하였다.

[0278] - 검출기: RI

[0279] - 셀 부피: 12 µl

[0280] - 컬럼 세트: Agilent PLgel 5 µm Mixed-D, 2개의 컬럼이 직렬로 배치됨.

[0281] - 이동상: THF

[0282] - 유량: 1 ml/min

[0283] - 주입 부피: 100 µl

[0284] - 오토샘플러 온도: 25 °C

[0285] - 컬럼 오븐 온도: 35 °C

[0286] - 검출기 오븐 온도: 35 °C

[0287] - 데이터 처리: Omnisec 5.1

- [0288] - 캘리브레이션 표준: Agilent Polystyrene Medium EasiVials (4 ml) Red, Yellow, 및 Green
- [0289] 25 mg 건조 폴리머에 해당하는 양의 폴리머 용액을 5 mL THF에 용해시켜 샘플을 제조하였다. GPC 측정을 위해 샘플링하기 전에 샘플을 실온에서 최소 3 시간 동안 보관했다. 분석 전에 샘플을 0.45 μ m 나일론 필터를 통과시켰다. 중량평균 분자량(Mw), 및 Mw/Mn으로 주어지는 다분산 지수(PDI)가 보고된다.
- [0290] 유리전이온도의 측정
- [0291] 유리전이온도(Tg)는 시차 주사 열량계(DSC) 측정에 의해 얻어졌다. DSC 측정은 TA Instruments DSC Q200에서 수행되었다. 샘플은, 100 μ m 겹 크기의 도포기를 사용하여 유리 패널 위에 폴리머 용액을 드로우다운(drawdown)함으로써, 제조되었다. 유리 패널을 실온에서 밤새 건조하고 이어서 환기식 가열 캐비닛에서 50 $^{\circ}$ C에서 24 시간 동안 건조하였다. 건조된 폴리머 재료를 유리 패널로부터 긁어 내고, 대략 10 mg의 건조 폴리머 재료를 알루미늄 팬(aluminium pan)으로 옮겼다. 팬은 비기밀 뚜껑(non-hermetic lid)으로 밀봉되었다. 10 $^{\circ}$ C/분의 가열 속도 및 10 $^{\circ}$ C/분의 냉각 속도로 -80 $^{\circ}$ C 내지 120 $^{\circ}$ C의 온도 범위 내에서 가열-냉각-가열 절차를 실행하고, 빈 팬(empty pan)을 기준으로 사용하여, 측정을 수행하였다. 온도 스캔으로부터 기록된 데이터는 TA Instruments의 Universal Analysis 소프트웨어를 사용하여 처리되었다. ASTM E1356-08에 정의된 제2 가열의 유리 전이 범위의 변곡점이 폴리머의 Tg로서 보고된다.
- [0292] 비색 적정(colorimetric titration)에 의한 산가(acid value)의 측정
- [0293] 카르복실산 화합물의 산가는 ISO 2114:2000 방법 A에 설명된 절차에 따라 측정되었다. 칭량된 양의 카르복실산 화합물(대략 1 g)을 대략 50 mL의 Jotun Thinner No. 17에 용해시켰다. 페놀프탈레인을 색상 지시약으로서 첨가하였고, 적색이 나타나고 용액이 교반되는 동안에도 10 내지 15 초 동안 안정한 상태를 보일 때까지, 용액을 에탄올 중의 0.1 M KOH 용액으로 적정하였다. 보고된 산가는 3회 반복 측정의 평균값이다. 용액 중의 카르복실산 화합물에 대해, 시험된 카르복실산 화합물 용액의 측정된 비휘발성 물질을 기준으로 하여, 건조 카르복실산 화합물의 산가를 계산하였다.
- [0294] 코폴리머 용액 A1 및 A2의 제조를 위한 일반 절차
- [0295] 교반기, 응축기, 공급물 입구 및 질소 입구가 장착된 반응기에 용매를 채웠다. 반응기 내용물을 85 $^{\circ}$ C로 가열하고 이 온도로 유지했다. 모노머, 용매 및 개시제의 혼합물로 이루어진 공급물을 반응기에 2 시간에 걸쳐 일정한 속도로 첨가하였다. 공급물 첨가가 완료된 지 1 시간 후, 용매와 개시제의 혼합물을 첨가하였다. 반응기가 냉각되기 전에 반응 혼합물을 85 $^{\circ}$ C에서 추가 2 시간 동안 유지하였다.
- [0296] 코폴리머를 제조하기 위한 성분들이 아래 표 1에 나열되어 있다. 모든 양은 중량부로 제공된다.
- [0297] 코폴리머 용액 A3 내지 A12의 제조를 위한 일반 절차
- [0298] 교반기, 응축기, 공급물 입구 및 질소 입구가 장착된 반응기에 용매를 채웠다. 반응기 내용물을 85 $^{\circ}$ C로 가열하고 이 온도로 유지했다. 모노머와 개시제의 혼합물로 이루어진 공급물을 3 시간에 걸쳐 일정한 속도로 반응기에 첨가하였다. 공급물 첨가가 완료된 지 1 시간 후, 용매와 개시제의 혼합물을 첨가하였다. 반응 혼합물은 추가적으로 2 시간 동안 85 $^{\circ}$ C에서 유지되었고, 그 다음, 일정 양의 용매가 첨가되고 반응기가 냉각되었다.
- [0299] 코폴리머를 제조하기 위한 성분들이 아래 표 1에 나열되어 있다. 모든 양은 중량부로 제공된다.
- [0300] 표 1: 아세탈 에스테르 코폴리머(양의 단위: 중량부)

표 1

		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12
반응기 충전물	크실렌	10.2	15.3	71.4	71.4	71.3	71.4	71.4	71.3	71.5	71.6	71.4	71.4
	메틸 이소아밀 케톤	61.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	이소아밀 아세테이트	-	56.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

