



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0077197
 (43) 공개일자 2014년06월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 5/16 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
C09D 143/04 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7012353
 (22) 출원일자(국제) 2012년11월14일
 심사청구일자 2014년05월08일
 (85) 번역문제출일자 2014년05월08일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/079524
 (87) 국제공개번호 WO 2013/073580
 국제공개일자 2013년05월23일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2011-248877 2011년11월14일 일본(JP)

(71) 출원인
주고꾸 도료 가부시킴가이사
 일본국 히로시마켄 오타케시 메이지 신카이 1-7
 (72) 발명자
나이모토 준지
 일본국 히로시마켄 오타케시 메이지 신카이 1-7
주고꾸 도료 가부시킴가이사 내
이카다이 준나이
 일본국 히로시마켄 오타케시 메이지 신카이 1-7
주고꾸 도료 가부시킴가이사 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
서종완

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **방오도료 조성물, 방오도막, 방오기재 및 방오기재의 제조방법**

(57) 요약

본 발명에 따른 방오도료 조성물은 트라이소프로필실릴메타크릴레이트(i)로부터 유도되는 성분 단위(1), 트라이소프로필실릴아크릴레이트(ii)로부터 유도되는 성분 단위(2) 및 중합성 이중결합을 갖는 중합성 모노머(iii)로부터 유도되는 성분 단위(3)을 갖는 실릴아크릴계 공중합체를 포함하는 방오도료 조성물로, 실릴아크릴계 공중합체가 특정 조건을 충족시킨다. 이것에 의해 장기 저장 안정성이 우수하여 도막을 형성한 경우 장기 방오성 및 장기 내수성도 우수한 방오도료 조성물을 얻을 수 있다.

(72) 발명자

야마모토 겐지

일본국 히로시마켄 오타케시 메이지 신카이 1-7 주
고꾸 도쿄 가부시키가이샤 내

다나카 히데유키

일본국 히로시마켄 오타케시 메이지 신카이 1-7 주
고꾸 도쿄 가부시키가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

트리아소프로필실릴메타크릴레이트(i)로부터 유도되는 성분 단위(1), 트리아소프로필실릴아크릴레이트(ii)로부터 유도되는 성분 단위(2) 및 중합성 이중결합을 갖는 중합성 모노머(iii)(단 상기 (i) 및 (ii)를 제외한다.)로부터 유도되는 성분 단위(3)을 갖는 실릴아크릴계 공중합체(A)를 포함하는 방오도로 조성물로서, 상기 실릴아크릴계 공중합체(A)가 하기 조건 1~2를 충족시키는 것을 특징으로 하는 방오도로 조성물.

· 조건 1 : 성분 단위(1) 및 성분 단위(2)의 합계 중량((1)+(2))과 성분 단위(3)의 함유 중량의 함유 중량비 $([(1)+(2)]/(3))$ 는 50/50~90/10이다.

· 조건 2 : 성분 단위(1)의 함유 중량과 성분 단위(2)의 함유 중량의 함유 중량비((1)/(2))는 50/50을 초과하고 95/5 이하이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 중합성 모노머(iii)는 중합성 이중결합을 갖는 에스테르류 또는 중합성 이중결합을 갖는 카르복실산류인 것을 특징으로 하는 방오도로 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

추가로 로진류 및/또는 모노카르복실산 화합물(B)을 함유하는 것을 특징으로 하는 방오도로 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 실릴아크릴계 공중합체(A)의 함유 중량(W_A)과 상기 로진류 및/또는 모노카르복실산 화합물(B)의 함유 중량(W_B)의 함유 중량비(W_A/W_B)가 99.9/0.1~30/70인 것을 특징으로 하는 방오도로 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로 구리 화합물(C), 유기 방오제(D), 기타 첨가제(E) [가소제(e1), 체질안료(e2), 안료 분산제(e3), 착색안료(e4), 새깅 방지제(e5), 침강 방지제(e6), 탈수제(e7)], 용제(F)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1 종류 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 방오도로 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 방오도로 조성물을 경화시켜서 이루어지는 것을 특징으로 하는 방오도막.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 방오도로 조성물을 기재에 도포하거나 또는 함침시키고 기재에 도포 또는 함침시킨 도료 조성물을 경화시켜서 기재 상에 방오도막을 형성하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 방오기재.

청구항 8

제7항에 있어서,

해수 또는 담수와 접촉하는 것을 특징으로 하는 방오기재.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 기재가 수중 구조물, 선박 및 어구로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 방오 기재.

청구항 10

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 방오도료 조성물을 기재에 도포하거나 또는 함침시키고 기재에 도포된 도료 조성물 또는 함침한 도료 조성물을 경화시켜서 기재 상에 방오도막을 형성하는 것을 특징으로 하는 방오기재의 제조방법.

청구항 11

트리아소프로필실릴메타크릴레이트(i)로부터 유도되는 성분 단위(1), 트리아소프로필실릴아크릴레이트(ii)로부터 유도되는 성분 단위(2) 및 중합성 이중결합을 갖는 중합성 모노머(iii)(단 상기 (i) 및 (ii)를 제외한다.)로부터 유도되는 성분 단위(3)을 가지며, 하기 조건 1~2를 충족시키는 방오도료 조성물의 결합제 성분으로서 사용하기 위한 실릴아크릴계 공중합체.

· 조건 1 : 성분 단위(1) 및 성분 단위(2)의 합계 중량((1)+(2))과 성분 단위(3)의 함유 중량의 함유 중량비 $[(1)+(2)]/(3)$ 는 50/50~90/10이다.

· 조건 2 : 성분 단위(1)의 함유 중량과 성분 단위(2)의 함유 중량의 함유 중량비((1)/(2))는 50/50을 초과하고 95/5 이하이다.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 장기 저장 안정성을 갖고, 도막을 형성한 경우에는 우수한 방오성 및 내수성(장기 기계적 특성)을 발휘할 수 있는 방오도료 조성물, 그것으로부터 형성된 방오도막, 그 도막을 갖는 방오기재 및 방오기재의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 선박, 수중 구조물, 어망 등 수중에 장기간 노출되는 기재의 표면에는 굴, 홍합, 따개비 등의 동물류, 김 등의 식물류 및 박테리아 등 각종 수서생물이 부착되기 쉽다. 이들 수서생물이 기재 표면에서 번식하면 여러 가지 문제가 생긴다. 예를 들면 기재가 선박인 경우에는 선박의 흡수선으로부터 선저에 걸쳐 표면조도가 증가되어 버려, 그 결과 선박의 속도 저하 및 연비의 증가를 초래해 버린다. 또한 기재가 양식망이나 정치망 등의 어망인 경우, 수서생물에 의해 망목(網目)이 폐색되어 양식생물이나 어획생물의 산소결핍 치사 등의 중대한 문제를 발생시키는 경우가 있다. 또한 기재가 화력 발전소나 원자력 발전소 등의 해수의 급배수관인 경우, 해수(냉각수)의 급배수관이 폐색되거나 유속이 저하되어 순환 시스템에 지장을 초래하는 경우도 있다.

[0003] 이러한 문제에 대해서 각종 기재에 있어서 수서생물의 부착을 방지하기 위해 기재에 도포되는 방오도료(방오도료 조성물)의 연구 개발이 진행되고 있다.

[0004] 종래의 방오도료 조성물로서 수지 성분(바인더 성분)으로서 가수분해성 수지를 포함하는 도료 조성물이 알려져 있다. 그 대표예로서 트리오르가노실릴기를 함유하는 가수분해성 수지를 포함하는 도료 조성물이 개발되어 있고, 그 도료 조성물은 선박의 선저부 등에 수서생물의 부착을 방지하기 위해 도장된다.

[0005] 트리오르가노실릴기를 함유하는 가수분해성 수지는 일반적으로 모노머 성분으로서 트리아소프로필실릴아크릴레이트(TIPSA) 및/또는 트리아소프로필실릴메타크릴레이트(TIP SMA)를 (공)중합하여 이루어지는 것이 알려져 있다. 예를 들면 아래의 특허문헌 1~7에는 이들 (공)중합체를 포함하는 방오도료 조성물이 개시되어 있다.

[0006] 특허문헌 1에는 모노머 성분 100 중량부에 있어서 트리-i-프로필실릴(메타)아크릴레이트(a) 55~75 중량부, 메톡시에틸아크릴레이트(b) 2~20 중량부 및 그 밖의 중합성 모노머(c) 43~5 중량부를 포함하는 공중합체 및 방오제로 이루어지는 도료 조성물이 개시되어 있다.

[0007] 특허문헌 2에는 특정 메타크릴산트리유기규소에스테르 단량체, 특정 메타크릴산알콕시알킬에스테르 단량체 및 이들 단량체와 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체로부터 얻어지는 공중합체를 비히클로서 함유하는 방오도

료 조성물이 개시되어 있다.

