



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월07일

(11) 등록번호 10-2779053

(24) 등록일자 2025년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 5/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09D 5/1693 (2013.01)

C09D 5/1675 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7023465

(22) 출원일자(국제) 2016년01월26일

심사청구일자 2021년01월21일

(85) 번역문제출일자 2017년08월23일

(65) 공개번호 10-2017-0139501

(43) 공개일자 2017년12월19일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/051541

(87) 국제공개번호 WO 2016/120255

국제공개일자 2016년08월04일

(30) 우선권주장

15152553.2 2015년01월26일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2006035914 A*

KR1020140116383 A*

WO2012175459 A1

EP01867401 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

애브리 테니스 코퍼레이션

미국 오하이오 44060 멘토 노튼 파크웨이 8080

피피지 코팅스 유럽 비.브이.

네덜란드 1047 비비, 암스테르담, 오세아넨베흐 2

(72) 발명자

미셸, 하우티르

벨기에 7060 소이흐니스 불레마르 케네디

시라우크스, 하위

벨기에 7060 소이흐니스 불레마르 케네디

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 11 항

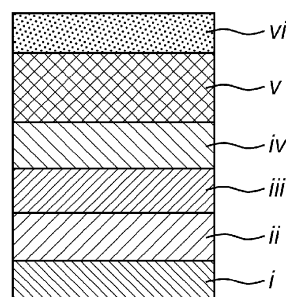
심사관 : 허순옥

(54) 발명의 명칭 자기 접착성 오손 방출 코팅 조성물

(57) 요약

(i) 임의적인 제거가능한 기저 라이너; (ii) 임의적인 기저 라이너가 존재하는 경우에 임의적인 기저 라이너 위로 그에 도포된 접착 층; (iii) 접착 층 (ii) 위로 그에 도포된 합성 물질 층; (iv) 임의로, 합성 물질 층 (iii) 위로 그에 도포된 중간체 실리콘 타이 코트; (v) 합성 물질 층 (iii) 위로 그에 도포되거나, 또는 존재하는 경우에 중간체 실리콘 타이 코트 (iv) 위로 그에 도포된 실리콘 오손 방출 탑 코트; 및 임의로 (vi) 오손 방출 탑 코트 (v) 위로 그에 도포된 제거가능한 중합체 필름을 포함하는 다층 자기-접착성 오손 방출 코팅 조성물.

대표도



(72) 발명자

페로티, 다니엘러

벨기에 7060 소이흐니스 볼레바르 케네디

판 데르 콜크, 케이스

네덜란드 아위트헤이스트 1911에이 미텔베흐 205

카우르틴, 자크

네덜란드 2353 크스 레이테르도르프 에레프레이스
캄프 25

명세서

청구범위

청구항 1

(ii) 접착 층;

(iii) 접착 층 (ii) 위에 도포된 극성 열가소성 중합체를 포함하는 층;

(iv) 극성 열가소성 중합체를 포함하는 층 (iii) 위에 도포된, 가황성 실리콘을 함유하는 중간체 실리콘 타이 코트; 및

(v) 중간체 실리콘 타이 코트 (iv) 위에 도포된, 가황성 실리콘 및 실리콘 오일을 함유하는 실리콘 오손 방출 탑 코트

를 포함하는 다층 자기-접착성 오손 방출 코팅 조성물이며,

극성 열가소성 중합체는 극성 기, 또는 질소, 산소 및 할로젠으로부터 선택된 적어도 하나의 원자를 함유하는 기, 또는 카르복실산 또는 무수물 산을 함유하는 기가 그래프팅된 폴리올레핀이거나 또는 그를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 자기-접착성 오손 방출 코팅 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, (i) 제거가능한 기저 라이너를 포함하며, 접착 층 (ii)이 기저 라이너 (i) 위에 도포된 것인 다층 자기-접착성 오손 방출 코팅 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 실리콘 오손 방출 탑 코트 (v) 위에 도포된, (vi) 제거가능한 중합체 필름을 포함하는 다층 자기-접착성 오손 방출 코팅 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 층 (iii)에 포함된 폴리올레핀이 카르복실산 또는 무수물 산을 함유하는 극성 기가 그래프팅된 것인 다층 자기-접착성 오손 방출 코팅 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 층 (iii)에 포함된 폴리올레핀이 층 (iv)와 접촉하는 표면 상에서 카르복실산 또는 무수물 산을 함유하는 극성 기가 그래프팅된 것인 다층 자기-접착성 오손 방출 코팅 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 극성 열가소성 중합체가 아크릴산이 그래프팅된 폴리프로필렌 (PP-g-AA)이거나 또는 그를 포함하는 것인 다층 자기-접착성 오손 방출 코팅 조성물.

청구항 7

제2항에 있어서, 기저 라이너가 가습 종이 라이너인 다층 자기-접착성 오손 방출 코팅 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 기저 라이너가 6 중량% 초과를 물을 함유하는 가습 종이 라이너인 다층 자기-접착성 오손 방출 코팅 조성물.

청구항 9

a) 제거가능한 기저 라이너 (i)을 접착 층 (ii)로 코팅하는 단계;

- b) 접착 층 (ii)를 극성 열가소성 중합체를 포함하는 층 (iii)으로 코팅하는 단계;
- c) 층 (iii)을 가황성 실리콘을 함유하는 실리콘 타이 코트 (iv)로 코팅하는 단계; 및
- d) 타이 코트 (iv)를 가황성 실리콘 및 실리콘 오일을 함유하는 실리콘 오손 방출 탑 코트 (v)로 코팅하는 단계를 포함하는, 제2항에서 정의된 바와 같은 다층 자기-접착성 오손 방출 코팅 조성물의 제조 방법이며,
- 극성 열가소성 중합체는 극성 기, 또는 질소, 산소 및 할로젠으로부터 선택된 적어도 하나의 원자를 함유하는 기, 또는 카르복실산 또는 무수물 산을 함유하는 기가 그래프팅된 폴리올레핀이거나 또는 그를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 자기-접착성 오손 방출 코팅 조성물의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, e) 실리콘 오손 방출 탑 코트 (v)를 제거가능한 중합체 필름으로 코팅하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 11

구조물의 외부 표면의 적어도 일부를 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 다층 자기-접착성 오손 방출 코팅 조성물로 코팅하는 단계를 포함하는, 코팅된 구조물의 제조 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다층 자기-접착성 오손 방출 코팅 조성물, 특히 수중 구조물, 예컨대 수생 유기체에 의해 오손될 수 있는 선체 상에서 사용하기 위한 오손 방출 코팅 조성물에 관한 것이다. 다층 자기-접착성 오손 방출 조성물은 수생 유기체의 접착을 감소시키기 위해, 특히 수중 구조물, 예컨대 선체, 항만 시설, 바다 오일 분야 시설, 부표 등 상에 오손 고정을 예방하기 위해 의도된다. 이러한 자기-접착성 오손 방출 조성물은 도포 중 실리콘 페인트 분무로부터의 실리콘 오염을 피한다. 본 발명은 또한 그의 제조 방법 뿐만 아니라, 본 발명의 조성물을