공급물 충전물	1-이소부톡시에틸 메타크릴레이트	54.0	46.3	44.3	53.1	50.2	32.8	33.7	-	-	-	-	-
	1-(사이클로헥실 옥시)에틸 메타크 릴레이트	-	-	-	-	-	-	-	36.7	40.5	-	-	-
	2-테트라하이드로 푸라닐 메타크릴레 이트	-	-	-	-	-	-	-	-	-	38.2	39.3	-
	2-테트라하이드로 피라닐 메타크릴레 이트	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4 9. 3
	n-부틸 아크릴레이 트	11.2	14.5	-	18.3	8.8	-	6.6	-	9.8	20.9	16.1	3 2. 5
	테트라하이드로푸 르푸릴 아크릴레이 트	-	-	24.2	-	20.6	26.2	29.1	31.4	-	-	28.7	-
	2-(2-에톡시에톡 시)에틸 아크릴레 이트	-	-	-	-	-	10.7	-	-	-	-	-	-
	메틸 메타크릴레이트	34.8	39.2	31.5	28.6	20.4	30.4	30.5	31.8	49.7	40.8	15.9	1 8. 1
	2,2-아조비스(2- 메틸부티로니트릴) 크실렌	1.71	1.77	1.67	1.68	1.59	1.66	1.70	1.63	1.80	1.92	1.69	1. 71
	메틸 이소아밀 케톤	20.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	이소아밀 아세테이트	-	15.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
부스트 (Boost) 충전물	2,2-아조비스(2- 메틸부티로니트릴)	0.28	0.30	0.28	0.28	0.26	0.28	0.28	0.27	0.30	0.32	0.28	0. 28
	크실렌	-	-	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	1 0. 2
	메틸 이소아밀 케톤	10.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	이소아밀 아세테이트	-	10.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
희석 (Thinni ng)	크실렌	-	-	20.4	20.4	-	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4	2 0. 4
	합계	204.0	204.1	204.0	203.9	203.7	203.9	204.0	203. 8	204.2	204.5	204.0	20 4. 0
폴리머 특성	비휘발성 물질 (wt %)	49.0	48.6	49.3	48.6	57.3	49.0	48.9	50.2	51.0	50.9	49.0	4 7. 1
	용액 점도 (cP)	336	747	530	542	1980	452	497	1682	1800	2799	750	80 0
	Mw (x 1000)	27.2	34.0	37.1	31.4	41.1	38.2	36.7	31.6	29.3	30.2	37.4	3 4. 5
	PDI	2.62	2.80	3.01	2.87	3.27	3.14	3.15	2.59	2.58	2.51	3.30	2. 88
	Tg (° C)	47	46	43	39	30	28	34	62	58	60	35	41

[0302] 코폴리머 용액 CA1의 제조 절차

[0303] WO 2016/167360의 제조예 B-2를 반복하여 코폴리머 용액 CA1을 제조하였다.

- [0304] WO 2016/167360의 절차에 따라, 75 부의 크실렌을 교반기, 응축기, 질소 입구 및 공급물 입구가 장착된 온도 제어 반응 용기에 채웠다. 내용물을 교반하면서 반응 용기를 가열하고 85 °C로 유지하였다. 메틸 메타크릴레이트 10 부, 2-메톡시에틸 메타크릴레이트 40 부, 1-이소부톡시에틸 메타크릴레이트 50 부 및 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 1.3 부의 혼합물을 제조하였다. 혼합물을 질소 분위기 하에서 일정한 속도로 4 시간에 걸쳐 반응 용기에 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 0.5 부의 t-부틸 퍼옥시옥타노에이트 및 2 부의 크실렌의 혼합물을 30 분 간격으로 4 회 첨가하였다. 반응기 내용물을 85 °C에서 1 시간 동안 추가적으로 교반하였다. 이어서 7.1 부의 이소부틸 비닐 에테르, 6.7 부의 크실렌 및 3 부의 부틸 아세테이트를 첨가하고 반응 용기를 실온으로 냉각시켰다.
- [0305] 코폴리머 용액 A3은 51.3 wt%의 비휘발성 물질 함량, 307 cP의 용액 점도, 25,200의 Mw, 2.34의 PDI, 및 37 °C의 Tg 측정값을 가졌다.
- [0306] 코폴리머 용액 CA2의 제조 절차
- [0307] JP H04-103671의 참고 실시예 5(폴리머 a-4)를 반복하여 코폴리머 용액 CA2를 제조하였다.
- [0308] JP H04-103671의 절차에 따라, 800 부의 크실렌을 교반기, 응축기, 질소 주입구 및 공급 주입구가 장착된 온도 제어 반응 용기에 채웠다. 내용물을 교반하면서 반응 용기를 가열하고 110 °C로 유지하였다. 크실렌 200 부, t-부틸 퍼옥시옥타노에이트 15 부, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 5 부, 메틸 메타크릴레이트 300 부, n-부틸 아크릴레이트 200 부, 및 1-이소부톡시에틸 메타크릴레이트 500 부의 혼합물을 제조하였다. 혼합물을 질소 분위기 하에서 일정한 속도로 5 시간에 걸쳐 반응 용기에 첨가하였다. 첨가가 완료된 후 반응기 내용물을 110 °C에서 추가적으로 5 시간 동안 교반하였다. 반응 용기를 실온으로 냉각시켰다.
- [0309] 코폴리머 용액 A4는 50.1 wt%의 비휘발성 물질 함량, 357 cP의 용액 점도, 11,200의 Mw, 2.39의 PDI, 및 31 °C의 Tg 측정값을 가졌다.
- [0310] 아크릴 코폴리머 용액 X1의 제조 절차
- [0311] 크실렌 48.0 부 및 1-메톡시-2-프로판올 20.0 부를 교반기, 응축기, 공급물 입구 및 질소 입구가 장착된 온도 조절 반응 용기에 채웠다. 반응 내용물을 85 °C로 가열하고 그 온도로 유지했다. 93.0 부의 n-부틸 아크릴레이트, 4.0 부의 메틸 메타크릴레이트, 3.0 부의 메타크릴산, 1.58 부의 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴) 및 20.0 부의 크실렌의 예비 혼합물을 제조하였고, 이를 질소 분위기 하에서 2 시간 30 분에 걸쳐 일정한 속도로 반응기에 첨가하였다. 공급물 첨가가 완료된 지 1 시간 후, 0.30 부의 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴) 및 10.0 부의 크실렌의 혼합물을 15 분에 걸쳐 일정한 속도로 반응 용기에 첨가하였다. 반응 혼합물을 85 °C에서 1 시간 더 유지하였고, 그 다음, 반응기를 실온으로 냉각하였다. 성분들의 양은 중량부로 제공된다.
- [0312] 아크릴계 코폴리머 용액은 49.9 wt%의 비휘발성 물질 함량, 및 98 cP의 용액 점도를 가졌다. 아크릴 코폴리머는 28,700의 Mw, 3.12의 PDI, -35 °C의 Tg 측정값, 및 18.6 [mg-KOH/g-건조-폴리머]의 산가를 가졌다.
- [0313] 검 로진(gum rosin)의 아연 염 Z1의 제조 절차
- [0314] 1400 g의 포르투갈 검 로진 용액(크실렌 중 60 wt%; 산가 109 [mg-KOH/g-용액], 실시예 섹션에 기술된 방법으로 측정됨), 220 g의 아연 옥사이드 및 60 g의 크실렌을, 교반기, 딥-스타크(Dean-Stark) 트랩 및 환류 응축기가 장착된 2L 온도 제어 반응 용기에 채웠다. 반응 혼합물을 가열하여 환류시켰다. 반응 혼합물을 딥-스타크 트랩에서 더 이상 물이 응축되지 않을 때까지 140 내지 160 °C에서 환류시켰다. 과량의 아연 옥사이드가 침강되도록 한 후, 검 로진 아연 염의 용액을 여과하였다.
- [0315] 여과된 아연 로지네이트 용액은 66.9 wt%의 비휘발성 물질 함량을 가졌다.
- [0316] 트리메틸 이소부테닐 사이클로헥센 카르복실산의 제조 절차
- [0317] 트리메틸 이소부테닐 사이클로헥센 카르복실산은 CN 103980112에 기술된 바와 같은 절차에 기초하여 제조되었다.
- [0318] 54 부의 메타크릴산, 102 부의 새로 증류된 알로오시멘, 및 0.1 부의 4-메톡시페놀을 교반기, 응축기 및 질소 입구가 장착된 반응 플라스크에 첨가했다. 반응 혼합물을 질소하에 둔 다음, 90 °C로 가열하였다. 72 시간 반응 후, 103 부의 알로오시멘을 첨가하고, 반응 혼합물을 140 °C에서 11 시간 동안 유지하여, 반응을 완료하였다. 생성물을 진공 증류로 정제하였다(조 생성물에 대한 1차 증류: 137 내지 150 °C, 3 mbar; 및 생성물에 대한 2차