- [0008] 특허문헌 3에는 특정 메타크릴산트리오르가노실릴에스테르 단량체와 특정 메타크릴산메톡시알킬에스테르 단량체로부터 얻어지는 공중합체와 로진 구리염 또는 로진 유도체의 구리염을 함유하는 방오도료 조성물이 개시되어 있다.
- [0009] 특허문헌 4에는 아크릴로일옥시기 등을 포함하는 실릴계 단량체와 특정 단량체로부터 얻어지는 공중합체 및 방오제를 필수 성분으로서 함유하는 도료 조성물이 개시되어 있다.
- [0010] 특허문헌 5에는 로진계 화합물, 아크릴로일옥시기 등을 포함하는 실릴계 단량체로부터 얻어지는 유기 실릴에스테르기 함유 중합체 및 방오제를 필수 성분으로서 함유하는 도료 조성물이 개시되어 있다.
- [0011] 특허문헌 6에는 (메타)아크릴산트리이소프로필실릴, 메타크릴산메틸 및 다른 (메타)아크릴산에스테르를 공중합하여 이루어지는 특정 유리 전이 온도 및 특정 수 평균 분자량을 갖는 (메타)아크릴산트리이소프로필실릴 공중합체, 로진 구리염 또는 로진 유도체의 구리염 및 아산화구리를 함유하는 방오도료 조성물이 개시되어 있다.
- [0012] 특허문헌 7에는 중합성 불포화 카르복실산트리오르가노실릴을 중합시켜 이루어지는 수 평균 분자량이 1000~20000인 중합체와 로진 아연염 또는 로진 유도체의 아연염을 함유하는 방오도료 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개 제2001-226440호 공보
- (특허문헌 0002) 일본국 특허공개 제2005-82725호 공보
- (특허문헌 0003) 국제공개 제2010/071180호
- (특허문헌 0004) 일본국 특허공개 평07-102193호 공보
- (특허문헌 0005) 일본국 특허공개 평10-30071호 공보
- (특허문헌 0006) 일본국 특허 제4340777호
- (특허문헌 0007) 국제공개 제2009/066632호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 그러나 특허문헌 1~7에서 개시되어 있는 바와 같은 가수분해성 수지 성분으로서 TIPSA 또는 TIP SMA의 단독 중합체 또는 이들의 공중합체를 포함하는 방오도료 조성물의 특성에는 아래와 같이 여전히 개선의 여지가 있었다.
- [0015] 먼저 본 발명자들이 검토한 바에 의하면 TIPSA의 단독 중합체를 포함하는 방오도료 조성물로 형성된 방오도막은 도막 소모성(갱신성)의 관점에서 양호하지만 도막 내부의 가수분해 반응의 진행이 비교적 빠르게 일어나 물에 침지하고 나서 조기에 크랙이 발생하는 경향이 있다. 또한 TIPSA의 단독 중합체는 도료 제조 중이나 도료의 저장 중에 있어서 수분의 혼입이나 온도의 상승에 의해 분해되기 쉬워져, 특히 2가의 금속 이온의 존재 하에서는 시간 경과에 따라 도료 점도가 상승한다고 하는 문제가 발생한다.
- [0016] 또한 이 도료 점도의 상승은 단독 중합체로부터 트리이소프로필실릴기가 이탈하여 산 폴리머가 되고(측쇄에 있어서 카르복실기가 생기고), 아산화구리나 아연화 유래의 구리 이온이나 아연 이온 등의 2가의 금속 이온을 매개로 카르복실기끼리가 결합하여 3차원 가교됨으로써 생기는 것으로 추정된다.
- [0017] 한편 TIP SMA의 단독 중합체를 포함하는 방오도료 조성물의 경우는 저장 안정성도 양호하고 일반적으로 내수성도 높다. 그 때문에 도막 내부의 가수분해 반응의 진행이 비교적 빠르게 일어나기 어렵지만 도막 소모성(갱신성)이 부족하기 때문에 방오도막의 정치 방오성도 충분하지 않다. 예를 들면 이 방오도막이 정박이 많은 선박에 사용된 경우 방오성은 불충분한 것이다. 또한 TIP SMA의 단독 중합체의 Tg는 높기 때문에 이 방오도막의 도막 경도가 지나치게 높은 경향이 있어 선체 강판의 휨, 팽창이나 수축에 추종할 수 없어 크랙이 발생하기 쉽다.

- [0018] 또한 상기 특허문헌 1~7에서 개시된 TIPSA 및 TIPSMA의 공중합체를 포함하는 도료 조성물의 경우는 방오도막의 도막 소모성 및 정치 방오성을 개선하지만, 방오도막을 해수에 침지한 경우(특히 장기적으로 침지한 경우)에 있어서의 외관 특성이나 부착성, 도료 조성물의 저장 안정성은 여전히 균형적으로 충분하게는 개선되지 않는다.
- [0019] 이와 같이 종래의 트리오르가노실릴기를 함유하는 가수분해성 수지를 포함하는 도료 조성물의 경우는 방오 특성, 외관 특성 및 부착성을 모두 양호하게 발휘하는 방오도막을 형성할 수 있는 동시에 양호한 저장 안정성도 발휘하는 것은 불가능하여, 각 특성은 트레이드 오프의 관계에 있었다.
- [0020] 이러한 종래의 트리아소프로필실릴(메타)아크릴레이트의 중합체를 포함하는 방오도료 조성물로는 해결할 수 없었던 점을 감안하여, 본 발명자들은 트리아소프로필실릴메타아크릴레이트와 트리아소프로필실릴아크릴레이트의 공중합체에 있어서 각 모노머로부터 유도되는 성분 단위를 특정 비율로 한정함으로써 방오도료 조성물의 장기 저장 안정성, 그 도료 조성물로 형성된 도막의 장기 방오성 및 장기 내수성을 양호하고 또한 균형적으로 발휘할 수 있는 것을 발견하였다.
- [0021] 즉 본 발명은 장기 저장 안정성이 우수하고, 도막을 형성한 경우 장기 방오성 및 장기 내수성도 우수한 방오도료 조성물을 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.
- [0022] 또한 그 도료 조성물을 사용하여 형성되는 장기 방오성과 장기 내수성이 우수한 방오도막 및 방오기재, 그리고 장기 방오성과 장기 내수성이 우수한 방오기재의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.

과제의 해결 수단

- [0023] 본 발명에 따른 방오도료 조성물은 트리아소프로필실릴메타아크릴레이트(i)로부터 유도되는 성분 단위(1), 트리아소프로필실릴아크릴레이트(ii)로부터 유도되는 모노머 성분 단위(2) 및 중합성 이중결합을 갖는 중합성 모노머(iii)(단 상기 (i) 및 (ii)를 제외한다.)로부터 유도되는 성분 단위(3)을 갖는 실릴아크릴계 공중합체(A)를 포함하는 방오도료 조성물로서, 상기 실릴아크릴계 공중합체(A)가 하기 조건 1~2를 충족시키는 것을 특징으로 한다.
- [0024] · 조건 1 : 성분 단위(1) 및 성분 단위(2)의 합계 중량((1)+(2))과 성분 단위(3)의 함유 중량의 함유 중량비 $[(1)+(2)]/(3)$ 가 50/50~90/10이다.
- [0025] · 조건 2 : 성분 단위(1)의 함유 중량과 성분 단위(2)의 함유 중량의 함유 중량비((1)/(2))는 50/50을 초과하고 95/5 이하이다.
- [0026] 본 발명의 방오도료 조성물에 있어서 상기 중합성 모노머(iii)는 중합성 이중결합을 갖는 에스테르류 또는 중합성 이중결합을 갖는 카르복실산류인 것이 바람직하다.
- [0027] 본 발명의 방오도료 조성물에 있어서 추가로 로진류 및/또는 모노카르복실산 화합물(B)을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0028] 본 발명의 방오도료 조성물에 있어서 실릴아크릴계 공중합체(A)의 함유 중량(W_A)과 로진류 및/또는 모노카르복실산 화합물(B)의 함유 중량(W_B)의 함유 중량비(W_A/W_B)가 99.9/0.1~30/70인 것이 바람직하다.
- [0029] 본 발명의 방오도료 조성물에 있어서 추가로 구리 화합물(C), 유기 방오제(D), 기타 첨가제(E) [가소제(e1), 체질안료(e2), 안료 분산제(e3), 착색안료(e4), 새깅 방지제(e5), 침강 방지제(e6), 탈수제(e7)], 용제(F)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종류 이상을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0030] 본 발명에 따른 방오도막은 상기 방오도료 조성물을 경화시켜서 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0031] 본 발명에 따른 방오기재는 상기 방오도료 조성물을 기재에 도포하거나 또는 함침시키고 기재에 도포 또는 함침시킨 도료 조성물을 경화시켜서 기재 상에 방오도막을 형성하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0032] 본 발명의 방오기재에 있어서 해수 또는 담수와 접촉하는 것이 바람직하다.
- [0033] 본 발명의 방오도막에 있어서 기재가 수중 구조물, 선박 및 어구로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것이 바람직하다.
- [0034] 본 발명에 따른 방오기재의 제조방법은 상기 방오도료 조성물을 기재에 도포하거나 또는 함침시키고 기재에 도포 또는 함침시킨 도료 조성물을 경화시켜서 기재 상에 방오도막을 형성하는 것을 특징으로 한다.