사용하여 코팅된 구조물의 제조 방법, 및 이렇게 코팅된 구조물에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 침수 구조물 상의 오손의 존재는 그의 성능의 감소, 예컨대 정적 구조물 및 수중 장비의 손상 또는 선박에서 감소된 속도 및 증가된 연료 소비로 이어질 수 있다. 침수 또는 수중 구조물, 예컨대 물과 접촉하는 선박 상의 오손은 파개비, 홍합, 이끼 동물, 녹조류 등으로 인한 것일 수 있다. 침수 또는 수중 구조물 상의 오손은 또한 감소된 조종성 또는 열 전도율의 감소로 이어진다고 공지되어 있고, 많은 시간이 소요되고 경제적 손실을 유발하는 세정 작업을 필요로 한다고 공지되어 있다. 따라서 오손방지 시스템은 그러한 오손의 유해한 효과를 방지하기 위해 사용되어 왔다. 또한, 오손방지 시스템은 그러한 오손의 유해한 효과를 예방하기 위해 사용될 수 있다.
- [0003] 통상적인 오손방지 코팅은 주로 페인트 매트릭스에 혼입된 하나 이상의 살생물제로 구성된다. 이러한 살생물제는 수생 생물 및 인간 건강에 독성이다. 해양 코팅의 이러한 하나의 패밀리, 유기주석 (TBT) 중합체를 기재로 하는 고도로 성공적인 자기-연마 오손방지 코팅은, 현재 법규에 의해 금지되었다. 따라서, 해양 코팅 화학자들은 현재 대안적인 주석-무함유 자기-연마 공중합체, 예컨대 실릴 또는 구리 아크릴레이트를 개선시켜 TBT 중합체의 유효성에 일치시키려고 한다.
- [0004] 살생물 오손방지제로 인한 해로운 환경적 효과를 억제하기 위한 추가 법규는 또한 대안적인 코팅 시스템의 발전으로 이어졌다. 모든 오손 유기체의 공통적인 특성은 기재에 접촉하는 능력이고, 살생물제의 사용에 대한 대안은 물리적 표면 현상을 사용하여 접촉 과정을 방해하는 것이다. 실리콘 엘라스토머를 기재로 하는 낮은 표면 자유 에너지 물질은 가능한 해결책을 제공하고, 현재 오손 저항성 코팅으로서 점점 더 사용되고 있다. 특히, "오손 방출" 시스템이라고 지칭할 수 있는, 환경친화적이고 살생물제-무함유의 대안적인 코팅 시스템은 실리콘-기재 성분을 사용함으로써 획득될 수 있다. 이러한 오손 방출 시스템은 표면의 물리적 특성으로 인해 효과적이다. 표면의 낮은 표면 에너지 및 낮은 탄성 계수는 수생 유기체가 표면에 견고하게 접촉되는 것에 적합하지 않고, 따라서 오손을 감소시킨다.
- [0005] 낮은 표면 자유 에너지 코팅은 잠재적으로 비독성, 비오염성 코팅으로, 오손 유기체의 접촉을 막고 세정하기 쉽다. 이론적으로, 이러한 비습윤 표면은 오손 부착을 예방하거나 또는 제한하여 약한 힘, 예컨대 물을 통한 이동 또는 완만한 세정에 의하여 제거될 수 있도록 한다. 통상적인 살생물 오손방지 시스템에서 발생할 수 있는 임의의 활성 물질의 고갈이 없으며, 이는 잠재적으로 보다 긴 수명을 야기하고, 환경에 독성 물질이 방출되지 않도록 할 수 있다. 또한 독성 오손방지제는 종종 특정 유형의 오손에 특이적인 반면, 낮은 자유 표면 에너지 코팅은 어떤 종류의 접촉에 대하여서도 보편적인 보호를 제공한다.
- [0006] 실제로, 낮은 표면 자유 에너지 코팅 시스템은 인성 가교 열가소성 엘라스토머 층 (본원에서 "타이 코트"로 지칭됨)을 사용하여 오손-방출 실리콘 탑 코트 (본원에서 "FR 탑 코트" 또는 "오손 방출 탑 코트"로 지칭됨)를 가져 부식방지 층에 결합시킨다. 기계적 특성은 이러한 타이 코트 층에 의해 부여되는 반면, FR 탑 코트는 오손-방출 특징을 제공한다. 오손 방출 탑 코트 조성물은 전형적으로 관능화 실리콘 중합체, 충전제, 가교제, 삼출액, 독점 첨가제 및 촉매를 포함한다. 이러한 기술을 추가적으로 기재한 특허의 일부 예는 US 4,025,693 (인터내셔널 페인트(International Paint)), EP 0521983 (코톨드(Courtaulds)), US 6,013,754 (코톨드) 및 WO 05/108499 (헴펠(Hempel))를 포함한다. 예를 들어 PPG에 의해 판매되는 SIGMAGLIDE® 시스템을 포함하는 많은 상업적 오손 또는 오손 방출 코팅이 있다.
- [0007] 그러나, 이러한 오손 방출 코팅의 도포는 매우 비싸고, 시간-소모적이고, 환경오염적이다. 게다가, 오손은 광범위한 세정 작업을 필요로 함으로써 경제적 손실로 이어진다.
- [0008] 실제로, 오손 방출 코팅, 특히 그의 타이 코트 및 FR 탑 코트는, 일반적으로 무공기 분무를 사용하여 연속 단계로 층별 도포되어야 하며, 일반적으로 그 사이 건조 기간이 길다. 추가로, 다량의 오손 방출 코팅이 바람으로 인해 공기 중에 과도하게 분무되고 따라서 낭비되고, 그에 따라 도포 비용이 추가로 증가하고 환경 오염으로 이어진다.
- [0009] 또한, 오손 방출 코팅의 무공기 분무 도포는 실리콘 오염을 피하기 위해 코팅되지 않는 모든 표면을 보호해야 한다. 실제로, 낮은 표면 에너지를 일으키는 실리콘의 특성은 또한 저용해도 파라미터를 유발하고, 따라서 다른 중합체와 비상용성이다. 그러므로, 도포 중에 다른 표면 코팅과 실리콘의 교차 오염의 가능성을 감소시키기 위해 크게 주의해야 한다. 그러므로, 오손 방출 코팅은 일반적으로 상이한 위치에 위치되는 전용 사전-전달 도

크 (dock)에 도포되고, 그에 따라 도포 비용이 추가로 증가한다.

[0010] 예상외로, 오손 방출 코팅, 예컨대 FR 탑 코트 및 타이 코트는 그들을 자기-접착성 생성물 상에 합성 물질을 사용하여 코팅함으로써 고정될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 한 경우에, 오손 방출 코팅, 예컨대 FR 탑 코트 및 타이 코트는 극성 기가 그래프팅 (grafting)된 폴리우레탄 또는 폴리올레핀으로부터 선택된 극성 열가소성 엘라스토머가 사용되는 경우에 접착 층에 고정될 수 있다. 다시 말해서, 오손 방출 코팅, 예컨대 FR 탑 코트 및 타이 코트를 분무하는 대신에, 이러한 코트는 합성 물질을 사용하여 자기-접착성 생성물 상에 코팅될 수 있다. 유리하게는, 이러한 다층 자기-접착성 오손 방출 코팅 조성물은 코팅될 표면 상에 자기-접착성 조성물을 간단하게 부착 (pasting)함으로써, 기재의 표면 상에, 특히 선체 상에 하나의 단일 단계로 직접 도포될 수 있고, 따라서 분무에 의한 도포를 필요로 하는 선행 기술의 오손 방출 조성물의 결점을 피할 수 있다.

발명의 내용

[0011] 제1 측면에서, 본 발명은 하기 층을 포함하는 다층 자기-접착성 오손 방출 코팅 조성물을 제공한다.

[0012] (i) 임의적인 제거가능한 기저 라이너;

[0013] (ii) 임의적인 기저 라이너가 존재하는 경우에 임의적인 기저 라이너 위로 그에 도포된 접착 층;

[0014] (iii) 접착 층 (ii) 위로 그에 도포된 합성 물질 층;

[0015] (iv) 임의로, 합성 물질 층 (iii) 위로 그에 도포된 중간체 실리콘 타이 코트;

[0016] (v) 합성 물질 층 (iii) 위로 그에 도포되거나, 또는 존재하는 경우에 중간체 실리콘 타이 코트 (iv) 위로 그에 도포된 실리콘 오손 방출 탑 코트; 및 임의로

[0017] (vi) 오손 방출 탑 코트 (v) 위로 그에 도포된 제거가능한 중합체 필름.

[0018] 다층 자기-접착성 오손 방출 코팅 조성물은 코팅될 표면 상에 자기-접착성 조성물을 간단하게 부착함으로써, 기재의 표면 상에, 예컨대 선체 상에 하나의 단일 단계로 직접 도포될 수 있고, 따라서 분무에 의한 도포를 필요로 하는 선행 기술의 오손 방출 조성물의 결점을 피할 수 있다.

[0019] 제2 측면에서, 본 발명은 하기 층을 포함하는 다층 자기-접착성 오손 방출 코팅 조성물을 제공한다.

[0020] (i) 임의적인 제거가능한 기저 라이너;

[0021] (ii) 임의적인 기저 라이너가 존재하는 경우에 임의적인 기저 라이너 위로 그에 도포된 접착 층;

[0022] (iii) 접착 층 (ii) 위로 그에 도포된, 극성 열가소성 중합체를 포함하며 상기 극성 열가소성 중합체는 극성 기가 그래프팅된 열가소성 폴리우레탄 또는 폴리올레핀으로부터 선택된 것인 층,

[0023] (iv) 극성 열가소성 중합체를 포함하는 층 (iii) 위로 그에 도포된 중간체 실리콘 타이 코트,

[0024] (v) 중간체 실리콘 타이 코트 (iv) 위로 그에 도포된 실리콘 오손 방출 탑 코트, 및 임의로

[0025] (vi) 제거가능한 중합체 필름.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 수생 유기체의 접착을 예방하고 감소시키기 위한 자기-접착성 오손 방출 조성물의 실시양태의 개략적인 단면도이다.

도 2는 표면 에너지를 증가시키기 위해 양쪽 면 상에 관능기를 갖는 층 (iii)의 실시양태의 개략적인 단면도이다.

도 3은 수중 구조물 상에 도포되는 자기-접착성 오손 방출 조성물의 실시양태의 일부의 개략적인 단면도이다.

도 4는 타이 코트 (iv)의 코팅 후에 권취되는 자기-접착성 오손 방출 조성물의 실시양태의 일부의 개략적인 단면도이며, 이로써 제거가능한 라이너 (i)와 타이 코트 층 (iv) 사이에 접촉이 가능하게 된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본원에 사용된 표현 "위로 그에 도포된"은 층들이 함께 연결되는 것, 즉 그들이 서로 직접 접촉하는 것을 의미

한다.