증류: 140 내지 147 °C, 3 mbar).

[0319] 생성물은 실온에서 열은 노란색의 투명한 반고체(semi-solid) 재료이었다. 생성물은 246 [mg-KOH/g]의 산가를 가졌다.

[0320] 생성물은 트리메틸 이소부테닐 사이클로헥센 카르복실산의 이성질체들의 혼합물이었다.

[0321] 본 명세서에 예시된 파울링 방지 코팅 조성물에 사용된 다른 화합물들은 아래 표 2 및 21에 요약되어 있다. 이 화합물들은 모두 상업적 공급 업체로부터 구입했다.

[0322] 표 2: 아연 화합물

표 2

[0323]

아연 화합물	화학적식	MW (g/mol)
아연 옥사이드	ZnO	81.39
아연 옥사이드 나노	ZnO	81.39
아연 황화물	ZnS	97.46
염기성 아연 카보네이트 (Basic zinc carbonate)	$[ZnCO_3]_2 \cdot [Zn(OH)_2]_3$	548.97
아연 황화물 모노하이드레이트	$ZnSO_4 \cdot H_2O$	179.47
아연 피리딘	$C_{10}H_8N_2O_2S_2Zn$	317.67
아연 포스페이트 디하이드레이트	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	422.11
Zineb	$(C_4H_6N_2S_4Zn)_x$	(275.7)x

표 21

[0324]

화합물질	상표명 및 공급처	목적
폴리(n-부틸 아크릴레이트)	Acronal 4F; BASF SE	폴리머성 가소제
염소화 파라핀	Dover Chemical Corporation	가소제
실리콘 오일	Element14; Sigma Aldrich	가소제
수소화 로진의 메틸 에스테르	Foralyn 5020-F; Eastman Chemical Company	가소제
구리(II) 옥사이드	Cuprous oxide, paint grade; Nordox AS	파울링 방지제
구리 피리딘	Copper Omadine; Lonza	파울링 방지제
DCOIT 용액(크실렌 중 30 wt%)	SeaNine 211N; Dow Chemical Company	파울링 방지제
캡슐화된 DCOIT(80 wt% 활성)	Dow Chemical Company	파울링 방지제
페닐캡사이신	aXiphen; aXichem AB	파울링 방지제
메데토미딘	Selektop; I-Tech AB	파울링 방지제
트랄로피릴	Ecconex; Janssen PMP	파울링 방지제
철 옥사이드 레드	Bayferrox Red 130 M; Lanxess AG	색채 안료
탈크	Finntalc M12; Mondo Minerals	증량제
바륨 황화물	Portaryte B4; Sibelco Speciality Minerals	증량제
아연 포스페이트 디하이드레이트	Delaphos 2M; Delaphos	증량제
아연 황화물 모노하이드레이트	Acros Organics	증량제
섬유(fibres)	Rockforce MS603-Roxul 1000; Lapinus Fibres BV	증량제
아연 옥사이드	Zinc oxide Red seal; EverZinc Norway AS	반응성 아연 화합물
아연 옥사이드 나노	Zinc oxide; NanoTek fra Alfa Aesar	반응성 아연 화합물
아연 피리딘	Zinc Omadine; Lonza	반응성 아연 화합물 및 파울링 방지제

염기성 아연 카보네이트 (zinc carbonate basic)	Alfa Aesar	반응성 아연 화합물
아연 술폰드	Sigma-Aldrich	반응성 아연 화합물
폴리아미드 왁스(크실렌 중 20 wt%)	Disparlon A603-20X; Kusumoto Chemicals, Ltd.	첨가제 / 요변제(thixotropic agent)
산화된 폴리에틸렌 왁스(크실렌 중 25 wt%)	Disparlon 4401-25X; Kusumoto Chemicals, Ltd.	첨가제
비스(2,6-디이소프로필페닐) 카르보디이미드	Stabaxol LF; Lanxess AG, Rhein Chemie	첨가제 / 안정화제
크실렌	Brenntag Nordic AS	용매
검 로진	Gum rosin, WW grade; AV Pound & Co.	모노카르복실산
완전 수소화 검 로진	Foral AX-E; Eastman Chemical Company	모노카르복실산
이소노난산 (isononanoic acid)	Isononanoic acid; BASF SE	모노카르복실산
이소스테아르산	Radiacid 0907; Oleon	모노카르복실산
수지산 아연	Zincogral ZN9; DRT Granel	모노카르복실산의 아연 염

[0325] 파울링 방지 코팅 조성물 특성 및 이로부터 형성된 코팅의 특성의 측정

[0326] 콘 및 플레이트 점도계(cone and plate viscometer)를 사용한 페인트 점도의 측정

[0327] 파울링 방지 코팅 조성물의 점도는 ISO 2884-1:1999에 따라 REL 디지털 콘 및 플레이트 점도계(23 °C의 온도로 설정되고, 10,000 s⁻¹의 전단 속도에서 작동하고, 0 내지 10 P 범위의 점도 측정을 제공함)를 사용하여 측정되었다. 결과는 3회 측정의 평균으로서 제공된다.