[0035] 본 발명에 따른 방오도로 조성물의 결합제 성분으로서 사용하기 위한 실릴아크릴계 공중합체는 트라이소프로필 실릴메타크릴레이트(i)로부터 유도되는 성분 단위(1), 트라이소프로필실릴아크릴레이트(ii)로부터 유도되는 모노머 성분 단위(2) 및 중합성 이중결합을 갖는 중합성 모노머(iii)(단 상기 (i) 및 (ii)를 제외한다.)로부터 유도되는 성분 단위(3)를 가지며, 하기 조건 1~2를 충족시키는 것을 특징으로 한다.

[0036] · 조건 1: 성분 단위(1) 및 성분 단위(2)의 합계 중량((1)+(2))과 성분 단위(3)의 함유 중량의 함유 중량비 $([(1)+(2)]/(3))$ 가 50/50~90/10이다.

[0037] · 조건 2: 성분 단위(1)의 함유 중량과 성분 단위(2)의 함유 중량의 함유 중량비((1)/(2))는 50/50을 초과하고 95/5 이하이다.

발명의 효과

[0038] 본 발명에 따른 방오도로 조성물은 장기 저장 안정성이 우수하고(특히 장기 저장 중에 있어서의 점도의 상승이 작고), 도막을 형성한 경우 장기 방오성(특히 정치 방오성) 및 장기 내수성(장기 기계적 특성: 수중, 특히 해수 중에 장기적으로 침지된 경우에 있어서의 도막의 부착성, 내마모성, 내크랙성 및 깨짐 등의 외관 특성 등)이 균형적으로 우수하다고 하는 효과를 발휘한다. 또한 본 발명에 따른 방오도막 및 방오기체는 우수한 장기 방오성 및 장기 내수성(장기 기계적 특성)을 균형적으로 발휘한다. 또한 본 발명에 따른 방오기체의 제조방법에 의하면 우수한 장기 방오성 및 장기 내수성을 발휘하는 방오기체를 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 아래에 본 발명에 따른 방오도로 조성물, 방오도막, 방오기체 및 방오기체의 제조방법에 대해서 상세하게 설명한다.

[0040] [방오도로 조성물]

[0041] 본 발명의 방오도로 조성물(방오도로)은 특정 실릴아크릴계 공중합체(A)를 함유하고 있지만 본 발명의 방오도로는 목적에 따라 임의 성분을 포함하고 있어도 된다.

[0042] 1. 실릴아크릴계 공중합체(A)

[0043] 이 실릴아크릴계 공중합체(A)는 트라이소프로필실릴메타크릴레이트(i)로부터 유도되는 성분 단위(1), 트라이소프로필실릴아크릴레이트(ii)로부터 유도되는 모노머 성분 단위(2) 및 중합성 이중결합을 갖는 중합성 모노머(iii)(단 상기 (i) 및 (ii)를 제외한다.)로부터 유도되는 성분 단위(3)를 갖는 실릴아크릴계 공중합체(A)이다.

[0044] 이 실릴아크릴계 공중합체는 하기 조건 1~2를 충족시키는 것을 특징으로 하고 있다.

[0045] 조건 1: 성분 단위(1) 및 성분 단위(2)의 합계 중량((1)+(2))과 성분 단위(3)의 함유 중량의 함유 중량비 $([(1)+(2)]/(3))$ 가 도막 가수분해성(소모성) 및 정치 방오성 등의 향상의 관점에서 50/50~90/10이고, 60/40~80/20인 것이 바람직하다.

[0046] 조건 2: 성분 단위(1)의 함유 중량과 성분 단위(2)의 함유 중량의 함유 중량비((1)/(2))가 도막 내수성(기계적 특성), 도막 가수분해성(소모성), 정치 방오성 및 저장 안정성 등의 향상의 관점에서 50/50을 초과하고 95/5 이하이며, 60/40~90/10인 것이 바람직하다.

[0047] 또한 편의상 조건 1 및 조건 2에 있어서의 함유 중량비를 각각 함유 중량비(I), 함유 중량비(II)라 칭하는 경우가 있다.

[0048] 이 실릴아크릴계 공중합체(A)는 도장 작업성, 장기 보존 안정성, 도막 내수성(기계적 특성), 도막 가수분해성(소모성), 정치 방오성, 도막 외관 등의 향상의 관점에서 본 발명의 방오도로 조성물 중에 통상 10~50 중량%, 바람직하게는 15~30 중량%의 양으로 포함되어 있는 것이 바람직하다. 또한 본 발명의 방오도로 조성물의 고형분(가열 잔분, 불휘발분) 100 중량% 중에 통상 5~50 중량%, 바람직하게는 10~30 중량% 정도의 양으로 포함되어 있는 것이 도장 작업성, 장기 보존 안정성, 도막 내수성(기계적 특성), 도막 가수분해성(소모성), 정치 방오성, 도막 외관 등을 향상시킬 수 있는 점에서 바람직하다. 여기서 방오도로 조성물 중에 포함되는 고형분(가열 잔분)이란 방오도로 조성물 1.5 g을 항온조 내에서 125℃의 조건 하에서 1시간 유지하여 휘발분을 제거하여 얻어진 것이다.

[0049] 중합성 이중결합을 갖는 중합성 모노머(iii)는 트라이소프로필실릴메타크릴레이트(i) 및 트라이소프로필실릴아

크릴레이트(ii)를 제외한 모노머를 의미하고, 중합성 이중결합(예를 들면 비닐기나 (메타)아크릴로일기)을 가지며 상기 (i), (ii) 또는 모노머(iii)와 공중합한다.

[0050] 중합성 모노머(iii)는 중합성 이중결합을 갖는 에스테르류 또는 중합성 이중결합을 갖는 카르복실산류인 것이 바람직하다. 중합성 모노머(iii)가 이러한 화합물이라면 트리이소프로필실릴메타크릴레이트(i)나 트리이소프로필실릴아크릴레이트(ii)와의 상용성이 양호하고, 트리이소프로필실릴메타크릴레이트(i)나 트리이소프로필실릴아크릴레이트(ii)와의 반응성이 같은 정도이기 때문에, 각 모노머에 유래하는 성분 단위가 균등하게(랜덤으로) 삽입되어 용제에 대해서도 상용성이 양호한 실릴아크릴계 공중합체(A)를 조제할 수 있다. 즉 각 모노머 간의 중합 반응성이 극단적으로 상이하여 각 모노머가 공중합하기 어려운 경우에는 얻어지는 중합체는 단독 중합체 또는 성분 단위가 불균일한 공중합체라고 하는 문제가 발생하지만, 중합성 모노머(iii)가 상기와 같은 화합물이라면 이러한 문제를 저감시켜 안정적으로 실릴아크릴계 공중합체(A)를 조제할 수 있다.

[0051] 중합성 모노머(iii)로서 사용되는 상기 에스테르류 및 카르복실산류로서는 상기 트리이소프로필실릴메타크릴레이트(i), 트리이소프로필실릴아크릴레이트(ii)를 제외한 (메타)아크릴산에스테르류, 모노카르복실산류, 디카르복실산류 또는 이들의 하프에스테르(모노에스테르)나 디에스테르, 비닐에스테르류를 들 수 있다. 또한 에스테르류 및 카르복실산류 이외의 중합성 모노머(iii)로서는 스티렌류를 들 수 있다.

[0052] 상기 중합성 모노머(iii)의 구체예로서는 예를 들면 (메타)아크릴산메틸에스테르, (메타)아크릴산에틸에스테르, (메타)아크릴산부틸에스테르, (메타)아크릴산2-에틸헥실에스테르, (메타)아크릴산라우릴에스테르, (메타)아크릴산트리데실에스테르, (메타)아크릴산스테아릴에스테르, (메타)아크릴산알릴에스테르, (메타)아크릴산시클로헥실에스테르, (메타)아크릴산벤질에스테르, (메타)아크릴산이소보닐에스테르, (메타)아크릴산메톡시에스테르, (메타)아크릴산에톡시에스테르, (메타)아크릴산글리시딜에스테르, (메타)아크릴산테트라히드로푸르푸릴에스테르, (메타)아크릴산히드록시에틸에스테르, (메타)아크릴산히드록시프로필에스테르, (메타)아크릴산히드록시부틸에스테르 등의 (메타)아크릴산에스테르류 ;

[0053] (메타)아크릴산 등의 모노카르복실산류 ;

[0054] 이타콘산, 말레산, 숙신산 등의 디카르복실산류 또는 이들의 하프에스테르(모노에스테르)나 디에스테르 ;

[0055] 스티렌, α-메틸스티렌 등의 스티렌류 ;

[0056] 초산비닐, 프로피온산비닐 등의 비닐에스테르류 ;

[0057] 등을 들 수 있고, 이들은 단독 또는 2종류 이상 사용된다.