- [0028] 제1 측면에서, 본 발명은 하기 층을 포함하는 다층 자기-접착성 오손 방출 코팅 조성물을 제공한다.
- [0029] (i) 임의적인 제거가능한 기저 라이너;
- [0030] (ii) 임의적인 기저 라이너가 존재하는 경우에 임의적인 기저 라이너 위로 그에 도포된 접착 층;
- [0031] (iii) 접착 층 (ii) 위로 그에 도포된 합성 물질 층;
- [0032] (iv) 임의로, 합성 물질 층 (iii) 위로 그에 도포된 중간체 실리콘 타이 코트;
- [0033] (v) 합성 물질 층 (iii) 위로 그에 도포되거나, 또는 존재하는 경우에 중간체 실리콘 타이 코트 (iv) 위로 그에 도포된 실리콘 오손 방출 탑 코트; 및 임의로
- [0034] (vi) 오손 방출 탑 코트 (v) 위로 그에 도포된 제거가능한 중합체 필름.
- [0035] 다층 자기-접착성 오손 방출 코팅 조성물은 코팅될 표면 상에 자기-접착성 조성물을 간단하게 부착함으로써, 기재의 표면 상에, 예컨대 선체 상에 하나의 단일 단계로 직접 도포될 수 있고, 따라서 분무에 의한 도포를 필요로 하는 선행 기술의 오손 방출 조성물의 결점을 피할 수 있다. 관련 기술분야의 통상의 기술자라면 공지된 분무 기술을 최적화하여 오손 방출 생성물의 도포를 개선시키고자 할 것이기 때문에 본 발명에 따른 자기-접착성 조성물은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 자명한 것으로 간주되지 않는다.
- [0036] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따른 수생 유기체의 접착을 예방하고 감소시키기 위한 자기-접착성 오손 방출 조성물은 도 1에 예시된 바와 같이 구성된다. 본원에서 "도포된 자기-접착성 오손 방출 조성물"은 구조물, 예컨대 수중 구조물 상에 도포된 것처럼 다층 자기-접착성 오손 방출 조성물을 나타내기 위해 사용된다. "도포된 자기-접착성 오손 방출 조성물"은 따라서 도 3에 개략적으로 보여지는 바와 같은 층화된 구조를 포함한다: 제거가능한 라이너 (i)은 기재의 표면 상에 조성물을 도포 하기 전에 제거되어야 하고 제거가능한 중합체 필름 (v)은 조성물이 코팅될 표면 상에 도포되면 제거되어야 하기 때문에, 도포된 조성물은 층 (ii) 내지 (v)를 포함한다.
- [0037] 실시양태에서, 본 발명의 자기-접착성 오손 조성물의 두께는 본 발명에서 청구된 특성이 영향을 받지 않는다면 조성물의 각 층의 두께에 따라 달라진다. 바람직한 실시양태에서, 자기-접착성 오손 방출 조성물의 두께는 50 μm 내지 5000 μm , 보다 바람직하게는 100 μm 내지 2000 μm , 및 보다 더 바람직하게는 200 μm 내지 700 μm 이다.
- [0038] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 도포된 자기-접착성 오손 방출 조성물 상에 수생 유기체의 접착의 강도는 0.1 N/mm^2 이하, 보다 바람직하게는 0.01 N/mm^2 이하, 보다 더 바람직하게는 0.002 N/mm^2 이하이다. 오손 방출 탑 코트와 수생 유기체 사이의 접착의 강도가 낮을수록, 오손 방출 특성의 관점에서 조성물이 보다 효율적이다. 접착의 낮은 강도는 또한 낮은 항력 특성에 유익할 수 있다.
- [0039] 도포된 자기-접착성 오손 방출 조성물 상에 수생 유기체의 접착 강도는 동력계, 예컨대 ADEMVA DM10으로 측정될 수 있다. 이러한 방법은 하기와 같을 수 있다: 수생 유기체 상에 압력을 인가하여 도포된 자기-접착성 오손 방출 조성물의 오손 방출 탑 코트로부터 수생 유기체를 방출한다.
- [0040] 바람직한 실시양태에서, 자기-접착성 오손 방출 조성물은 10% 이상의 충격 흡수율을 갖는다. 값이 이 범위 내에 있는 경우에, 조성물은 오손을 감소시키고 예방하기에 효율적인 결합을 갖는다.
- [0041] 바람직한 실시양태에서, 자기-접착성 오손 방출 조성물은 수중 구조물의 모든 불규칙한 형상을 감싸기에 우수한 입체형태를 허용하기에 충분히 가요성이다. 가요성은 ISO 527-3/2/300 방법에 따라, 10% 신율에서의 조성물의 인장 강도를 시험함으로써 측정될 수 있다.
- [0042] 23°C에서 10% 신율에서의 인장 강도는 바람직하게는 100 N/15 mm 이하, 보다 바람직하게는 80 N/15 mm 이하, 보다 더 바람직하게는 60 N/15 mm 이하이다. 10% 신율에서의 인장 강도가 이들 범위 중 하나 내에 있는 경우에, 조성물은 수중 구조물의 형상 상에 만족스럽게 도포될 수 있다. 10% 신율에서의 자기-접착성 오손 방출 조성물의 상기 범위 밖의 높은 인장 강도는 불규칙한 수중 구조물로부터 일부 리프팅 (lifting)을 유발할 수 있고, 그러므로 바람직하지 않다.
- [0043] 자기-접착성 오손 방출 조성물의 파단 신율은 도 3에 예시된 각 층의 신율에 따라 달라진다. 23°C에서의 파단 신율은 바람직하게는 15% 이상, 보다 바람직하게는 50% 이상이다. 파단 신율이 범위 내에 있는 경우에, 조성물

은 수중 구조물의 형상 상에 만족스럽게 도포될 수 있고 도포하는 시간 동안 우수한 제-작업성을 제공할 수 있다. 파단 신율이 신율의 15% 미만이면, 작업 효율은 자기-접착성 조성물의 낮은 신율 및 파단 때문에 감소될 수 있다.

[0044] 자기-접착성 오손 방출 조성물의 파단 인장 강도는 도 3에 예시된 각 층의 신율에 따라 달라진다. 바람직한 실시양태에서, 23°C에서의 파단 인장 강도는 10 N/15 mm 이상, 보다 바람직하게는 20 N/15 mm 이상이다. 파단 인장 강도가 보다 많이 범위 내에 있을수록, 보다 많은 조성물이 수중 구조물의 형상 상에 만족스럽게 도포될 수 있고 도포하는 시간 동안 우수한 제-작업성을 제공할 수 있다. 파단 인장 강도가 10 N/15 mm 미만이면, 작업 효율은 조성물의 빠른 파단 때문에 감소될 수 있고, 그러므로 바람직하지 않다.

[0045] 바람직한 실시양태에서, 접착 층 (ii)와 수중 구조물 사이의 자기-접착성 오손 방출 조성물 접착의 300 mm/분에서의 180° 필링 (peeling) 강도는, 23°C에서 Finat 시험 방법 FTM 1에 따라 측정 시에, 10 N/25 mm 이상, 보다 바람직하게는 25 N/25 mm 이상, 보다 더 바람직하게는 40 N/25 mm 이상이다. 필링 강도가 더 높을수록, 수중 표면으로부터 자기-리프팅을 가질 위험성이 더 낮다.

[0046] 하기에서, 본 발명의 제1 측면의 추가의 실시양태는 상기 다층 자기-접착성 오손 방출 코팅 조성물의 개별 층을 기재함으로써 포괄될 것이다.

[0047] 층 (i)

[0048] 본 발명의 제1 측면에 따른 조성물은 임의로 접착 층 (ii) 상에 도포된 제거가능한 라이너 (i)를 포함할 수 있고, 이 라이너는 기재의 표면 상에 조성물을 도포하기 전에 제거된다. 바람직한 실시양태에서, 제거가능한 라이너 (i)이 존재한다. 바람직한 실시양태에서, 제거가능한 라이너 (i)은 실리콘처리된 종이 또는 실리콘처리된 합성 층이다. 도 3 및 도 4에 보여지는 실시양태에서와 같이, 제거가능한 중합체 필름 층 (vi)이 본 발명에 따른 자기-접착성 오손 방출 조성물에 포함되지 않는 실시양태에서, 제거가능한 라이너 (i)은 2개의 기능적 역할: 1) 접착 층 (ii)를 위한 라이너의 역할 및 2) 다층 자기-접착성 조성물이 물로 권취되는 경우에, 실리콘 타이 코트 (iv) 또는 실리콘 오손 방출 탭 코트 (v)를 위한 보호 물질의 역할을 발휘할 수 있다.