[0328] VOC의 측정

[0329] 파울링 방지 코팅 조성물의 VOC(g/L)는 ASTM D5201-05에 따라 계산되었다.

[0330] 코팅 필름의 쾨니히 진자 경도(K^Önig pendulum hardness)의 측정

[0331] 코팅 필름의 경도는 진자 경도 시험기를 사용하여 측정하였다. 시험은 ISO 1522:2006에 따라 수행되었다.

[0332] 각각의 파울링 방지 코팅 조성물은 300 μm 갭 크기의 필름 도포기를 사용하여 투명한 유리판(100 x 200 x 3 mm)에 도포되었다. 코팅 필름은 1 주일 동안 23 °C, 50% 상대 습도에서 건조된 다음, 환기식 가열 캐비닛에서 72 시간 동안 50 °C에서 건조되었다. 건조 코팅 필름의 코팅 필름 경도는 24 시간 건조 후 가열 캐비닛에서 강제 건조한 후, Erichsen 299/300 진자 경도 시험기를 사용하여 23 °C의 온도에서 측정되었다. 경도는 진폭을 6 °로부터 3 °로 감쇠시키기 위한 진자 스윙(pendulum swings)의 수로서 정량화된다. 더 높은 스윙 수는 더 높은 코팅 경도를 나타낸다.

[0333] 해수(seawater)에서 회전하는 디스크 상의 파울링 방지 코팅 필름의 연마 속도(polishing rates)의 측정

[0334] 연마 속도는 시간 경과에 따른 코팅 필름의 필름 두께 감소를 측정함으로써 측정되었다. 이 시험을 위해 PVC 디스크가 사용되었다. 코팅 조성물은 300 μm의 갭 크기를 갖는 필름 도포기를 사용하여 디스크 상에 방사형 줄무늬로서 도포되었다. 건조 코팅 필름의 두께는 표면 프로파일러(surface profiler)로 측정되었다. 전형적인 초기 건조 필름은 도포된 파울링 방지 코팅 조성물의 고형분 함량과 도포 속도에 따라 달라진다. 실제로 부품에서 시험된 코팅의 전형적인 초기 필름 두께는 100 ± 15 μm이다. PVC 디스크는 축(shaft)에 장착되어, 해수가 통과하여 흐르는 용기 내에서 회전되었다. 여과된 후 온도가 25 °C ± 2 °C로 조정된 천연 해수를 사용했다. 회전되는 축의 속도는 디스크 상의 16 노트의 평균 시뮬레이션된 속도를 제공한다. 필름 두께를 측정하기 위해 PVC 디스크를 정기적으로 꺼냈다. 필름 두께를 측정하기 전에 디스크를 실온에서 밤새 건조하였다. 결과는 필름 소비량, 즉 초기 필름 두께와 주어진 시간에 측정된 두께 간의 차이로 제공된다. 코팅 필름은, 그 표면에 얇은 비연마 침출 층(thin, non-polishing leached layer)(전형적으로 두께가 10 내지 20 μm임)이 남아있을 때, 또는, 필름이 표면으로부터 완전히 연마되어 제거되었을 때, 완전 연마(polishing through)된 것으로 간주된다. 완전 연마는 PT로 표시된다. 코팅 필름의 박리(detachment) 및 박편화(flaking)에 의한 코팅 불량은 FL로 표시된다.

[0335] 파울링 방지 코팅 조성물의 제조를 위한 일반 절차

[0336] 구성성분들은 아래 표 3, 5, 7 내지 8, 10 및 12 내지 13에 주어진 비율로 혼합되었다. 혼합물을 진동 셰이커를 사용하여 15 분 동안 250 ml의 페인트 캔 내에서 유리 비드(직경 약 3 내지 4 mm)의 존재하에 분산시켰다. 고체 수지를 용매의 일 부분에 용해시켜 50 내지 60 wt% 고형분 함량의 수지 용액을 얻은 후, 나머지 성분들을 첨가하고 혼합물을 분산시켰다. 표 3, 31, 5, 7, 10 및 13에 기술된 조성물들은 각각, 별도의 페인트 캔(각각 250 ml) 내에 두 가지 성분(성분 A 및 성분 B)으로서 초기에 제조되었으며, 도포 직전에 주어진 비율로 혼합되었다.

[0337] 표 3: 2K 파울링 방지 코팅 조성물. 성분들은 중량부로 제공된다.

표 3

[0338]

			PA1	PA2	PA3	PA4	PA5	PA6	PA7	PA8	PA9
성분 A	아세탈 에스테르 코폴리머 (i)	A1	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
	살생물제	구리(II) 옥사이드	24.0	22.0	21.0	20.5	24.0	24.0	24.0	20.0	20.0
	안료 및 증량제	철 옥사이드 레드	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		탈크	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		바륨 술페이트	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	반응성 아연 화합물 (iii)	아연 옥사이드 나노	-	-	-	-	-	-	-	-	4.0
	첨가제	폴리아미드 왁스 (크실렌 중 20 wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		산화 폴리에틸렌 왁스 (크실렌 중 25 wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		비스(2,6-디이소프로필페닐)카보디이미드	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	용매	크실렌	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		합계	60.5	58.5	57.5	57.0	60.5	60.5	60.5	56.5	60.5

성분 B	모노카르복실산 화합물 및 이의 아연 염 (ii)	검 로진	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	-	6.5
		검 로진의 아연 염	-	-	-	-	-	-	-	6.5	-
	코바인더	폴리(n-부틸 아크릴레이트)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	살생물제	구리(II) 옥사이드	16.0	18.0	19.0	19.5	16.0	16.0	16.0	20.0	20.0
		구리 피리티온	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	반응성 아연 화합물 (iii)	아연 옥사이드	4.0	2.0	1.0	0.5	-	-	-	-	-
		아연 옥사이드 나노	-	-	-	-	4.0	-	-	-	-
		염기성 아연 카보네이트	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-
		아연 술폰드	-	-	-	-	-	-	4.0	-	-
	첨가제	폴리아미드 왁스 (크실렌 중 20 wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	용매	크실렌	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
		합계	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0

[0339] 표 31: 비교 2K 파울링 방지 코팅 조성물. 성분은 중량부로 제공된다.