[0058] 또한 실릴아크릴계 공중합체(A)의 중량 평균 분자량은 5000~100000인 것이 바람직하고, 10000~60000인 것이 보다 바람직하다. 중량 평균 분자량이 이러한 범위에 있는 실릴아크릴계 공중합체(A)를 포함하는 방오도료 조성물은 도막을 형성한 경우 도막의 가수분해성이 양호하고 정치 방오성을 한층 더 향상시킬 수 있는 동시에, 보다 우수한 장기 기계적 특성(물에 장기적으로 침지된 경우에 있어서의 기재, 하도(下塗) 도막 등에 대한 본 발명의 방오도막의 부착성 및 크랙 등의 외관 특성 등.)을 발휘할 수 있다.

[0059] 또한 상기 중량 평균 분자량은 겔투과 크로마토그래피(GPC)법에 의해 측정되고 표준 폴리스티렌 검량선을 사용하여 구한 값이다. 분자량 측정의 GPC 조건은 아래와 같다.

[0060] <GPC 조건>

[0061] 펌프 : 「HLC-8120GPC」 (도소(주) 제조)

[0062] 칼럼 : 「SuperH2000+H4000」 (도소(주) 제조, 6 mm(내경), 각 15 cm(길이))

[0063] 용리액 : 테트라히드로푸란(THF)

[0064] 기타 조건

[0065] 유속 : 0.500 ml/min.

[0066] 검출기 : RI

[0067] 칼럼 항온조 온도 : 40℃

[0068] 표준 물질 : 폴리스티렌

- [0069] 샘플 조제법 : 공중합체(A)를 포함하는 용액에 소량의 염화칼슘을 첨가하여 탈수한 후, 멤브레인 필터로 여과하여 얻어진 여과물을 GPC 측정 샘플로 하였다.
- [0070] 실릴아크릴계 공중합체(A)에 있어서 성분 단위(1) 및 성분 단위(2)의 합계 중량((1)+(2))과 성분 단위(3)의 함유 중량의 함유 중량비([(1)+(2)]/(3))(함유 중량비(I))는 50/50~90/10이고, 바람직하게는 55/45~85/15이며, 보다 바람직하게는 60/40~80/20이다.
- [0071] 함유 중량비(I)의 값이 상기 범위에 있으면 양호한 도막 가수분해성(소모성), 정치 방오성, 도막 내수성(기계적 특성)을 갖는 방오도로 조성물을 얻을 수 있다.
- [0072] 성분 단위(1)의 함유량과 성분 단위(2)의 함유량의 함유 중량비((1)/(2))(함유 중량비(II))는 50/50을 초과하고 95/5 이하이며, 바람직하게는 55/45~90/10이고, 보다 바람직하게는 60/40~85/15이며, 특히 바람직하게는 65/35~80/20이다.
- [0073] 함유 중량비(II)의 값이 이러한 범위에 있으면 방오도로 조성물로 형성된 방오도막은 물, 특히 해수에 침지한 경우에 충분한 도막 소모성(갱신성)을 발휘할 수 있기 때문에 양호한 정치 방오성 등의 장기 방오성을 나타내어 장기간에 걸쳐 크랙의 발생을 적게 할 수 있다.
- [0074] 실릴아크릴계 공중합체(A)는 트리아소프로필실릴메타크릴레이트(i), 트리아소프로필실릴아크릴레이트(ii) 및 중합성 이중결합을 갖는 중합성 모노머(iii)를 공지의 중합방법에 의해 공중합시켜서 조제된다. 중합방법으로서는 용액 중합, 괴상 중합, 세미 배치 중합, 현탁 중합, 배위 중합, 리빙 중합 또는 유화 중합에 있어서의 라디칼 또는 이온 중합 등을 들 수 있다.
- [0075] 그 중에서도 실릴아크릴계 공중합체(A)의 생산성 및 제조 작업성을 향상시키고 낮은 점도를 갖는 공중합체(A)를 조제할 수 있는 것을 고려하면 톨루엔, 크실렌, 메틸이소부틸케톤, 초산n-부틸 등의 범용되고 있는 유기 용제를 사용하여 상기 (i)~(iii)를 용액 중합하는 것이 바람직하다. 또한 이와 같이 공중합체(A)의 점도가 낮은 경우 방오도로 조성물의 점도를 저하시키기 위해서 첨가되는 용제의 양을 저감시킬 수 있기 때문에 VOC값을 저감시킬 수 있다. 또한 방오도로 조성물의 점도를 저감시킬 수 있는 것에 기인하여 도료 조성물의 도장 작업성, 방오도막의 외관성(레벨링성) 등도 향상시킬 수 있다.
- [0076] 또한 라디칼 중합 촉매로서는 공지의 것을 널리 사용할 수 있고, 예를 들면 일본국 특허공개 제2001-151830호 공보 [0099] 칸 등에 기재되어 있는 바와 같은 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)(AMBN), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스-이소부티로니트릴 등의 아조 화합물이나 벤조일퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트, t-부틸퍼옥시옥토에이트 등의 과산화물을 들 수 있다.
- [0077] 또한 중합 반응에 제공되는 모노머인 상기 (i)~(iii)의 첨가량(중량)의 비율은 각각 조제되는 공중합체에 포함되는 성분 단위(1)~(3)의 각 함유량(중량)의 비율과 일치하는 경향이 있다. 따라서 상기 조건 1~2는 중합 반응에 제공되는 모노머인 상기 (i)~(iii)의 첨가량(중량) 및 첨가 중량비((i)/(ii)나 ((i)+(ii))/((i)+(ii)+(iii)))를 토대로 하여 함유 중량비(I) 및 함유 중량비(II)를 목적하는 값으로 조정할 수 있다.
- [0078] 2. 로진류 또는 모노카르복실산 화합물(B)
- [0079] 본 발명의 방오도로 조성물은 그 조성물로 형성된 방오도막으로부터 그 방오제의 용출을 촉진하고, 특히 정치 방오성을 향상시킨다고 하는 관점에서 로진류 또는 모노카르복실산 화합물(B)이 포함되어 있어도 된다. 여기서 로진류로서는 검 로진, 우드 로진, 톨유 로진 등의 로진, 수소 첨가 로진, 불균화 로진 등의 로진 유도체 등을 들 수 있고, 모노카르복실산 화합물로서는 지방족 또는 지환식 모노카르복실산, 이들의 모노카르복실산 유도체 또는 이들의 금속염 등을 들 수 있다.
- [0080] 모노카르복실산 화합물의 구체예로서는 나프텐산, 시클로알케닐카르복실산, 비시클로알케닐카르복실산, 버사트산, 트리메틸이소부테닐시클로헥센카르복실산, 스테아르산, 히드록시스테아르산, 살리실산 및 이들의 금속염 등을 들 수 있다.
- [0081] 또한 본 발명의 방오도로 조성물에 있어서 공중합체(A)의 함유 중량(W_A)과 로진 또는 모노카르복실산 화합물(B)의 함유 중량(W_B)의 함유 중량비(W_A/W_B)는 바람직하게는 99.9/0.1~30/70, 보다 바람직하게는 95/5~35/65, 더욱 바람직하게는 90/10~40/60이다. 상기 함유 중량비가 이러한 범위에 있으면 방오도로 조성물로 형성된 방오도막에 있어서의 연소성(研掃性)(도막 소모성)을 높이는 효과가 있어 방오성(특히 정치 방오성)을 향상시킬 수 있

다.

[0082] 3. 구리 화합물(C)

[0083] 본 발명의 방오도로 조성물은 방오도로 조성물로 형성된 방오도막의 방오성을 더욱 향상시키기 위해서 구리 화합물(C)을 추가로 함유해도 된다. 구리 화합물로서는 유기계 또는 무기계 중 어느 구리 화합물이어도 되고, 예를 들면 아산화구리, 티오시안산구리, 백동(cupronickel), 구리 피리티온 등을 들 수 있다.

[0084] 또한 본 발명의 방오도로 조성물에 있어서 구리 화합물(C)의 함유량은 방오도막의 장기 방오성의 향상이라고 하는 관점에서는 공중합체(A) 100 중량부에 대해서 바람직하게는 10~800 중량부, 더욱 바람직하게는 100~750 중량부이다. 또한 구리 화합물(C)의 함유량은 방오도로 조성물(용제를 포함한다.) 100 중량%에 대해서 통상 0.1~70 중량%, 바람직하게는 0.1~60 중량% 정도이다.

[0085] 또한 이들 구리 화합물은 그 총 중량을 토대로 하여 2% 이상의 금속 구리를 포함하지 않는 구리 화합물인 것이 바람직하다.

[0086] 4. 유기 방오제(D)

[0087] 본 발명의 방오도로 조성물은 방오도로 조성물로 형성된 방오도막의 방오성을 더욱 향상시키기 위해서, 특히 식물성 해양생물에 대한 방오 효과를 향상시키기 위해서 유기 방오제(D)를 추가로 함유할 수 있다. 유기 방오제(D)는 상기 유기계의 구리 화합물을 제외하고 방오도막에 방오성을 부여하는 유기 화합물이라면 특별히 한정되지 않는다.