[0049] 바람직한 실시양태에서, 이러한 제거가능한 라이너 (i)은 바람직하게는 첨가형 실리콘처리된 시스템에 의해 코팅된, 점토 코팅된 백킹(backing) 종이이다. 점토 코팅된 종이는 습도율이 바람직하게는 물 3 중량% 이상, 보다 바람직하게는 6 중량% 내지 10 중량%이다. 종이에 함유된 습도는 타이 코트 (iv)의 경화 중에 형성된 생성물인 아세테이트 이온 (CH_3COO^-)의 가수분해에 참여한다. 아세테이트 이온은 공정 중에 파괴되어야 한다 (라이너 내에 함유된 습도는 아세테이트 이온의 이러한 가수분해에 참여함). 점토 코팅된 제거가능한 라이너의 이러한 특성은, 오손 방출 탭 코트 (v)를 함유하는 마지막 침착물의 동역학 및 후 경화가 아세테이트 이온의 존재에 의해 영향을 받는다는 것이 널리 공지되어 있기에 중요하다. 이제, 가습 종이 라이너가 타이 코트 (iv) 내의 잔류 아세트산의 양을 감소시키고, 따라서 유리하게 오손 방출 탭 코트 (v)의 우수한 경화 동역학을 회복시키는 것을 가능하게 한다는 것이 관찰되었다. 실제로, 바람직한 실시양태에서, 타이 코트 (iv)의 경화 중에, 층 (i), (ii), (iii), (iv)를 포함하는 조성물을 물로 권취하여 층 (iv)가 층 (i)과 접촉될 수 있게 하며, 이는 아세테이트의 양을 감소시킬 수 있다. 물이 풀릴 때에, 감소된 아세트산의 양을 갖는 타이 코트 층 (iv) 상에 오손 방출 탭 코트 (v)가 코팅될 수 있다. 실리콘처리된 합성 또는 폴리에틸렌 종이를 제거가능한 라이너로서 사용하는 경우에, 도 4에 예시된 조성물이 물로 권취되는 경우 아세테이트 이온은 가수분해되지 않고, 이는 오손 방출 탭 코트 (v)의 경화를 느리게 할 것이며, 탭 코트 (v)는 공정 단계 후에 건조되지 않고 물의 깊이에 의해 오손 방출 탭 코트 (v)의 두께의 약간의 변동을 제공할 수 있다.

[0050] 바람직한 실시양태에서, 제거가능한 라이너 (i)의 중량은 15 g/m^2 이상, 보다 바람직하게는 25 g/m^2 이상, 및 보다 더 바람직하게는 40 내지 165 g/m^2 이다. 중량이 범위 내에 있는 경우에, 접착 층으로부터 제거가능한 라이너의 제거가능성은 만족스럽고 우수한 작업 효율을 가능하게 한다. 중량이 15 g/m^2 미만인 경우에, 제거가능한 라이너가 찢어지기 때문에 그것을 제거하는 것이 어려워지며, 이로써 접착 층 (ii) 상에 라이너의 일부가 남게 될 수 있다.

[0051] 바람직한 실시양태에서, 제거가능한 라이너와 접착 층 사이에 제거가능한 라이너의 접착 강도는 150 g/25 mm 이하, 보다 바람직하게는 80 g/25 mm 이하, 보다 더 바람직하게는 60 g/25 mm 이하이다. 접착 강도가 범위 내에 있는 경우에, 접착 층으로부터 제거가능한 라이너의 제거능은 만족스럽고 우수한 작업 효율을 가능하게 한다. 접착 강도가 150 g/25 mm 초과인 경우에, 제거가능한 라이너가 찢어지기 때문에 그것을 제거하는 것이 어려워지

며, 이로써 접착 층 (ii) 상에 라이너의 일부분이 남겨지게 될 수 있다.

[0052] 층 (ii)

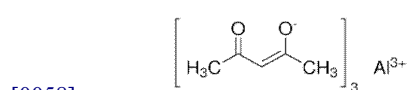
[0053] 본 발명의 제1 측면에 따른 조성물은 오존 방출 조성물을 바람직한 위치에 고정할 수 있는 접착 층 (ii)를 추가로 포함한다. 통상적인 접착제는 특히 감압성 접착제 (PSA)를 포함한다.

[0054] 감압성 접착제 (PSA)는 적어도 하기 특성을 갖는 임의의 감압성 접착제일 수 있다: (a) 적어도 5년 동안 코팅될 물질 예컨대 선체 물질, 및 본 발명의 합성 물질 층 (iii)에 지속적인 접착을 이루는 것을 가능하게 하는 것; (b) 해양 조건에 저항성인 것.

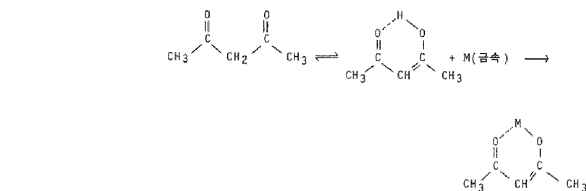
[0055] 바람직한 실시양태에서, 접착 층 (ii)를 위한 PSA는 본 발명에 대한 최적 특성을 보장하는 것으로 정의된다. 이러한 도포에 사용되는 물질은 예를 들어 아크릴 PSA 수지, 에폭시 PSA 수지, 아미노-기재 PSA 수지, 비닐-기재 PSA, 실리콘-기재 PSA 수지 등일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, PSA는 용매계 아크릴 접착제, 보다 바람직하게는 물에 저항성이고 -10℃ 내지 60℃, 보다 바람직하게는 3℃ 내지 30℃의 저온에서의 도포를 허용하는 용매계 아크릴 접착제이다. 이러한 특징은 일년 내내 도포를 허용해야 한다.

[0056] 아크릴산 중합체-기재, 특히 아크릴 중합체 및 가교제를 포함하는 PSA가 특히 적합하다. 이러한 아크릴 중합체의 예는 단량체 아크릴산 및/또는 아크릴산 에스테르로부터 형성된 중합체이다. 가교제는 상기 단량체 아크릴산 및/또는 아크릴산 화합물 중의 이중 결합을 공격하는 자유 라디칼을 형성함으로써 중합을 시작한다. 중합은 억제제에 의해 또는 라디칼의 재조합에 의해 중단된다. 적합한 가교제는 이소시아네이트 가교제를 포함한다. 다른 실시양태에서, 가교제는 금속 유기 경화제, 이소시아네이트 경화제 또는 다른 것들을 포함한다.

[0057] 금속 경화제의 예:



[0059] 감압성 오존 방출에 사용된 접착제의 가교 공정의 예.



[0061] 접착 층 (ii)의 외부 표면은 제거가능한 라이너 (i)로 덮일 수 있으며, 이는 도포 전에 박리된다.

[0062] 바람직한 실시양태에서, 층 (ii)는 사용된 접착제 및 예상되는 도포의 유형에 따라 일반적으로 5 μm 내지 250 μm, 보다 바람직하게는 60 μm 내지 150 μm의 두께를 가질 수 있다.

[0063] 층 (iii)

[0064] 본 발명의 제1 측면에 따른 조성물은 합성 물질의 층 (iii) 또는 합성 물질 층 (iii)을 추가로 포함할 수 있고, 이는 한 측면 상에는 임의적인 타이 코트 층 (iv)를, 다른 측면 상에는 접착 층 (ii)를 코팅하는 것을 허용한다. 합성 물질은 바람직하게는 불침투성, 내수성, 가요성 및 신율의 탁월한 특성을 갖는다. 바람직한 실시양태에서, 합성 물질 층을 위한 중합체 물질은 폴리우레탄 수지, 폴리우레탄 아크릴 수지, 비닐 클로라이드 수지, 고무-기재 수지, 폴리에스테르 수지, 실리콘 수지, 엘라스토머 수지, 플루오로 수지, 폴리아미드 수지 및/또는 폴리올레핀 수지, 예컨대 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌을 포함한다. 합성 물질 층 (iii)을 위한 이러한 물질은 하나의 하위층으로 존재하거나 또는 2개 이상의 하위층으로 존재할 수 있다. 상기 하위층 각각의 성질 및 성분은 합성 물질 층 (iii)에 추가의 고정 및 장벽 특성을 제공할 수 있다.

[0065] 합성 물질 층 (iii)이 엘라스토머를 함유하는 경우에, 엘라스토머는 바람직하게는 올레핀-기재 엘라스토머이다. 바람직한 실시양태에서, 올레핀-기재 엘라스토머는 폴리프로필렌-기재 엘라스토머이다. 바람직한 실시양태에서, 상기 폴리프로필렌-기재 엘라스토머는 무-배향 폴리프로필렌, 2-배향 폴리프로필렌 및 블로우 (blow) 폴리프로필렌, 또는 그의 임의의 조합을 포함하는 군으로부터 선택된다. 엘라스토머는 응력 하에 탄성 변형을 겪는 기계적 특성을 가지며, 이 물질은 영구 변형 없이 그의 이전 크기로 복귀된다고 널리 공지되어 있

다. 따라서, 올레핀-기재 엘라스토머의 사용은 주름 형성 없이 우수한 작업성으로 평평한 곡면 표면 상에 도포될 수 있는 자기-접착성 오손 방출 조성물을 제공할 수 있다. 상기 폴리프로필렌-기재 엘라스토머는 층(ii)에, 임의적인 층(iv) 상에, 및 임의적인 층(iv)가 존재하지 않는 경우에, 층(v) 상에 우수한 고정을 추가로 허용한다. 층의 우수한 고정은 층(ii) 및 (iii), 층(iii) 및 (iv), 및 임의적인 층(iv)가 존재하지 않는 경우에, 층(iii) 및 (v)가 의도된 생물물 사용의 기간 중 및 조건 하에 분할되지 않는다는 것을 의미한다.