표 31

[0340]

			비교예			
			CPA1	CPA2	CPA3	CPA4
성분 A	아세탈 에스테르 코 폴리머 (i)	A1	22.0	22.0	22.0	28.0
	살생물제	구리(II) 옥사이드	20.0	24.0	24.0	35.0
	안료 및 증량제	철 옥사이드 레드	2.0	2.0	2.0	3.0
		탈크	4.0	4.0	4.0	4.5
		바륨 술페이트	5.0	5.0	5.0	-
		아연 포스페이트 디하이드레이트	-	-	-	4.0
	첨가제	폴리아미드 왁스 (크실렌 중 20 wt%)	0.5	0.5	0.5	0.8
		산화 폴리에틸렌 왁스 (크실렌 중 25 wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5
		비스(2,6-디이소프로필페닐) 카보디이미드	0.5	0.5	0.5	0.5
	용매	크실렌	2.0	2.0	2.0	2.5
	합계	56.5	60.5	60.5	78.8	
성분 B	모노카르복실산 화합물 (ii)	검 로진	6.5	6.5	6.5	5.0
	코바인더	폴리(n-부틸 아크릴레이트)	1.5	1.5	1.5	1.5
	살생물제	구리(II) 옥사이드	20.0	16.0	16.0	-
		구리 피리티온	3.0	3.0	3.0	2.5
		Zineb	-	-	-	5.0
	비반응성 아연 화합물	아연 포스페이트 디하이드레이트	-	4.0	-	-
		아연 술페이트 모노하이드레이트	-	-	4.0	-
	첨가제	폴리아미드 왁스 (크실렌 중 20 wt%)	0.5	0.5	0.5	0.2
	용매	크실렌	8.5	8.5	8.5	7.0
		합계	40.0	40.0	40.0	21.2

[0341] 표 4: 파울링 방지 코팅의 진자 정도 및 필름 두께 감소에 대한 결과

표 4

		몰비 (Zn/COOH)			페인트 점도 (cP)			VOC 계산치 (g/L)	진자 정도		필름 두께 감소 (μm)				
		성분 A	성분 B	혼합 된 페 인트	성분 A	성분 B	혼합 된 페 인트	혼합된 페인트	24 h	건조 필름	4 w	16 w	28 w	40 w	52 w
특허 실시 예	PA1	-	2.5	2.5	491	257	398	399	27	81	2	7	13	25	37
	PA2	-	1.2	1.2	470	242	371	401	27	82	3	4	8	15	29
	PA3	-	0.6	0.6	465	249	356	402	26	80	3	6	9	17	29
	PA4	-	0.3	0.3	495	195	365	403	17	61	5	15	31	37	49
	PA5	-	2.5	2.5	515	90	291	399	28	84	2	6	10	22	37
	PA6	-	1.8	1.8	491	333	423	396	14	55	3	10	26	35	52
	PA7	-	2.1	2.1	491	243	402	397	16	63	3	7	13	20	29
	PA8	-	아연 로지 네이 트	아연 로지 네이 트	379	103	341	405	27	77	1	5	10	20	34
	PA9	아연 옥사 이드 나노	로진	2.5	512	71	329	399	23*	81*	2	5	19	39	60
비교 실시 예	CPA1	-	로진	로진	447	174	311	404	9	23	5	16	25	28	29
	CPA2	-	로진 + 아연 포스 페이 트	로진 + 아연 포스 페이 트	491	158	316	395	8	22	6	22	28	29	30
	CPA3	-	로진 + 아연 술페 이트	로진 + 아연 술페 이트	464	123	319	390	10	30	3	34	54	75	84
	CPA4	-	로진 + zineb	로진 + zineb	634	623	632	400	9	27	38	58	83	PT	-

[0343] * 유도 시간(즉, 성분 혼합과 기재 위에서의 코팅 도포 사이의 시간): 30 분

[0344] Table 5: 표 5: 2K 파울링 방지 코팅 조성물 및 비교예. 성분들은 중량부로 제공된다.

표 5

			실시예							비교예	
			PB1	PB2	PB3	PB4	PB5	PB6	PB7	CB1	CB2

성분 A	아세탈 에스테르 코폴리머 (i)	A1	30.0	26.0	29.0	24.5	22.0	26.0	23.5	26.0	23.5
	살생물제	구리(II) 옥사이드	38.0	31.0	24.0	26.0	24.0	31.0	28.0	27.0	24.0
	안료 및 증량제	철 옥사이드 레드	2.0	2.0	2.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		탈크	4.0	4.0	4.0	4.5	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		바륨 술페이트	5.0	5.0	5.0	-	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		아연 포스페이트 디하이드레이트	-	-	-	9.0	-	-	-	-	-
	첨가제	폴리아미드 왁스 (크실렌 중 20 wt%)	0.8	0.7	0.5	1.0	0.5	0.6	0.5	0.6	0.5
		산화 폴리에틸렌 왁스 (크실렌 중 25 wt%)	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		비스(2,6-디이소프로필페닐)카보디아미드	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	용매	크실렌	2.2	1.8	1.0	2.0	2.0	2.5	3.0	2.5	3.0
합계			83.0	71.5	66.5	71.5	60.5	72.1	67.0	68.1	63.0
성분 B	모노카르복실산 화합물 (ii)	검 로진	3.0	5.0	8.5	4.0	-	-	4.5	-	4.5
		완전 수소화 검 로진	-	-	-	-	6.5	-	-	-	-
		트리메틸 이소부테닐 사이클로헥센 카르복실산	-	-	-	-	-	5.0	-	5.0	-
		이소스테아르산	-	-	-	-	-	-	2.0	-	2.0
	코바인더	폴리(n-부틸 아크릴레이트)	1.5	1.5	2.0	1.5	1.5	1.5	-	1.5	-
	살생물제	구리(II) 옥사이드	2.0	9.0	16.0	9.0	16.0	9.0	12.0	13.0	16.0
		구리 피리티온	3.0	3.0	3.0	2.5	3.0	3.0	4.0	3.0	4.0
	반응성 아연 화합물 (iii)	아연 옥사이드 레드 쉘 (Zinc oxide red seal)	4.0	4.0	4.0	5.5	4.0	4.0	4.0	-	-
	첨가제	폴리아미드 왁스 (크실렌 중 20 wt%)	0.2	0.3	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.4	0.5
	용매	크실렌	4.8	6.7	10.0	5.5	8.5	6.0	6.0	6.0	6.0
합계			18.5	29.5	44.0	28.5	40.0	28.9	33.0	28.9	33.0

[0346] 표 6: 파울링 방지 코팅의 진자 경도 및 필름 두께 감소에 대한 결과

표 6

[0347]