[0088] 유기 방오제(D)로서는 예를 들면 아연 피리티온 등의 금속 피리티온류, 4,5-디클로로-2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온, 4-브로모-2-(4-클로로페닐)-5-(트리플루오로메틸)-1H-피롤-3-카르보니트릴, 피리딘트리페닐보란, N,N-디메틸디클로로페닐요소, 2,4,6-트리클로로페닐말레이미드, 2,4,5,6-테트라클로로이소프탈니트릴, 비스디메틸디티오카르바모일 아연에틸렌비스디티오카바메이트, 클로로메틸-n-옥틸디설피드, N,N'-디메틸-N'-페닐-(N-플루오로디클로로메틸티오)설파미드, 테트라알킬티우람디설피드, 아연디메틸디티오카바메이트, 아연에틸렌비스디티오카바메이트, 2,3디클로로-N-(2',6'-디에틸페닐)말레이미드, 2,3디클로로-N-(2'-에틸-6'-메틸페닐)말레이미드 등을 들 수 있다.

[0089] 본 발명의 방오도로 조성물에 있어서 유기 방오제(D)의 함유량은 방오도로 조성물로 형성된 방오도막의 장기 방오성, 도막 내수성 유지(기계적 특성 유지)의 향상이라고 하는 관점에서는 공중합체(A) 100 중량부에 대해서 바람직하게는 0.1~500 중량부, 더욱 바람직하게는 0.5~300 중량부이다. 또한 유기 방오제(D)의 함유량은 방오도로 조성물(용제를 포함한다.) 100 중량%에 대해서 통상 0.1~30 중량%, 바람직하게는 0.1~20 중량% 정도이다.

[0090] 5. 기타 첨가제(E)

[0091] 본 발명의 방오도로 조성물은 가소제(e1), 체질안료(e2), 안료 분산제(e3), 착색안료(e4), 새깅 방지제(e5), 침강 방지제(e6), 탈수제(e7)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종류 이상의 첨가제(E)를 함유하고 있어도 된다. 아래에 이들 첨가제(E)에 대해서 상세하게 설명한다.

[0092] 가소제(e1)

[0093] 본 발명의 방오도로 조성물은 얻어지는 방오도막의 내크랙성을 향상시키기 위해서 가소제(e1)를 포함하는 것이 바람직하다. 가소제(e1)로서는 염화 파라핀(염소화 파라핀), 석유 수지류, 케톤 수지, TCP(트리카레실 포스페이트), 폴리비닐에틸에테르, 디알킬프탈레이트 등을 들 수 있다. 방오도로 조성물로 형성된 방오도막의 도막 내수성(기계적 특성), 도막 가수분해성(소모성)의 향상이라고 하는 관점에서는 가소제(e1)는 이들 중에서도 염화 파라핀(염소화 파라핀), 석유 수지류 또는 케톤 수지인 것이 바람직하다. 또한 가소제(e1)는 1종 단독으로 사용되어도 되고 2종류 이상 조합해서 사용되어도 된다.

[0094] 염화 파라핀은 직쇄상 또는 분지상 중 어느 분자 구조를 가져도 되고, 실온(예 : 23℃) 조건 하에서 액상이어도 되며 고체상(예를 들면 분말상)이어도 된다.

[0095] 또한 염화 파라핀은 1분자 중 통상 8~30개, 바람직하게는 10~26개의 평균 탄소수를 가지고 있다. 이러한 염화 파라핀을 포함하는 방오도로 조성물은 크랙(깨짐)이나 박리 등이 적은 방오도막을 형성할 수 있다. 또한 상기 평균 탄소수가 8 미만에서는 방오도막에 있어서 크랙의 발생을 억제하는 효과가 부족한 경우가 있고, 한편 상기 평균 탄소수가 30을 초과하면 방오도막의 가수분해성(경신성, 연소성)이 작아져 그 결과 방오성이 뒤떨어져 버리는 경우가 있다.

- [0096] 또한 염화 파라핀에 있어서 점도(단위 포이즈, 측정온도 25℃)는 통상 1 이상, 바람직하게는 1.2 이상이고, 비중(25℃)은 통상 1.05~1.80, 바람직하게는 1.10~1.70이다.
- [0097] 염화 파라핀의 염소화율(염소 함유량)은 염화 파라핀을 100 중량%로 한 경우 통상 35~70 중량%이고, 바람직하게는 35~65 중량%이다. 이러한 염소화율을 갖는 염화 파라핀을 포함하는 방오도로 조성물은 크랙(깨짐), 박리 등이 적은 도막을 형성할 수 있다. 이러한 염화 파라핀의 구체예로서는 「도요파라크스 150」이나 「도요파라크스 A-70」(모두 도소(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0098] 또한 석유 수지류로서는 C5계, C9계, 스티렌계, 디클로로펜타디엔계 및 이들의 수소 첨가물 등을 들 수 있다. 석유 수지류의 구체예로서는 「퀀톤 1500」이나 「퀀톤 1700」(모두 닛폰 세온(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0099] 본 발명의 방오도로 조성물에 있어서 가스제(e1)의 함유량은 방오도로 조성물로 형성된 방오도막의 도막 가수분해성(소모성), 방오성 및 도막 내수성(기계적 특성)의 향상이라고 하는 관점에서는 공중합체(A) 100 중량부에 대해서 바람직하게는 0.1~300 중량부, 보다 바람직하게는 0.1~200 중량부, 더욱 바람직하게는 0.1~150 중량부이다.
- [0100] 또한 가스제(e1)의 함유량은 방오도로 조성물(용제를 포함한다.) 100 중량%에 대해서 통상 0.1~30 중량%, 바람직하게는 0.1~20 중량% 정도이다.
- [0101] 체질안료(e2)
- [0102] 체질안료(e2)는 방오도로 조성물로 형성된 방오도막의 내크랙성 등의 도막 물성을 향상시킬 수 있다.
- [0103] 체질안료(e2)로서는 예를 들면 탈크, 실리카, 마이카, 클레이, 칼륨장석, 산화아연, 탄산칼슘, 카올린, 알루미늄 화이트, 화이트 카본, 수산화알루미늄, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 황산바륨 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 탈크, 실리카, 마이카, 클레이, 탄산칼슘, 카올린, 황산바륨, 칼륨장석, 산화아연이 바람직하다. 또한 탄산칼슘 및 화이트 카본은 각각 후술하는 침강 방지제(e6) 및 광택 제거제로서도 사용된다.
- [0104] 본 발명의 방오도로 조성물에 있어서 체질안료(e2)의 함유량은 방오도로 조성물로 형성된 방오도막의 도막 내수성(기계적 특성), 방오성, 도막 가수분해성(소모성)의 향상이라고 하는 관점에서는 공중합체(A) 100 중량부에 대해서 바람직하게는 0.1~500 중량부, 보다 바람직하게는 50~300 중량부이다.
- [0105] 또한 체질안료(e2)의 함유량은 방오도로 조성물(용제를 포함한다.) 100 중량%에 대해서 통상 0.1~50 중량%, 바람직하게는 0.1~40 중량% 정도이다.
- [0106] 안료 분산제(e3)
- [0107] 안료 분산제(e3)로서는 공지의 유기계 또는 무기계의 각종 안료 분산제를 들 수 있다. 안료 분산제로서는 지방족 아민 또는 유기산류(예를 들면 「듀오민 TDO」(LION(주) 제조), 「Disperbyk101」(BYK(주) 제조))를 들 수 있다.
- [0108] 본 발명의 방오도로 조성물에 있어서 안료 분산제(e3)의 함유량은 방오도로 조성물의 도료 점도를 저감시키는 효과나 방오도막의 색 분리 방지 효과의 향상이라고 하는 관점에서는 공중합체(A) 100 중량부에 대해서 바람직하게는 0.01~100 중량부, 보다 바람직하게는 0.01~50 중량부이다.
- [0109] 또한 안료 분산제(e3)의 함유량은 방오도로 조성물(용제를 포함한다.) 100 중량%에 대해서 통상 0.1~10 중량%, 바람직하게는 0.1~5 중량% 정도이다.
- [0110] 착색안료(e4)
- [0111] 본 발명의 방오도로 조성물은 방오도로 조성물로 형성되는 방오도막의 색조를 조절하거나 임의의 색조를 부여하기 위해서 착색안료(e4)를 포함하고 있어도 된다.
- [0112] 착색안료(e4)로서는 공지의 유기계 또는 무기계의 각종 착색안료를 들 수 있다. 유기계의 착색안료로서는 카본 블랙, 나프톨 레드, 프탈로시아닌 블루 등을 들 수 있다. 또한 무기계의 착색안료로서는 벵갈라, 바라이트 분말, 티탄백, 황색 산화철 등을 들 수 있다.
- [0113] 또한 본 발명의 방오도로 조성물에 있어서 착색안료(e4)와 함께 또는 착색안료(e4) 대신에 염료 등의 착색안료(e4)를 제외한 착색제가 포함되어 있어도 된다.
- [0114] 본 발명의 방오도로 조성물에 있어서 착색안료(e4)의 함유량은 방오도로 조성물로 형성된 방오도막의 착색성,

은폐성, 폭로 변색성, 방오성, 도막 내수성(기계적 특성)의 향상이라고 하는 관점에서는 공중합체(A) 100 중량부에 대해서 바람직하게는 0.01~100 중량부, 보다 바람직하게는 0.01~10 중량부이다.