[0066] 바람직한 실시양태에서, 상기 합성 물질 층(iii)의 고정을 추가로 개선하기 위해, 합성 물질 층(iii)은 그의 한쪽 면 또는 양쪽 면에서 처리된다. 바람직한 실시양태에서, 상기 합성 물질 층(iii)은 코로나 처리 또는 플라즈마 처리를 사용하여, 그의 한쪽 면 또는 양쪽 면, 바람직하게는 양쪽 면에서 처리되어, 합성 물질 층(ii)의 표면 상에 에폭시 관능기, 아크릴 관능기, 카르복실 관능기, 아미노 관능기, 우레탄 관능기, 및/또는 실리콘 관능기를 유도할 수 있다. 다른 바람직한 실시양태에서, 상기 합성 물질 층(iii)은 프라이머 처리를 사용하여, 그의 한쪽 면 또는 양쪽 면, 바람직하게는 그의 양쪽 면에 처리된다. 바람직한 실시양태에서, 합성 물질 층(iii)은 폴리프로필렌-기재 엘라스토머를 포함하며, 그의 한쪽 면 또는 양쪽 면, 바람직하게는 그의 양쪽 면 상에 N_2 기체를 사용한 플라즈마 처리로 처리하여 상기 층(iii) 상의 한쪽 면 또는 양쪽 면, 바람직하게는 양쪽 면 상에 아미드, 아민 및 이미드 관능기가 제공된다. 표면 에너지를 증가시키기 위해, 한쪽 면 또는 양쪽 표면 상에 관능기가 제공된 합성 물질 층(iii)의 실시양태의 개략적인 단면도가 도 2에 제시되어 있다.

[0067] 이동하여 조성물의 원래 특성을 변형시킬 수 있는 임의의 성분에 대해 합성 물질 층(iii)이 다공성이면, 합성 물질 층(iii) 두께를 조절하고/하거나 합성 물질 층(iii) 또는 그의 표면에 장벽 층을 첨가하는 것이 필수적일 수 있다. 합성 물질의 두께는 본 발명의 특성이 악화되지 않는다면 합성 물질 층(iii)의 성질에 따라 달라진다. 바람직한 실시양태에서, 합성 물질 층(iii)의 두께는 10 μm 내지 3000 μm , 보다 바람직하게는 30 μm 내지 1000 μm 및 보다 더 바람직하게는 50 μm 내지 300 μm 이다. 두께가 너무 얇으면, 임의적인 층(iv) 또는 층(v), 또는 물 분자로부터 오는 임의의 성분으로부터의 이동이 합성 물질 층(iii)을 통과하고 조성물의 원래 특성을 변형시킬 수 있다.

[0068] 층(iv)

[0069] 본 발명의 제1 측면에 따른 조성물은 합성 물질 층(iii)과 오손 방출 탑 코트(v) 사이의 결합으로서 사용될 수 있는 임의적인 타이 코트 층(iv)를 추가로 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 타이 코트 층(iv)은 1성분 실리콘 시스템, 2성분 실리콘 시스템 또는 3성분 실리콘 시스템이다. 후자 2개의 시스템은 첨가형 또는 축합형 경화 시스템에 의해 경화가능하다. 타이 코트 층의 조성물은 바람직하게는 중축합 시스템에 의해 경화가능한 2성분 폴리실록산 또는 실란 실리콘이고, 이는 폴리실록산 또는 실란이 경화를 가능하게 하는 반응기를 함유한다는 것을 의미한다. 바람직한 실시양태에서, 타이 코트 층은 하기 화학 구조를 갖는 유기 관능성 실란이다:

[0070]
$$X-CH_2CH_2CH_2Si(OR)_{3-n}R'_n \quad \text{여기서 } n = 0, 1, 2$$

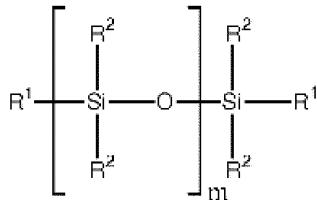
[0071] OR 기는 가수분해성 기, 예컨대 바람직하게는 메톡시, 에톡시 또는 아세톡시 기, 및 보다 바람직하게는 아세톡시 기이다. X 기는 바람직하게는 유기 관능기, 예컨대 에폭시, 아미노, 메타크릴옥시 또는 술폰드 기, 보다 바람직하게는 산 또는 유기산을 첨가한 유기 관능기이다. 산은 바람직하게는 카르복실산, 특히 바람직하게는 아세트산일 수 있다. 산의 첨가는 오손 방출 탑 코트(v)로서의 실리콘 엘라스토머의 접착을 크게 증가시킨다.

[0072] 바람직한 실시양태에서, 타이 코트 층의 두께는 바람직하게는 10 μm 내지 120 μm , 보다 바람직하게는 20 μm 내지 80 μm , 보다 더 바람직하게는 30 μm 내지 60 μm 이다. 값이 범위 내에 있는 경우에, 타이 코트 층(iv)은 조성물을 제조하는 공정 중 가열 단계 후에, 예를 들어 이러한 제조 공정 중에 오븐에서 나올 때 건조하고, 합성 물질 층(iii) 상에 우수한 고정을 갖는다. 이는 또한 타이 코트 층 상에 코팅된 오손 방출 탑 코트(v)의 만족스러운 고정을 가능하게 한다. 두께가 120 μm 초과인 경우에, 타이 코트 층(iv)은 가열 단계 후에 건조하지 않으며, 그 결과는 도 4에 예시된 조성물이 권취될 때 제거가능한 라이너(i) 상에 점착되고, 이어서 다음 단계인 오손 방출 탑 코트(v)의 코팅은 수행될 수 없다. 두께가 20 μm 미만인 경우에, 타이 코트 층(iv) 및 오손 방출 탑 코트(v)가 합해져 자기-접착성 오손 방출 조성물로부터 제거될 수 있고, 이는 오손 방출 특성의 손실을 유발할 수 있다.

[0073] 층(v)

[0074] 본 발명의 제1 측면에 따른 조성물은 실리콘 오손 방출 탑 코트(v)를 추가로 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 실리콘 오손 방출 탑 코트(v)는 실리콘 수지를 포함한다. 실리콘 수지의 종류의 수는 단지 1개 또는 2개

이상일 수 있다. 이러한 실리콘 수지는 축합형 실리콘 수지일 수 있고, 또는 첨가형 실리콘 수지일 수도 있다. 또한, 실리콘 수지는 단독으로 건조되는 1성분 실리콘 수지 또는 경화제와 배합되는 2성분 실리콘 수지일 수 있다. 실리콘 수지는 바람직하게는 엘라스토머 실리콘 수지이고, 보다 바람직하게는 축합형 반응에 의해 경화제와 반응할 수 있는 반응성 기를 함유하는 폴리실록산이다. 이러한 종류의 실리콘 시스템은 낮은 표면 에너지의 우수한 특성을 제공한다. 폴리실록산의 예는 전형적으로 하기 화학식의 폴리디알킬실록산, 폴리디아릴실록산 또는 폴리알킬아릴실록산이다.



[0075]

[0076]

바람직한 실시양태에서, 오존 방출 탭 코트 (v)는 오존 방출제를 함유한다. 오존 방출 효과가 손상되지 않는 한, 임의의 적절한 오존 방출제가 오존 방출제로서 사용될 수 있다. 이러한 오존 방출제의 예는 실리콘 오일, 액체 파라핀, 계면활성제 왁스, 페트롤라툼, 동물 지방 및 지방산을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 오존 방출제의 상이한 종류의 수는 1종, 2종 또는 그 초과일 수 있다. 오존 방출 탭 코트 (v)가 오존 방출제를 함유하는 경우에, 오존 방출 탭 코트 (v)의 표면 에너지는 낮아지고, 자기-접착성 오존 방출 조성물은 장기간 동안 우수한 오존 방출 특성을 유지한다. 이 오존 방출제는 매트릭스로서의 실리콘 수지의 표면으로 이동하고 오존 방출 탭 코트 (v)의 표면을 오존 방출 성분으로 덮어 표면 에너지를 감소시킴으로써 수중 구조물 상의 오존을 감소시키고 예방한다. 오존 방출제는 바람직하게는 실리콘 오일, 보다 바람직하게는 비-가수분해성 실리콘 오일이고 바람직하게는 실리콘 수지와 반응성이 없다. 바람직한 실시양태에서, 실리콘 오존 방출 탭 코트 (v)는 상기 오존 방출 탭 코트 (v)의 실리콘과의 반응성이 없는 비-가수분해성 실리콘 오일을 포함한다. 후자의 탭 코트 (v) 조성물은 오존 방출 효과를 장기간 동안 유지하도록 허용하기 때문에 특히 바람직하다. 상기 실리콘 오일은 바람직하게는 단독중합체 실록산 오일 또는 공중합체 실록산 오일, 예컨대 페닐-메틸 디메틸 실록산 공중합체 및 페닐-메틸 실록산 단독중합체로 구성된다.