		물비 (Zn/COOH)			페인트 점도 (cP)			VOC 계산치 (g/L)	진자 경도		필름 두께 감소 (μm)				
		성분 A	성분 B	혼합된 페인트	성분 A	성분 B	혼합된 페인트	혼합된 페인트	24 h	건조 필름	4 w	16 w	28 w	40 w	52 w
특히 실시예	PB1	-	5.3	5.3	590	390	519	400	18	70	2	8	11	23	32
	PB2	-	3.2	3.2	603	254	455	396	20	75	2	5	9	16	28
	PB3	-	1.9	1.9	618	242	317	398	25	79	2	5	9	20	28
	PB4	-	5.5	5.5	441	586	303	388	21	72	1	7	15	34	51
	PB5	-	2.6	2.6	513	141	354	398	27	73	2	4	7	20	42
	PB6	-	2.2	2.2	384	533	147	-	13	60	8	17	22	27	32
	PB7	-	2.3	2.3	329	492	48	390	17	55	3	7	21	39	46

비교예	CPB1	-	카르복실산	카르복실산	301	471	83	-	8	30	2	5	FL	-	-
	CPB2	-	카르복실산	카르복실산	403	966	33	395	8	33	2	5	9	22	FL

표 7: 2K 파울링 방지 코팅 조성물. 성분들은 중량부로 제공된다.

표 7

			특허 실시예						
			PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7
성분 A	아세탈 에스테르 코폴리머 (i)	A1	22.0	22.0	-	22.0	22.0	22.0	22.0
		A2	-	-	22.0	-	-	-	-
	코바인더	폴리(n-부틸 아크릴레이트)	-	-	-	1.5	-	-	-
	살생물제	구리(II) 옥사이드	24.0	24.0	24.0	30.0	24.0	24.0	24.0
		캡슐화된 DCOIT (80 wt% 활성)	-	-	-	-	-	1.5	-
	안료 및 증량제	철 옥사이드 레드	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		탈크	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		바륨 술페이트	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		섬유	-	-	-	-	-	-	4.0
	첨가제	폴리아미드 왁스 (크실렌 중 20 t%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		산화 폴리에틸렌 왁스 (크실렌 중 25 wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		비스(2,6-디이소프로필페닐) 카보다이미드	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	용매	크실렌	2.0	2.0	2.0	3.0	2.5	2.5	3.0
		합계	60.0	60.5	60.5	69.0	61.0	62.5	65.5
성분 B	모노카르복실산 화합물 (ii)	검 로진	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
		수소화 로진의 메틸 에스테르	-	1.5	-	-	-	-	-
	코바인더	폴리(n-부틸 아크릴레이트)	1.5	-	1.5	-	1.5	1.5	1.5
	살생물제	구리(II) 옥사이드	16.0	16.0	16.0	10.0	16.0	16.0	16.0
		구리 피리티온	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
		DCOIT 용액 (크실렌 중 30 wt%)	-	-	-	-	3.0	-	-
		메데토미딘 용액 (1-메톡시-2-프로판올 중 20 wt%)	-	-	-	1.0	-	-	-
	반응성 아연 화합물 (iii)	아연 옥사이드	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	첨가제	폴리아미드 왁스 (크실렌 중 20 wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	용매	크실렌	8.5	8.5	8.5	2.0	6.5	8.5	8.5
		합계	40.0	40.0	40.0	31.5	41.0	40.0	40.0

표 8: 선행 기술에 개시된 복제 파울링 방지 코팅 조성물. 성분들은 중량부로 제공된다.

표 8

		비교예		
		CPC1	CPC2	CPC3
아세탈 에스테르 코폴리머 (i)	CA1	42.0	42.0	-
	CA2	-	-	327.0
모노카르복실산 화합물 (ii)	검 로진	-	3.0	-

	검 로진 (톨루엔 중 50 wt%)	-	-	240.0
코바인더	염소화 파라핀	1.0	1.0	-
	실리콘 오일	-	3.0	-
살생물제	구리(II) 옥사이드	48.0	42.0	650.0
안료	철 옥사이드 레드	-	-	50.0
첨가제	산화 폴리에틸렌 왁스 (크실렌 중 25 wt%)	2.4	2.4	-
용매	크실렌	7.6	6.6	-
	합계	101.0	100.0	1267.0

[0352] 표 9: 파울링 방지 코팅의 진자 정도 및 필름 두께 감소에 대한 결과

표 9

[0353]

		몰비 (Zn/COOH)			페인트 점도 (cP)			VOC 계 산치 (g/L)	진자 정도		필름 두께 감소 (μm)				
		성분 A	성분 B	혼합 된 페인트	성분 A	성분 B	혼합 된 페인트	혼합된 페인트	24 h	건조 필름	4 w	16 w	28 w	40 w	52 w
특허 실시예	PC1	-	2.5	2.5	555	266	432	403	30	77	1	4	8	19	26
	PC2	-	2.5	2.5	491	198	279	399	16	86	5	9	13	23	29
	PC3	-	2.5	2.5	485	257	396	399	27	82	3	5	7	15	29
	PC4	-	2.5	2.5	615	201	438	406	27	79	1	4	7	15	26
	PC5	-	2.5	2.5	402	266	360	399	20	68	1	4	16	37	67
	PC6	-	2.5	2.5	513	266	413	396	24	78	1	3	12	43	72
	PC7	-	2.5	2.5	444	257	360	398	30	81	3	6	9	15	29
비교예	CPC1			-			360	469	14	52	2	PT	-	-	-
	CPC2			로진			384	427	8	36	9	23	PT	-	-
	CPC3			로진			236	398	7	34	20	30	33	35	36

[0354] 표 10: 2K Cu-무함유 파울링 방지 코팅 조성물. 성분들은 중량부로 제공된다.