[0115] 또한 착색안료(e4)의 함유량은 방오도로 조성물(용제를 포함한다.) 100 중량%에 대해서 통상 0.1~30 중량%, 바람직하게는 0.1~20 중량% 정도이다.

[0116] 새깅 방지제(e5)

[0117] 본 발명의 방오도로 조성물은 방오도로 조성물을 사용하여 기재를 도장할 때에 그 도료 조성물에 의한 새깅의 발생을 저감시킬 수 있다고 하는 관점에서 새깅 방지제(e5)(흐름 방지제라고도 한다)를 포함하고 있어도 된다.

[0118] 새깅 방지제(e5)로서는 아마이드 왁스, 수소 첨가 피마자유 왁스나 이들의 혼합물, 합성 미분 실리카 등을 들 수 있다. 그 중에서도 새깅 방지제(e5)는 아마이드 왁스 또는 합성 미분 실리카인 것이 바람직하다. 새깅 방지제(e5)로서 아마이드 왁스 또는 합성 미분 실리카를 사용하면 방오도로 조성물의 저장 안정성을 향상시키는 것이나, 방오도막을 형성한 후 그 방오도막 상에 동종 도료 조성물(방오도로 조성물) 또는 이종 도료 조성물로 이루어지는 도막(상도 도막)을 형성한 경우 그 방오도막과 상도(上塗) 도막 사이의 밀착성(층간 밀착성, 덧칠성)의 저하를 방지하는 것이 가능해진다.

[0119] 또한 새깅 방지제(e5)의 시판품으로서는 「디스퍼론 A630-20XC」(구스모토 가세이(주) 제조)나 「ASAT-250F」(이토 세이유(주) 제조)를 들 수 있다.

[0120] 본 발명의 방오도로 조성물에 있어서 새깅 방지제(e5)의 함유량은 공중합체(A) 100 중량부에 대해서 바람직하게는 0.1~100 중량부, 보다 바람직하게는 0.1~50 중량부이다. 또한 새깅 방지제(e5)의 함유량은 방오도로 조성물(용제를 포함한다.) 100 중량%에 대해서 통상 0.1~20 중량%, 바람직하게는 0.1~10 중량% 정도이다. 새깅 방지제(e5)의 함유량을 이러한 범위로 설정하면 방오도로 조성물의 저장 안정성을 향상시키는 것이나, 방오도막을 형성한 후 그 방오도막 상에 동종 도료 조성물(방오도로 조성물) 또는 이종 도료 조성물로 이루어지는 도막(상도 도막)을 형성한 경우 그 방오도막과 상도 도막 사이의 밀착성(층간 밀착성, 덧칠성)의 저하를 방지하는 것이 가능해진다.

[0121] 침강 방지제(e6)

[0122] 본 발명의 방오도로 조성물은 저장 중의 도료 조성물에 있어서 침전물의 발생을 방지할 수 있고 교반성도 향상시킬 수 있다고 하는 관점에서 침강 방지제(e6)를 포함하고 있어도 된다.

[0123] 침강 방지제(e6)로서는 유기 점토계 Al, Ca 또는 Zn의 아민염, 폴리에틸렌계 왁스, 산화폴리에틸렌계 왁스 등을 들 수 있다. 그 중에서도 침강 방지제(e6)는 산화폴리에틸렌계 왁스인 것이 바람직하다. 또한 산화폴리에틸렌계 왁스의 시판품으로서는 「디스퍼론 4200-20X」(구스모토 가세이(주) 제조)를 들 수 있다.

[0124] 본 발명의 방오도로 조성물에 있어서 침강 방지제(e6)의 함유량은 공중합체(A) 100 중량부에 대해서 바람직하게는 0.1~100 중량부, 보다 바람직하게는 0.1~50 중량부이다. 또한 침강 방지제(e6)의 함유량은 방오도로 조성물(용제를 포함한다.) 100 중량%에 대해서 통상 0.1~20 중량%, 바람직하게는 0.1~10 중량% 정도이다. 침강 방지제(e6)의 함유량을 이러한 범위로 설정하면 방오도로 조성물의 저장 안정성을 향상시키는 것이나, 방오도막을 형성한 후 그 방오도막 상에 동종 도료 조성물(방오도로 조성물) 또는 이종 도료 조성물로 이루어지는 도막(상도 도막)을 형성한 경우 그 방오도막과 상도 도막 사이의 밀착성(층간 밀착성, 덧칠성)의 저하를 방지하는 것이 가능해진다.

[0125] 탈수제(e7)

[0126] 본 발명의 방오도로 조성물은 저장 안정성이 양호한 공중합체(A)를 사용함으로써 우수한 저장 안정성을 갖지만 필요에 따라 탈수제(e7)를 첨가함으로써 보다 더욱 우수한 장기 저장 안정성을 얻는 것이 가능해진다. 탈수제(e7)로서는 무기계 탈수제로서 합성 제올라이트 및 무수 석고·반수 석고로 이루어진 군으로부터, 또한 유기계 탈수제로서는 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라부톡시실란, 테트라페톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 트리메틸에톡시실란 등의 알콕시실란류 또는 그 축합물인 폴리알콕시실란류, 오르토포름산 메틸, 오르토포름산에틸 등의 오르토포름산 알킬에스테르류로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종류 이상의 탈수제가 바람직하다. 이들 탈수제(e7)는 공중합체(A) 100 중량부에 대해서 0.1~50 중량부로 포함되는 것이 바람직하다.

[0127] 6. 용제(F)

- [0128] 본 발명의 방오도로 조성물은 공중합체(A) 등의 분산성을 향상시키거나 그 조성물의 점도를 조정하기 위해서 필요에 따라 물 또는 유기 용제 등의 용제(F)를 포함하고 있어도 된다. 또한 본 발명의 방오도로 조성물은 용제(F)로서 공중합체(A)를 조제할 때에 사용한 용제를 포함하고 있어도 되고 공중합체(A)와 필요에 따라 기타 성분을 혼합할 때에 별도로 첨가된 용제를 포함하고 있어도 된다.
- [0129] 유기 용제로서는 크실렌, 톨루엔, 에틸벤젠 등의 방향족계 유기 용제; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; 에탄올, 이소프로필알코올, n-부탄올, 이소부탄올 등의 지방족(탄소수 1~10, 바람직하게는 2~5 정도)의 1가 알코올류; 초산에틸, 초산부틸 등의 에스테르계 용제; 등을 들 수 있다.
- [0130] 본 발명의 방오도로 조성물 중의 용제(F)의 함유량은 방오도로 조성물 100 중량%로 한 경우 통상 20~80 중량%, 바람직하게는 30~70 중량%인 경우가 많다.
- [0131] [방오도로 조성물의 제조방법]
- [0132] 본 발명의 방오도로 조성물은 공지의 방법을 적절히 이용하여 제조되어도 된다. 예를 들면 공중합체(A)와 필요에 따라 (B)~(F) 성분을 한번에 또는 임의의 순서로 교반 용기에 첨가하고 공지의 교반·혼합 수단으로 각 성분을 혼합하여 용제 중에 분산 또는 용해시키면 된다.
- [0133] 또한 상기와 같이 공중합체(A) 등을 용제 중에 분산 또는 용해를 한 후에 아마이드 왁스(예를 들면 디스퍼론 630-20X 등)를 첨가하고 분산하여(예를 들면 10~20분간 정도) 방오도로 조성물을 조제하는 것이 바람직하다. 얻어진 방오도로 조성물을 기재에 도포했을 때에 새김의 발생을 저감시킬 수 있기 때문이다.
- [0134] 교반·혼합 수단으로서의 하이스피드 디스퍼, 샌드 그라인드 밀, 바스켓 밀, 볼 밀, 쓰리롤, 로스 믹서, 플래니터리 믹서, 만능 시나가와 교반기 등을 들 수 있다.
- [0135] [방오도막 및 방오기재]
- [0136] 본 발명의 방오도막은 본 발명의 방오도로 조성물을 예를 들면 자연 건조 또는 히터 등의 건조 수단을 사용하여 경화시켜서 이루어진다.
- [0137] 또한 본 발명의 방오기재는 본 발명의 방오도로 조성물을 기재(목적물, 피도장물)에 예를 들면 에어 스프레이, 에어리스 스프레이, 브러시, 롤러 등의 도장 수단을 사용하여 도포하거나 또는 함침시켜서 기재에 도포 또는 함침시킨 도료 조성물을, 예를 들면 자연 건조(실온 정도의 온도) 또는 히터 등의 건조 수단을 사용하여 건조·경화시켜서 기재 상에 방오도막을 형성하여 이루어진다.
- [0138] 여기서 상기 기재로서는 특별히 한정되지 않지만 적합하게는 해수 또는 담수에 접촉하는 기재로, 구체적으로는 각종 발전소(화력, 원자력)의 급배수구나 연안도로, 해저터널, 항만설비 또는 운하·수로 등의 각종 해양·하천 토목공사에 있어서 사용되는 옹기확산 방지막 등의 수중 구조물, FRP선 등의 선박(특히 선박의 흘수부로부터 선저 부분), 어업자재(로프, 어망 등의 어구, 부자 또는 부이 등)를 들 수 있다.
- [0139] 이들 기재의 재질은 특히 선박의 경우는 강, 알루미늄, 목재 등을 들 수 있고, 어망 등의 경우는 천연·합성 섬유를 들 수 있으며, 또한 부자, 부이 등의 경우는 합성 수지계의 것을 들 수 있고, 수중에 있어서 방오성 등이 요구되는 기재인 한 그 재질은 특별히 한정되지 않는다.
- [0140] 이들 기재의 표면 특히 기재가 선저 등인 경우에는 통상 강제 기재의 표면에 방청도료 등의 프라이머를 하도한 후의 프라이머 처리 기재의 표면에, 상기와 같은 방법으로 1회 또는 복수 회 본 발명의 방오도로 조성물(방오도료)을 도포하고 도포 또는 함침(특히 기재가 어망 등인 경우)시킨 방오도로 조성물을 경화시켜서 방오도막을 형성하면 갈파래, 따개비, 파래, 갯지네(Serpula), 굴, 큰다발이끼벌레 등의 수서생물의 부착을 장기간에 걸쳐 방지하는 특성(방오성, 특히 정치 방오성)이 우수하고, 특히 방오도막에 방오성분(예, 구리 또는 구리 화합물(C 성분), 유기 방오제(D 성분))이 포함되는 경우 장기에 걸쳐 방오성분을 서방할 수 있다.
- [0141] 또한 기재가 선박(특히 그 선저), 수중 구조물 등인 경우에는(통상 기재 표면에는 프라이머 처리나 에폭시 수지, 비닐 수지계 도료, 아크릴 수지계 도료, 우레탄 수지계 도료 중 어느 것으로부터 형성된 층을 갖는 경우도 있다.) 그 기재 표면에 방오도로 조성물을 복수 회 도포(두꺼운 칠: 건조 막두께 100~600 μm 정도)하여 얻어지는 방오기재는 우수한 방오성과 함께 적당한 가요성 및 우수한 내크랙성을 균형적으로 발휘한다.
- [0142] 또한 상기 방오기재를 제조함에 있어서 기재가 열화 방오도막 부착 강판이나 어망 등인 경우에는 기재 표면에 본 발명의 방오도로 조성물을 직접 도포 또는 함침(어망 등인 경우)해도 되고, 또한 기재가 강판 생지인 경우에는 기재 표면에 방청제나 프라이머 등의 하지재(下地材)를 사전에 도포하여 하지층을 형성한 후에 그 하지층의