[0077]

바람직한 실시양태에서, 오존 방출 층에 존재하는 실리콘 오일의 비는 0.1 내지 150% 건조 중량, 보다 바람직하게는 1 내지 100% 건조 중량, 보다 더 바람직하게는 2 내지 50% 건조 중량이다. 값이 범위 내에 있는 경우에, 자기-접착성 오존 방출 조성물은 수중 구조물 상의 오존을 감소시키고 예방하기에 우수한 오존 방출 특성을 갖는다. 값이 0.1% 건조 중량 미만이면, 오존 방출 특성이 달성되지 않고, 오존의 양이 수중 구조물 상에서 감소되거나 또는 예방될 수 없다. 값이 더 높은 경우에, 실리콘 오일은 자기-접착성 오존 방출 조성물로부터 방출되고, 타이 코트 층 (iv) 또는 합성 물질 층 (iii) 상에 오존 방출 탭 코트 (v)의 고정에 문제를 일으킬 수 있다.

[0078]

바람직한 실시양태에서, 오존 방출 탭 코트 (v)의 두께는 80 μm 내지 800 μm , 보다 바람직하게는 120 내지 300 μm , 보다 더 바람직하게는 180 내지 250 μm 이다. 값이 범위 내에 있는 경우에, 오존 방출 탭 코트 (v)는 조성물을 제조하는 공정 중 가열 단계 후에, 예를 들어 이러한 제조 공정 중에 오븐에서 나올 때 건조하고, 수중 구조물 상에 수생 유기체의 출현을 감소시키고 예방하기 위한 오존 방출 특성을 갖는다. 두께가 80 μm 미만인 경우에, 오존 방출 특성은 수중 구조물 상에 수생 유기체의 출현을 감소시키고 예방하기에 충분하지 않을 수 있고, 이는 물의 마찰을 증가시키고 상기 수중 구조물의 속도 및 조종성을 감소시킬 것이다.

[0079]

층 (vi)

[0080]

본 발명의 제1 측면에 따른 조성물은 오존 방출 탭 코트 (v)를 보호하기 위해 오존 방출 탭 코트 (v) 위로 그에도포된 제거가능한 중합체 및/또는 보호 필름을 포함할 수 있으며, 이는 특히 조성물의 접착 층이 코팅될 표면 상에 도포된 후에 제거된다. 바람직한 실시양태에서, 제거가능한 중합체 필름 (vi)은 본 발명의 제1 측면에 따른 조성물에 존재한다.

[0081]

바람직한 실시양태에서, 제거가능한 중합체 필름 (vi)은 폴리에스테르 또는 폴리프로필렌 필름이다. 상기 필름은 유리하게는 층 (i), (ii), (iii), (iv), (v) 및 (vi)을 포함하는 조성물이 몰로 권취되는 경우에, 실리콘의 이동 및/또는 접착 층 (ii)로의 삼출액을 예방하고, 여기서 층 (v)는 층 (vi)이 부재하는 경우에 층 (i)과 접촉하게 된다. 이는 층 (ii), (iii), 임의로 (iv), (v) 및 (vi)을 포함하는 조성물이 몰로 권취되는 경우 (여기서

층 (v)는 층 (vi)이 부재하는 경우에 층 (ii)와 직접 접촉하게 됨)에도 마찬가지이다. 다른 실시양태에서, 제거가능한 중합체 필름은 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리우레탄, 폴리비닐클로라이드 또는 또 다른 물질을 포함한다.

- [0082] 층 (vi)은 가능하게는 하나 이상의 기능, 바람직하게는 2개 이상의 기능을 갖는다. 하나의 기능은 조작 및 도포 중 스크래치(scratch) 및 스커프(scuff)로부터 층 (v)의 보호일 수 있다. 자기-접착성 오손 방출 조성물의 층 (vi)은 조성물의 접착 층이 코팅될 표면 상에 도포된 직후에 제거되어야 한다.
- [0083] 제2 기능은 규정된 조작된 표면을 갖는 제거가능한 중합체 필름 (vi)을 층 (v)에 전달하는 것일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 제거가능한 중합체 필름 (vi)은 완전히 건조되지 않은 오손 방출 탑 코트 (v)의 상부에 적층된다. 이 바람직한 실시양태에서, 후-경화는 후속적으로 자기-접착성 오손 방출 조성물의 탑 코트 (v)의 특정 표면을 생성하는데 사용된다. 층 (vi)의 외관이 초-평활 필름이면, 층 (v)는 보다 더 평활할 것이다. 바람직한 실시양태에서, 제거가능한 중합체 필름 (vi)은 양각 릴리프(relief)로 구조화된다. 제거가능한 중합체 필름 (vi)과 실리콘 오손 방출 탑 코트 (v) 사이의 접촉 때문에, 상기 양각 릴리프의 음각이 오손 방출 탑 코트 (v)의 표면 상에 전달되어, 상기 탑 코트 (v)의 조작된 표면을 제공한다. 조작된 표면의 목표는 항력 저항성 및 오손 방출 특성을 개선하는 것이다. 제3 기능은, 다층 자기-접착성 오손 방출 코팅 조성물이 물로 권취되는 경우에, 조성물의 원래 특성을 변형할 수 있는, 층 (iv) 및 (v)로부터 층 (i)을 통한 성분의 이동을 예방하는 것일 것이다.
- [0084] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 제1 측면에 따른 조성물은 층 (i), (ii), (iii), (iv), (v) 및 (vi)을 포함하고, 물로 권취되고 저장될 수 있다.
- [0085] 제2 측면에서, 본 발명은 하기 층을 포함하는 다층 자기-접착성 오손 방출 코팅 조성물을 제공한다:
- [0086] (i) 임의적인 제거가능한 기저 라이너;
- [0087] (ii) 임의적인 기저 라이너가 존재하는 경우에 임의적인 기저 라이너 위로 그에 도포된 접착 층;
- [0088] (iii) 접착 층 (ii) 위로 그에 도포된, 극성 열가소성 중합체를 포함하며 이러한 극성 열가소성 중합체는 극성기가 그래프팅된 열가소성 폴리우레탄 또는 폴리올레핀으로부터 선택된 것인 층,
- [0089] (iv) 극성 열가소성 중합체를 포함하는 층 (iii) 위로 그에 도포된 중간체 실리콘 타이 코트,
- [0090] (v) 중간체 실리콘 타이 코트 (iv) 위로 그에 도포된 실리콘 오손 방출 탑 코트, 및 임의로
- [0091] (vi) 제거가능한 중합체 필름.
- [0092] 층 (i)
- [0093] 본 발명에 따른 조성물은 접착 층 (ii) 상에 도포된 제거가능한 라이너를 임의로 포함할 수 있으며, 이는 기재의 표면 상에 도포되기 전에 제거된다. 바람직한 실시양태에서, 제거가능한 라이너 (i)이 존재한다.
- [0094] 특정한 실시양태에서, 제거가능한 라이너는 가습 종이이며, 특히 4 중량% 초과, 특히 6 중량% 초과를 물을 함유한다.
- [0095] 이 실시양태는 가황성 실리콘을 함유하는 타이 코트가 사용되는 경우에, 특히 타이 코트의 경화 중에 아세트산이 방출되는 경우에 특히 유리하다. 실제로, 타이 코트에서 산출된 아세트산은 후속적으로 FR 탑 코트 경화의 동역학을 극적으로 느리게 한다. 이제, 가습 종이 라이너가 타이 코트 내의 잔류 아세트산의 양을 감소시키고, 따라서 유리하게는 FR 탑 코트의 우수한 경화 동역학을 회복시키는 것을 가능하게 한다는 것이 관찰되었다. 실제로, 타이 코트의 경화 중에, 층 (i), (ii), (iii), (iv)를 포함하는 조성물은 물로 권취되어 층 (iv)가 방출된 아세트산을 흡수할 수 있는 층 (i)과 접촉하도록 한다. 물이 풀릴 때에, 따라서 감소된 아세트산의 양을 갖는 타이 코트 층 (iv) 상에 FR 탑 코트 (v)가 도포될 수 있다.
- [0096] 층 (ii)
- [0097] 본 발명에 따른 조성물은 오손 방출 조성물을 바람직한 위치에 고정시킬 수 있는 접착 층 (ii)를 추가로 포함한다. 통상적인 접착제는 특히 감압성 접착제 (PSA)를 포함한다.
- [0098] 감압성 접착제 (PSA)는 적어도 하기 특성을 갖는 임의의 감압성 접착제일 수 있다: (a) 적어도 5년 동안, 코팅된 물질, 예컨대 선체 물질, 및 본 발명의 중합체 층 (iii)에 지속적인 접착을 생성하는 것을 가능하게 하는

것; (b) 해양 조건에 저항성인 것.