표 10

[0355]

			실시예			비교예
			PD1	PD2	PD3	CPD1
성분 A	아세탈 에스테르 코폴리머 (i)	A1	22.0	22.0	22.0	22.0
	살생물제	DCOIT 용액 (크실렌 중 30 wt%)	-	3.0	-	-
		캡슐화된 DCOIT (80 wt% 활성)	-	-	1.5	-
		아연 피리티온	-	-	-	3.5
	안료 및 증량제	철 산화물 레드	5.0	5.0	5.0	5.0
		탈크	3.0	3.0	3.0	2.5
		아연 포스페이트 디하이드레이트	14.0	14.0	14.0	5.0
	첨가제	폴리아미드 왁스 (크실렌 중 20 wt%)	0.5	0.7	0.7	0.6
		비스(2,6-디이소프로필페닐) 카보디이미드	0.5	0.5	0.5	0.5
	용매	크실렌	2.0	0.3	2.3	1.4
		합계	47.0	49.0	49.0	40.5

성분 B	모노카르복실산 화합물 (ii)	검 로진	13.2	13.2	13.2	13.2
	코바인더	폴리(n-부틸 아크릴레이트)	2.5	2.5	2.5	2.5
	살생물제	트랄로피릴	3.0	3.0	3.0	3.0
		아연 피리티온	3.5	3.5	3.5	-
	반응성 아연 화합물 (iii)	아연 옥사이드	9.0	9.0	9.0	-
	안료 및 증량제	탈크	6.0	6.0	6.0	7.5
		아연 포스페이트 디하이드레이트	-	-	-	15.0
	첨가제	폴리아미드 왁스 (크실렌 중 20 wt%)	1.0	0.8	0.8	0.9
	용매	크실렌	14.8	14.0	14.5	15.4
		합계	53.0	52.0	52.5	57.5

[0356] 표 11: 파울링 방지 코팅의 진자 경도 및 필름 두께 감소에 대한 결과

표 11

		몰비 (Zn/COOH)			페인트 점도 (cP)			VOC 계산치 (g/L)	진자 경도		필름 두께 감소 (μm)			
		성분 A	성분 B	혼합된 페인트	성분 A	성분 B	혼합 된 페 인트	혼합된 페인트	24 h	건조 필름	4 w	16 w	24 w	32 w
특허 실 시 예	PD1	-	3.0	3.0	503	261	407	398	15	75	4	22	45	70
	PD2	-	3.0	3.0	372	305	357	395	13	68	4	18	36	62
	PD3	-	3.0	3.0	515	266	432	392	14	70	3	16	34	59
비 교 예	CPD1	-	로진 + 아연 포스 페이 트	로진 + 아연 포스 페이 트	507	135	242	395	4	41	103	PT	-	-

[0358] 표 12: 1K 파울링 방지 코팅 조성물. 성분들은 중량부로 제공된다.

표 12

		특허 실시예						
		PE1	PE2	PE3	PE4	PE5	PE6	PE7
아세트알 에스테르 코 폴리머 (i)	A4	25.3	-	-	-	22.3	-	-
	A5	-	25.3	-	-	-	22.3	-
	A7	-	-	25.3	-	-	-	-
	A10	-	-	-	23.4	-	-	20.3
모노카르복실산 화합 물 및 이의 아연 염 (ii)	수지산 아연 (Zincogral ZN 9)	4.0	4.0	4.0	3.7	13.4	13.4	12.2
코바인더	폴리(n-부틸 아크릴레이트)	1.3	1.3	1.3	1.2	2.3	2.3	2.1
살생물제	구리(II) 옥사이드	34.6	34.6	34.6	33.2	-	-	-
	구리 피리티온	2.3	2.3	2.3	2.2	-	-	-
	아연 피리티온	-	-	-	-	3.6	3.6	3.3
	트랄로피릴	-	-	-	-	2.8	2.8	2.7
반응성 아연 화합물 (iii)	아연 옥사이드	5.6	5.6	5.6	5.4	8.7	8.7	8.2
안료 및 증량제	철 옥사이드 레드	2.9	2.9	2.9	2.8	6.5	6.5	6.0
	탈크	4.7	4.7	4.7	4.5	8.9	8.9	8.4
	아연 포스페이트	8.7	8.7	8.7	8.3	13.8	13.8	12.9
첨가제	폴리아미드 왁스 (크실렌 중 20 wt%)	1.3	1.3	1.3	1.2	1.7	1.7	1.5

용매	산화 폴리에틸렌 왁스 (크실렌 중 25 wt%)	1.1	1.1	1.1	1.0	-	-	-
	비스(2,6-디이소프로필페닐) 카보다이미드	-	-	-	0.5	-	-	0.6
	이소부틸 비닐 에테르	0.5	0.5	0.5	-	0.5	0.5	-
	크실렌	7.7	7.7	7.7	3.9	15.5	15.5	10.5
	메틸 이소아밀 케톤	-	-	-	8.7	-	-	11.3
	합계	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0360] 표 13: 2K 파울링 방지 코팅 조성물. 성분들은 중량부로 제공된다.

표 13

[0361]

			특허 실시예							
			PF1	PF2	PF3	PF4	PF5	PF6	PF7	PF8
성분 A	아세탈 에스테르 코폴리머 (i)	A6	24.4	-	-	-	-	-	-	-
		A7	-	24.4	-	-	-	-	-	-
		A8	-	-	22.7	-	-	19.6	-	-
		A9	-	-	-	22.7	-	-	19.6	-
		A11	-	-	-	-	23.2	-	-	-
		A12	-	-	-	-	-	-	-	19.6
	살생물제	산화제1구리 (Cuprous oxide)	25.6	25.6	24.4	24.4	24.3	-	-	-
	안료 및 증량제	철 옥사이드 레드	2.9	2.9	2.8	2.8	2.8	6.0	6.0	6.0
		탈크	4.7	4.7	4.4	4.4	4.4	2.0	2.0	2.0
		아연 포스페이트 디하이드레이트	8.6	8.6	8.2	8.2	8.2	12.8	12.8	12.8
	첨가제	폴리아미드 왁스 (크실렌 중 20 wt%)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8
		산화 폴리에틸렌 왁스 (크실렌 중 25 wt%)	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0	-	-	-
		비스(2,6-디이소프로필페닐) 카보다이미드	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6	0.6
	용매	크실렌	3.3	3.3	8.1	8.1	7.7	0.5	0.5	0.5
		메틸 이소아밀 케톤	-	-	-	-	-	8.7	8.7	8.7
		합계	72.0	72.0	73.0	73.0	73.0	51.0	51.0	51.0
성분 B	모노카르복실산 화합물 (ii)	검 로진의 아연 염 Z1(크실렌 중 67 wt% 용액)	6.2	6.2	5.9	5.9	5.9	19.6	19.6	19.6
	코바인더	아크릴계 코폴리머 X1 (용매 중의 50 wt% 용액)	2.5	2.5	2.3	2.3	2.3	4.1	4.1	4.1
	살생물제	산화제1구리	9.0	9.0	8.4	8.4	8.5	-	-	-
		구리 피리티온	2.3	2.3	2.2	2.2	2.2	-	-	-
		아연 피리티온	-	-	-	-	-	3.3	3.3	3.3
		트랄로피릴	-	-	-	-	-	2.6	2.6	2.6
	반응성 아연 화합물 (iii)	아연 옥사이드	5.6	5.6	5.4	5.4	5.4	8.1	8.1	8.1
	증량제	탈크	-	-	-	-	-	6.3	6.3	6.3
	첨가제	폴리아미드 왁스 (크실렌 중 20 wt%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.7	0.7	0.7
	용매	크실렌	2.0	2.0	2.4	2.4	2.3	1.1	1.1	1.1
		메틸 이소아밀 케톤	-	-	-	-	-	3.2	3.2	3.2
		합계	28.0	28.0	27.0	27.0	27.0	49.0	49.0	49.0