표면에 본 발명의 도료 조성물을 도포해도 된다. 또한 본 발명의 방오도막 또는 종래의 방오도막이 형성된 기재의 표면에 보수를 목적으로 하여 본 발명의 방오도막을 추가로 형성해도 된다.

[0143] 또한 방오도막의 두께는 특별히 한정되지 않지만 기재가 선박이나 수중 구조물인 경우 예를 들면 30~250 μm /회 정도이다.

[0144] 이와 같이 본 발명의 방오도막을 갖는 수중 구조물은 장기간에 걸쳐 수서생물의 부착을 방지할 수 있는 것에 기인하여 수중 구조물의 기능을 장기간 유지할 수 있다. 또한 본 발명의 방오도막을 갖는 어망은 환경오염의 우려가 적은 데다 수서생물의 부착을 방지할 수 있는 것에 기인하여 망목의 폐색을 방지할 수 있다.

[0145] **실시예**

[0146] 아래에 실시예를 토대로 본 발명에 대해서 더욱 구체적으로 설명하지만 본 발명은 이들 실시예에 의해 조금도 한정되는 것이 아니다. 또한 「실시예」의 항목에 있어서 「%」란 특별히 언급이 없는 한 중량%를 나타낸다.

[0147] [제조예 A1]

[0148] 교반기, 환류 냉각기, 온도계, 질소 도입관 및 적하 깔때기를 구비한 반응용기에 크실렌 53부를 첨가하고 질소 분위기 하에서 크실렌을 교반기로 교반하면서 상압 하에 반응용기 내의 크실렌의 온도가 85℃가 될 때까지 가열하였다. 반응용기 내의 크실렌의 온도를 85℃로 유지하면서 TIPSMA(트리아소프로필실릴메타크릴레이트) 75 중량부, TIPSA(트리아소프로필실릴아크릴레이트) 5 중량부, EA(에틸아크릴레이트) 10 중량부, MMA(메틸메타크릴레이트) 10 중량부 및 AMBN(2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)) 1 중량부로 이루어지는 모노머 혼합물을 적하 깔때기를 사용하여 2시간에 걸쳐 반응용기 내에 첨가하였다.

[0149] 이어서 추가로 반응용기 내에 t-부틸퍼옥시옥토에이트 0.5 중량부를 첨가하고 상압 하에 반응용기 내의 액온을 85℃로 유지하면서 2시간 교반기로 교반을 계속하여 반응용기 내의 액온을 85℃에서 110℃로 올려 1시간 가열한 후, 반응용기 내에 크실렌 14 중량부를 첨가하여 반응용기 내의 액온을 저하시키고 액온이 40℃가 된 시점에서 교반을 멈추어 실릴(메타)아크릴레이트 공중합체(중합체(A))를 포함하는 공중합체 용액(A1)을 조제하였다.

[0150] 하기 「(공)중합체 용액 및 (공)중합체의 특성 평가」에 기재된 시험 조건에 준거하여 얻어진 공중합체 용액(A1)의 가열 잔분 함유율(중량%)을 산출하고 그 용액에 포함되는 중합체의 중량 평균 분자량(M_w)을 측정하였다(결과를 표 1에 나타낸다).

표 2

수지 제조에 중합체 용액 번호	제조예 B1	제조예 B2	제조예 B3	제조예 B4	제조예 B5	제조예 B6	제조예 B7
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
머너군 C_{10} 에	(i) TIPSMA(중량부)	70	35	20	10	20	30
	(ii) TIPSMA(중량부)		70	35	50	60	40
	(iii) EA(중량부)	10	10	10	10	10	10
	(iv) MMA(중량부)	20	20	20	20	20	30
반응 개시제	AMBN(중량부)						
	t-부틸퍼옥시옥토포에이트(중량부)	1	1.2	1.2	1	1	1.4
	중합체 용액 중의 가열 잔분율(중량%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	중합체 용액 중의 가열 잔분율(중량%)	59.8	60.4	59.8	60.2	60.6	59.1
제품 평가	중합체 용액 중의 Mw	29,223	28,578	28,921	30,002	29,256	27,774
	중합체 용액의 점도 (mPa·s)	1,924	484	992	808	563	1,254
	(i)/(ii) (중량비) * 1	100.0	0.0	50.0	28.6	14.3	33.3
	((i)+(ii)) 함유율 (중량%) * 2	0.0	100.0	50.0	71.4	85.7	66.7
	70	70	70	70	70	60	80

[0155]

[0156] [실시예 1]

[0157] <방오도로 조성물의 조제>

[0158] 폴리에틸렌 용기(용량 : 1000 ml)에 용제로서 크실렌 18.2 중량부 및 B 성분으로서 트리메틸이소부테닐시클로헥센카르복실산(50% 크실렌 용액) 4.0 중량부를 첨가하고 트리메틸이소부테닐시클로헥센카르복실산이 크실렌에 균일하게 용해될 때까지 페인트 셰이커를 사용하여 혼합하였다.

[0159] 이어서 폴리에틸렌 용기에 중합체 용액(A1) 18 중량부를 첨가하고 균일하게 분산 또는 용해될 때까지 페인트 셰이커를 사용하여 혼합한 후, 추가로 폴리에틸렌 용기에 첨가제(1)(탈크 FC-1 3.0 중량부, 산화아연(아연화 3호) 4.0 중량부, 아산화구리 NC301 45 중량부, 노바 팜 레드 F5RK 0.3 중량부, 티탄백 R-5N 2.0 중량부, 코피 오마딘(구리 피리티온) 1.0 중량부 및 디스퍼론 4200-20X 2.0 중량부)를 첨가하고 1시간 페인트 셰이커를 사용해서 교반하여 이들 성분을 분산시켰다.

[0160] 분산 후 추가로 디스퍼론 630-20X 2.5 중량부를 첨가하고 20분간 페인트 셰이커를 사용하여 교반한 후 여과망

(체눈의 크기 : 80 메시)으로 여과하고 잔사를 제거하여 여과물(도료 조성물 A1)을 얻었다. 또한 상기 각종 첨가제의 제조원 등에 대해서는 표 8에 나타낸다.

- [0161] 얻어진 도료 조성물을 사용하여 하기 「도료 특성 평가」에 기재된 시험 조건에 준거해서 각종 특성을 평가하였다. 얻어진 결과를 표 5에 나타낸다.
- [0162] [실시예 2~24 및 비교예 1~9]
- [0163] 실시예 1에서 사용된 용제, 중합체 용액, B 성분 및 첨가제(1)를 표 3~4에 나타내어진 바와 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 도료 조성물을 조제하고 각종 도료 특성을 평가하였다. 얻어진 결과를 표 5~6에 나타낸다.
- [0164] 또한 표 5~6에 나타내어지는 도료 조성물 A2~A24 및 도료 조성물 B1~B9은 각각 실시예 2~24 및 비교예 1~9에서 얻어진 도료 조성물을 가리킨다.