- [0099] 아크릴산 중합체-기재, 특히 아크릴 중합체 및 가교제를 포함하는 PSA가 특히 적합하다. 이러한 PSA 제제의 예는 헨켈 (Henkel)로부터 록타이트 듀로택(Loctite DuroTak)®이라는 ™으로 판매되는 상업적으로 입수가 가능한 아크릴-기재 중합체를 포함한다. 가교제는 바이엘 (Bayer)으로부터 데스모두르 (Desmodur)®이라는 ™으로 판매되는 상업적으로 입수가 가능한 이소시아네이트 가교제를 포함한다.
- [0100] 접착 층 (ii)의 외부 표면은 제거가능한 라이너로 덮일 수 있으며, 이는 도포 전에 박리된다.
- [0101] 층 (ii)는 일반적으로, 사용되는 물질 및 예상되는 도포의 유형에 따라 40 μm 내지 200 μm, 보다 바람직하게는 60 μm 내지 100 μm의 두께를 가질 것이다. 층 (ii)는 전형적으로 조성물의 8 내지 30 중량%를 나타낸다.
- [0102] 층 (iii)
- [0103] 본 발명의 조성물은 한편으로는 타이 코트 및 FR 탑 코트를, 다른 한편으로는 접착 층 (ii)를 포함하는 오손 방출 조성물을 둘 다 함께 연결하는 것을 허용하는, 극성 열가소성 중합체의 층 (iii)을 포함한다. 본원에서 사용되는 어구 "극성 열가소성 중합체"는 탄소 및 수소뿐만 아니라 질소, 산소 및 할로젠으로부터 선택된 하나 이상의 원자를 그의 분자 구조 내에 함유하는 열가소성 중합체를 의미한다.
- [0104] 예상외로, 이들 극성 열가소성 중합체는 유리하게는 실리콘 타이 코트와 접착제 사이의 우수한 접착성을 제공한다. 또한, 이들은 실리콘 FR 탑 코트에 임의로 존재하는 삼출액이 기저 접착 층을 통해 이동하고 따라서 후속적으로 기재의 표면에 대한 접착성을 변경시키는 것을 예방한다. 기재의 표면에 대한 이 접착성은 그의 열가소성 특성 및 기관의 표면 불규칙성에 순응하는 능력 덕분에 추가로 개선된다.
- [0105] 특정한 측면에서, 타이 코트 (iv)에 접촉하는 층 (iii)의 표면은 극성 기가 그래프팅된 폴리우레탄 또는 폴리올레핀으로부터 선택된 열가소성 중합체를 포함하거나 또는 그로 이루어진다.
- [0106] 본 발명에 따른 극성 열가소성 중합체는 극성 기가 그래프팅된 폴리우레탄 또는 폴리올레핀으로부터 선택된다.
- [0107] 폴리우레탄은 특히 일반적으로 TPU로 지칭되는 열가소성 폴리우레탄이다.
- [0108] TPU는 경질 및 연질 본질로 구성된 선형 분절화된 블록 공중합체이다. 경질 분절은 방향족 또는 지방족일 수 있다. 방향족 TPU는 이소시아네이트, 예컨대 메틸렌 디페닐 4,4'-다이소시아네이트 (MDI)를 기재로 하는 반면에, 지방족 TPU는 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실 이소시아네이트) (H12 MDI라고도 지칭함)와 같은 이소시아네이트를 기재로 한다. 이들 이소시아네이트가 단쇄 디올과 합해지는 경우에 이들은 경질 블록이 된다. 일반적으로 이는 방향족이지만, 태양광 노출에서의 색 및 선명도 유지가 우선순위인 경우에, 지방족 경질 분절이 바람직하게 사용된다.
- [0109] 특정한 측면에서, TPU는 특히 지방족 폴리우레탄, 예컨대 PET,.006 (아르고텍, Argotec)의 49510이다.
- [0110] 폴리올레핀은 폴리에틸렌 (PE) 또는 폴리프로필렌 (PP), 바람직하게는 폴리프로필렌 (PP)일 수 있다.
- [0111] 바람직한 측면에서, 극성 열가소성 중합체는 극성 기, 특히 질소, 산소 및 할로젠으로부터 선택된 적어도 하나의 원자를 함유하는 기, 예컨대 카르복실산 또는 무수물 산을 함유하는 기가 그래프팅된 폴리올레핀을 포함한다. 극성 기가 그래프팅된 폴리올레핀은 특히 폴리올레핀 층의 적어도 하나의 표면에 플라즈마 처리를 수행함으로써 제조된다. 바람직한 실시양태에서, 층 (iv)와 접촉하는 층 (iii)의 표면은 극성 기가 그래프팅된다.
- [0112] 추가 측면에서, 극성 열가소성 중합체는 아크릴산이 그래프팅된 폴리프로필렌 (및 여기서 PP-g-AA로 지칭함)이다.
- [0113] PP-g-AA는 고도로 산화성인 3급 수소를 함유하는 폴리프로필렌 백본(backbone)을 포함한다. 이 중합체에서, 폴리프로필렌 단위의 일부 양에 하나 이상의 아크릴산 단위의 블록이 그래프팅된다. 이와 관련하여 "그래프팅된"은 아크릴산 블록이 폴리프로필렌 단위의 탄소 원자와 결합을 형성함을 의미한다. 하나의 아크릴산 블록은 하나 이상의 폴리프로필렌 거대분자 중 1개, 2개, 또는 그 초과와 폴리프로필렌 단위에 그래프팅될 수 있다. 한 실시양태에서, 중합체 중 약 5 몰% 미만의 폴리프로필렌 단위에 아크릴산 블록이 그래프팅된다. 예를 들어, CP28UB 엠보싱 (Embossing) 11(프로폴, Profol)을 포함하여, 아크릴산이 그래프팅된 많은 상업용 폴리프로필렌이 있다.
- [0114] 본 발명에 따른 극성 열가소성 중합체를 포함하는 층 (iii)은 전형적으로 30 μm 내지 300 μm의 두께를

갖는다. 층 (iii)은 전형적으로 조성물의 6 내지 40 중량%를 나타낸다.

층 (iv)

본 발명의 조성물은 중간체 실리콘 타이 코트 (iv)를 추가로 포함한다. 실리콘 타이-코트는 예를 들어 US 4,861,670에 개시된 바와 같이 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 널리 공지되어 있다.

한 측면에서, 실리콘 타이 코트 (iii)은 가황성 규소를 함유한다.

상업적으로 입수가 가능한 타이 코트의 예로서, PPG에 의해 판매되는 SIGMAGLIDE® 790을 언급할 수 있다.

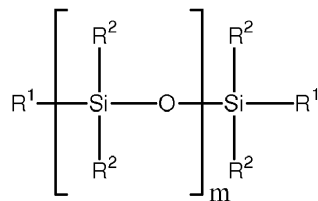
층 (iv)는 전형적으로 10 μm 내지 100 μm, 바람직하게는 20 μm 내지 50 μm의 두께를 갖는다. 층 (iv)는 전형적으로 조성물의 12 내지 16 중량%를 나타낸다.

층 (v)

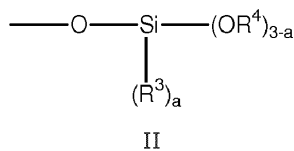
본 발명의 조성물은 추가로 실리콘 탑 코트 (v)를 포함한다.

전형적으로, 이는 폴리실록산-기재 코팅, 예컨대 폴리디알킬 실록산, 예를 들어 폴리디메틸실록산이다. 폴리실록산-기재 코팅은 2성분 또는 1성분 코팅일 수 있다. 바람직하게는, 코팅은 2파트 조성물이다. 이는 적어도 하나의 반응성 실리콘, 적어도 하나의 축합 촉매 및 적어도 하나의 가교제의 생성물 중합물 및/또는 경화물이거나 그를 포함할 수 있다.

반응성 실리콘은 바람직하게는 전형적으로 하기 화학식의 폴리디알킬실록산, 폴리디아릴실록산 또는 폴리알킬아릴실록산 중 적어도 하나이다.



여기서 각각의 R1은 히드록실 라디칼 또는



이고,

각각의 R2는 독립적으로 탄화수소 또는 플루오린화 탄화수소 라디칼을 나타내고, 각각의 R3 및 R4는 독립적으로 탄화수소 라디칼을 나타내고, a는 0 또는 1이고, m은 주위 온도 및 압력 조건 하에 상기 화합물의 점도가 50,000 센티포아즈 이하이도록 하는 값을 갖는다. 탄화수소 라디칼의 예는 C1-20 알킬, C6-20 아릴, C6-20 알크아릴, 비닐, 이소프로페닐, 알릴, 부테닐 및 헥세닐이다. 바람직한 예는 페닐, C1-4 알킬 및 특히 메틸을 포함한다.

플루오린화 탄화수소 라디칼의 예는 3,3,3-트리플루오로프로필이다. 바람직하게는, 각각의 R2, R3 및 R4는 알킬이고 더 바람직하게는 메틸이다.

생물오손 방출 코팅은 단순한 단일모드 조성물에 비해 이점을 갖는 것으로 공지된 이중모드 조성물을 제공하는, 평균 분자량이 상이한 2종 이상의 반응성 실리콘의 생성물 중합물이거나, 이를 포함할 수 있다.