[0362] 표 14: 파울링 방지 코팅의 필름 두께 감소에 대한 결과

표 14

[0363]

		몰비 (Zn/COOH)			VOC 계산치 (g/L)	필름 두께 감소 (μm)				
		성분 A	성분 B	혼합된 페인트	혼합된 페인트	4 w	16 w	28 w	40 w	52 w
특허 실시예	PE1	1K		아연 로지네이트	410	1	12	25	36	45
	PE2	1K		아연 로지네이트	374	3	20	39	48	60
	PE3	1K		아연 로지네이트	408	2	12	21	27	34
	PE4	1K		아연 로지네이트	436	4	8	15	21	25
	PE5	1K		아연 로지네이트	401	2	6	10	16	20
	PE6	1K		아연 로지네이트	377	2	5	8	10	14
	PE7	1K		아연 로지네이트	438	1	6	11	14	17
	PF1	-	아연 로지네이트	아연 로지네이트	409	2	22	33	43	58
	PF2	-	아연 로지네이트	아연 로지네이트	409	1	13	24	32	37
	PF3	-	아연 로지네이트	아연 로지네이트	452	3	8	14	18	21
	PF4	-	아연 로지네이트	아연 로지네이트	449	4	13	20	25	28
	PF5	-	아연 로지네이트	아연 로지네이트	453	3	8	12	16	21
	PF6	-	아연 로지네이트	아연 로지네이트	441	7	15	22	30	38
	PF7	-	아연 로지네이트	아연 로지네이트	440	9	21	29	43	55
	PF8	-	아연 로지네이트	아연 로지네이트	448	6	9	14	24	46

[0364] 결과

[0365] 특허 실시예는 본 발명의 다양한 파울링 방지 코팅 조성물을 예시한다. 실시예는 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물로 달성된 개선된 필름 경도를 실증한다.

[0366] 표 4의 결과에 나타난 바와 같이, 시험된 파울링 방지 코팅 조성물에 사용된 다양한 유형 및 다양한 양의 반응성 아연 화합물에 의해, 본 발명의 조성물로 형성된 필름의 진자 경도는, 도포 후 24 시간에서 뿐만아니라 건조된 필름에서도, 상대적으로 높다. 이러한 결과는, 반응성 아연 화합물을 결여하기 때문에 도포 24 시간 후 및 건조 후 훨씬 덜 단단한 필름을 생성하는 비교예 CPA1 내지 CPA4의 결과와 비교될 수 있다. 또한 이 결과에 나타난 바에 따르면, 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물로부터 형성된 코팅은 제어된 속도로 연마되는 반면, 비교예로부터 형성된 코팅은 "급속히 연마되어 제거(polish away)"되거나, 또는 연마 속도가 "점점 줄어드는 것(level off)"을 보여준다.

[0367] 표 6의 결과에 나타난 바와 같이, 시험된 파울링 방지 코팅 조성물에 사용된 다양한 유형 및 다양한 양의 모노카르복실산 화합물에 의해, 본 발명의 조성물로 형성된 필름의 진자 경도는, 도포 후 24 시간에서 뿐만아니라 건조된 필름에서도, 상대적으로 높다. 이러한 결과는, 동일한 유형의 모노카르복실산 화합물을 함유하지만 반응성 아연 화합물을 결여하여 도포 24 시간 후 및 건조 후 훨씬 덜 단단한 필름을 생성하는 비교예 CPB1 내지 CPB3의 결과와 비교될 수 있다. 또한, 이 결과에 나타난 바에 따르면, 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물로부터

터 형성된 코팅은 제어된 속도로 연마되는 반면 비교예로부터 형성된 코팅은 결국 기능하지 않는다(fail).

[0368] 표 9의 결과에 나타난 바와 같이, 다양한 제형 변수들, 예를 들어, 다양한 아세탈 에스테르 코폴리머, 다양한 코바인더, 다양한 살생물제 및 다양한 증량제가 시험된 파울링 방지 코팅 조성물에 사용된 경우에도, 본 발명의 조성물로 형성된 필름의 진자 경도는, 도포 후 24 시간에서 뿐만 아니라 건조된 필름에서도, 비교적 높다. 또한 이 결과에 나타난 바에 따르면, 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물로부터 형성된 코팅은 제어된 속도로 연마된다.

[0369] CPC2 및 CPC3은 선행 기술에 개시된 조성물을 복제한다. 이들 조성물은 모두 반응성 아연 화합물을 결여한다. 표 9에 나타난 바와 같이, 이들 조성물은 모두 본 발명의 조성물보다 훨씬 낮은 경도 수준(24 시간에서 및 건조 후)을 갖는 필름을 생성한다. CPC1은 CPC2와 동일하지만 추가적으로 모노카르복실산 화합물을 결여하는 추가 비교예이다. 추가적으로, 비교 조성물로부터 형성된 코팅은 "급속히 연마되어 제거(polish away)"되거나, 또는 연마 속도가 "점점 줄어든다(level off)".

[0370] 표 11의 결과에 나타난 바와 같이, 구리 무함유 파울링 방지 코팅 조성물에 의해, 본 발명의 조성물로 형성된 필름의 진자 경도는, 도포 후 24 시간에서 뿐만 아니라 건조된 필름에서도, 상대적으로 높다. 또한, 이 결과에 나타난 바에 따르면, 본 발명의 구리 무함유 파울링 방지 코팅 조성물로부터 형성된 코팅은 제어된 속도로 연마된다. 이러한 결과는, 도포 24 시간 후 및 건조 후 훨씬 덜 단단한 필름을 생성하는 비교예와 비교될 수 있다. 더욱이, 비교예로부터 형성된 코팅은 연마 시험에서 기능하지 않는다(fail).

[0371] 표 14의 결과에 나타난 바와 같이, 다양한 아크릴계 아세탈 에스테르 코폴리머가 본 발명의 파울링 방지 코팅 조성물에 사용될 수 있고, 비교적 높은 진자 경도 및 제어된 연마 속도를 갖는 필름을 생성할 수 있다. 예시된 조성물들은 1팩(one-pack) 및 2팩(two-pack) 조성물들을 포함한다.