축합 촉매는 RTV (실온 가황성) 물질의 축합 경화를 촉진시키는데 유용한 것으로 공지된 임의의 것일 수 있다. 적합한 촉매는 주석, 지르코늄, 티타늄 및 알루미늄 화합물을 포함한다. 예는 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 메톡시드, 디부틸주석 비스 (아세틸아세토네이트), 1,3- 디옥시프로판-티타늄 비스 (아세틸아세토네이트), 티타늄 나프테네이트, 테트라부틸 티타네이트, 지르코늄 옥타노에이트, 및 알루미늄 아세틸아세토네이트를 포함한다. 납, 철, 코발트, 망가니즈, 아연, 안티모니 및 비스무트와 같은 금속을 갖는 유기 산의 다양한 염 또한 사용될 수 있다. 바람직한 촉매는 주석 및 티타늄 화합물이다.

적합한 가교제는 삼관능성 (T) 및 사관능성 (Q) 실란을 포함한다. 이와 관련해서 용어 "관능성"은 실리콘-산소

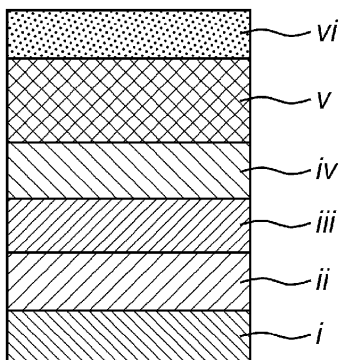
결합의 존재를 의미한다. 적합한 가교제는 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 2-시아노에틸트리메톡시실란, 메틸트리아세톡시실란, 테트라에틸 실리케이트 및 테트라-n-프로필 실리케이트를 포함한다. 바람직하게는, Q-관능성 화합물, 테트라알킬 실리케이트가 사용된다.

- [0132] 다른 첨가제는 강화 및 연장 (비-강화) 충전제를 포함한다. 적합한 강화 충전제는 전형적으로 300 나노미터 (nm)보다 유의하게 큰 평균 크기를 갖는 비교적 큰 응집된 입자의 형태로 상업적으로 입수가능하다. 바람직한 충전제는 실리카 충전제, 예컨대 발연 실리카 및 침강 실리카이다. 이들 2개 형태의 실리카는 각각 90-325 및 8-150 m²/g 범위의 표면적을 갖는다.
- [0133] 강화 충전제는 소수성으로 만들기 위해 처리제로 사전처리될 수 있다. 전형적인 처리제는 시클릭 실리콘, 예컨대 시클로옥타메틸테트라실록산 및 비-시클릭 및 시클릭 오르가노실라잔, 예컨대 헥사메틸디실라잔, 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실라잔, 헥사메틸시클로트리실라잔, 옥타메틸 시클로테트라실라잔, 및 그의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 특히 바람직한 치료제는 헥사메틸디실라잔이다.
- [0134] 비-강화 충전제는 이산화티타늄, 리토폰, 산화아연, 지르코늄 실리케이트, 산화철, 규조토, 탄산칼슘, 유리 섬유 또는 구체, 산화마그네슘, 산화크롬, 산화지르코늄, 산화알루미늄, 분쇄된 석영, 소성 점토, 활석, 카올린, 석면, 탄소, 흑연, 코르크, 목화 및 합성 섬유로부터 선택될 수 있다.
- [0135] 실리콘 조성물의 다양한 구성성분의 상대적인 비율은 넓은 한계 내에서 변화될 수 있다. 충전제의 양은 전형적으로 반응성 실리콘의 100 중량부 당 약 5-200 중량부 및 보다 전형적으로는 10-150 중량부이다. 촉매 및 가교제는 반응성 실리콘 및 충전제의 합을 기준으로 각각 0.001 내지 2.5 중량% 및 약 0.25 내지 5.0 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0136] 적합한 첨가 경화성 실리콘 코팅 물질은 또한 오존 방출 코트를 위해 사용될 수 있다. 이러한 첨가 경화성 코팅 물질은 EP 0874032에 기재된 바와 같이 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있다.
- [0137] 특정한 실시양태에서, FR 탑 코트는 가황성 실리콘 및 삼출액을 포함한다. 실리콘 중합체를 통해 매우 천천히 방출된 삼출액은 일반적으로 바람직하지 않은 유기체의 축적을 보다 더 지연시켜서 가황성 실리콘의 오존 방출 특성을 추가로 개선시킨다. 삼출액은 대기압에서 적어도 250℃의 비점을 갖는 화합물을 포함한다. 삼출액의 예는 실리콘 오일, 저분자량 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리이소시아네이트, 폴리우레탄, 폴리에폭시드를 포함한다. 삼출액은 특히 실리콘 오일이다. 실리콘 오일은 일반적으로 폴리디히드로카르빌 실록산으로 이루어지며, 이 중 히드로카르빌 기가 히테로원자로 치환될 수 있다. 히드로카르빌 기는 알킬 기, 특히 메틸 기일 수 있거나, 또는 그의 모두 또는 일부가 아릴 기, 특히 페닐 기일 수 있다.
- [0138] 실리콘 FR 탑 코트는 10-600 μm, 보다 전형적으로는 20-500 μm, 가장 전형적으로는 30-400 μm, 보다 바람직하게는 150-250 μm의 건조된 필름 두께일 수 있다. 층 (v)는 전형적으로 조성물의 25 중량% 내지 45 중량%를 나타낸다.
- [0139] 상업적으로 입수가능한 실리콘 탑 코트의 예는 PPG에 의해 판매되는 SIGMAGLIDE® 890이다.
- [0140] 층 (vi)
- [0141] 본 발명의 조성물은 FR 탑 코트 (v)를 보호하기 위해 FR 탑 코트 (v) 위로 그에 도포된 제거가능한 중합체 및/또는 보호 필름을 포함할 수 있으며, 이는 특히 조성물의 접착 층이 코팅될 표면 상에 도포된 후에 제거되어야 한다.
- [0142] 제거가능한 중합체 필름은 특히 폴리에스테르 또는 폴리프로필렌 필름일 수 있다. 이 필름은 층 (i), (ii), (iii), (iv) 및 (v)를 포함하는 조성물이 물로 권취되어 층 (v)가 층 (i)과 접촉하게 되는 경우에 실리콘 및/또는 삼출액이 접착 층 (ii)로 이동하는 것을 유리하게 예방한다.
- [0143] 유리하게는, 보호 필름 (vi)은 FR 탑 코트의 완전한 경화 및/또는 건조 전에 층 (v) 상에 도포되어, FR 탑 코트의 표면을, 특히 매우 평활 또는 엠보싱 표면으로 구축하는 것을 가능하게 한다.
- [0144] 본 발명의 조성물은 바람직하게는 층 (i), (ii), (iii), (iv), (v) 및 (vi)을 포함하고, 물로 권취되고 저장될 수 있다.
- [0145] 본 발명의 다층 자기-접착성 오존 방출 조성물의 제조 방법
- [0146] 본 발명에 따른 조성물은 하기 단계를 포함하는 방법에 따라 제조될 수 있다:

- [0147] a) 제거가능한 기저 라이너 (i)을 접착 층 (ii)로 코팅하는 단계;
- [0148] b) 접착 층 (ii)를 극성 기가 그래프팅된 폴리우레탄 또는 폴리올레핀으로부터 선택된 극성 열가소성 중합체를 포함하는 층 (iii)으로 코팅하는 단계;
- [0149] c) 층 (iii)을 실리콘 타이 코트 (iv)로 코팅하는 단계;
- [0150] d) 타이 코트 (iv)를 실리콘 오손 방출 탑 코트 (v)로 코팅하는 단계, 및
- [0151] e) 임의로, 실리콘 오손 방출 탑 코트 (v)를 제거가능한 중합체 필름으로 코팅하는 단계.
- [0152] 코팅된 구조물의 제조 방법 및 코팅된 구조물
- [0153] 또 다른 측면에서, 본 발명은 또한 구조물의 외부 표면의 적어도 일부를 본 발명에 따른 다층 자기-접착성 오손 방출 코팅 조성물로 코팅하는 단계를 포함하는 코팅된 구조물의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0154] 특정한 실시양태에서, 본 발명에 따른 조성물을 도포하기 전에, 코팅될 구조물의 외부 표면은 부식방지 층으로 예비 코팅되었다.
- [0155] 추가 측면에서, 본 발명은 추가로 본 발명에 따른 조성물로 적어도 부분적으로 코팅된 구조물에 관한 것이다. 코팅된 구조물은 특히 침지된 구조물이다. 코팅된 구조물의 예는 특히 선체, 특히 상업용 용기 또는 요트, 육상 구조물, 예컨대 발전소용 파이프라인, 어류 양식 및 해상 구조물에 사용되는 구조물이 있다.

도면

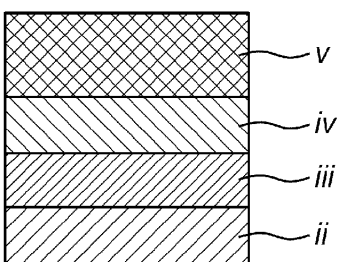
도면1



도면2



도면3



도면4