표 4

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
중합체 용액	18	18							9
B1	18								9
B2		18							
B3			18						
B4				18					
B5					18				
B6						18	18		
B7								18	
B 성분	4	4	4	4	4			4	4
트리메틸이소부테닐 시클로헥센카르복실산 (50% 크실렌 용액)									
메시트산						2			
모진							2		
기	4	4	4	4	4	4	4	4	4
타	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
아연화 3호									
나프톨 레드 F5RK									
티탄백 R-5N									
디스퍼론 4200-20X									
탈크 FC-1									
구리 파라티온	1	1	1	1	1	1	1	1	1
아산화구리 NC301	45	45	45	45	45	45	45	45	45
4.5-디클로로-2-n옥 틸-4-이소티아졸린 -3-온					5	5	5	5	
크실렌									
디스퍼론 A630-20X	18.2	18.2	18.2	18.2	13.2	15.2	15.2	13.2	18.2
합계	100	100	100	100	100	100	100	100	100

표 5

측진도 마멸화 시험	신시멘트																							
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18	A19	A20	A21	A22	A23	A24
침지 기간	외관(크랙)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	부작성	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	외관(크랙)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	부작성	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	외관(크랙)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
단마 수면도 시험	외관(크랙)	21	33	41	37	57	37	37	45	4	42	59	61	25	45	47	32	31	35	37	12	12	14	18
	부작성	36	4	51	59	98	57	55	89	7	77	99	104	38	69	71	39	39	41	45	35	36	36	4
	외관(크랙)	45	53	59	79	143	68	75	133	83	98	147	157	51	101	105	51	55	56	58	42	45	49	54
	부작성	51	7	91	103	197	98	99	189	108	123	197	213	78	137	141	73	76	8	91	49	51	53	78
	외관(크랙)	7	103	135	142	257	14	133	245	142	157	248	267	111	189	175	99	106	109	113	67	68	7	98
	부작성	86	137	183	185	305	19	183	298	176	202	298	335	148	212	249	112	123	131	138	82	87	05	105
	외관(크랙)	114	157	223	235	367	23	221	356	238	245	266	409	182	269	301	155	172	169	193	109	113	121	138
	부작성	139	187	267	287	423	275	263	403	238	208	243	468	224	309	335	184	198	205	226	139	137	143	166
	외관(크랙)	165	223	315	345	489	325	295	465	339	367	478	592	268	372	398	272	236	243	256	139	193	174	183
	부작성	223	283	367	398	568	378	357	523	339	401	551	698	303	363	453	278	288	30	328	201	294	22	231
	외관(크랙)	26	369	408	443	613	421	445	898	473	456	599	658	363	458	503	348	355	369	386	226	229	248	269
	부작성	273	424	463	498	668	449	518	678	532	508	665	723	441	549	563	407	421	443	463	249	253	275	289
외관(크랙)	23	36	39	42	57	41	43	57	44	42	55	60	37	45	47	34	35	37	39	21	21	23	24	
부작성	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
침지 기간	외관(크랙)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	부작성	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	외관(크랙)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	부작성	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	외관(크랙)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
50°C 3개월 저장 후의 침도 시험	침도	86	85	82	84	81	84	85	83	82	86	83	81	81	83	83	83	82	81	84	85	86	86	
	침도 상승 정도 (Ku)	87	86	83	85	83	86	87	86	86	84	83	85	89	93	84	87	90	98	86	86	88	92	

[0167]

표 6

비교예	도료 조성물 번호									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
웨이퍼 처리 용액 시료	1개월	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
	2개월	3	0	0	0	0	0	0	0	0
	3개월	2	0	0	0	0	0	0	0	0
	4개월	3	0	0	0	0	0	0	0	0
	5개월	3	3	1	2	2	3	0	3	3
	6개월	2	2	1	2	2	2	0	2	2
	7개월	3	3	2	2	2	3	1	3	3
	8개월	2	2	2	2	2	2	1	2	2
	9개월	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	10개월	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	11개월	1.7	5.5	3.6	4.9	5.2	2.7	3.1	2.9	3.3
	12개월	3.2	11.3	4.3	9.3	10.3	5.5	4.9	7.5	5.7
	13개월	3.9	18.7	5.6	15	16.2	10.1	8.9	11.9	8.7
	14개월	4.7	25.3	8.2	20.9	23.1	12.7	11.3	13.8	12.3
	15개월	6.7	31.9	11	29.1	29.8	18.1	15.4	18.9	15.7
노리 수머너 시료	1개월	8.3	38.7	13.9	34.1	36.4	20.7	18.9	22.2	20.5
	2개월	10.7	46	19.3	40.2	44.6	26.3	23.4	27.5	24.3
	3개월	12.3	55.3	22.1	46.9	52.7	32.3	28.8	34.1	31.6
	4개월	14.7	68.3	26	55.3	64.7	38.7	34.7	40.1	36.7
	5개월	16.7	91.3	32.3	72.5	87.5	51.2	39.8	53.2	43.5
	6개월	19.3	122.5	37.9	93.1	105.9	62.8	43.6	66.6	50.5
	7개월	22.8	151.3	47.5	118.5	129.5	83.2	49.7	85.8	58.9
	8개월	1.9	12.6	4.0	9.9	10.8	6.9	4.1	7.2	4.9
	9개월	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	10개월	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0
	11개월	0.5	0.5	0	0	0	0	0	0	0.5
	12개월	1	0.5	0	0	0	0.5	0	0.5	0.5
	13개월	2	0.5	0	0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	14개월	3	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	저장 안정성 시험	초기 점도 (Ku)	87	82	82	81	84	83	84	83
50°C 3개월 저장 후의 점도 (Ku)		88	116	110	114	112	113	108	109	113
점도 상승 정도 (Ku)		+1	+34	+28	+33	+28	+30	+24	+26	+29

[0168]

[0169] [(공)중합체 용액 및 (공)중합체의 특성 평가]

[0170] (1) (공)중합체 용액 중의 가열 잔분의 함유율

[0171] (공)중합체 용액 1.5 g(X₁(g))을 항온조 내에서 1 기압, 108°C의 조건 하에서 3시간 유지하여 휘발분을 제거하고 가열 잔분(불휘발분)을 얻었다. 이어서 남은 가열 잔분(불휘발분)의 양(X₂(g))을 측정하고 하기 식을 토대로 하여 (공)중합체 용액에 포함되는 가열 잔분의 함유율(%)을 산출하였다.

[0172]
$$\text{가열 잔분의 함유율(\%)} = X_2 / X_1 \times 100$$

[0173] (2) (공)중합체의 평균 분자량

[0174] (공)중합체의 중량 평균 분자량(Mw)을 하기 조건에 있어서의 GPC(겔투과 크로마토그래피)를 사용하여 측정하였다.

[0175] GPC 조건

- [0176] 장치 : 「HLC-8120GPC」 (도소(주) 제조)
- [0177] 칼럼 : 「SuperH2000+H4000」 (도소(주) 제조, 6 mm(내경), 각 15 cm(길이))
- [0178] 용리액 : 테트라히드로푸란(THF)
- [0179] 유속 : 0.500 ml/min
- [0180] 검출기 : RI
- [0181] 칼럼 항온조 온도 : 40℃
- [0182] 표준 물질 : 폴리스티렌
- [0183] 샘플 조제법 : 각 제조예에서 조제된 (공)중합체 용액에 소량의 염화칼슘을 첨가하여 탈수한 후, 멤브레인 필터로 여과하여 얻어진 여과물을 GPC 측정 샘플로 하였다.
- [0184] (3) (공)중합체 용액의 점도
- [0185] E형 점도계[도키 산교(주) 제조]를 사용하여 액온 25℃의 (공)중합체 용액의 점도(단위 : mPa · s)를 측정하였다.
- [0186] (4) 도막 촉진 열화 시험(도막 외관 및 부착성의 평가)
- [0187] 샌드블라스트판(150 mm×70 mm×1.6 mm) 상에 어플리케이터를 사용하여 에폭시계 도료(에폭시 AC 도료, 상품명 「반노 500」, 주고꾸 도료(주) 제조)를 건조 막두께로 150 μm가 되도록 도포하고 경화시켜서 경화도막(150 μm)을 형성시키고, 이어서 그 경화도막 상에 어플리케이터를 사용하여 에폭시 바인더 도료(상품명 「반노 500N」, 주고꾸 도료(주) 제조)를 건조 막두께로 100 μm가 되도록 도포하고 경화시켜서 경화도막(100 μm)을 형성하여 시험판을 조제하였다.
- [0188] 이어서 시험판 상에(에폭시 바인더 도료로 형성된 경화도막 표면에) 상기 실시예 및 비교예의 각 도료 조성물을 어플리케이터를 사용하여 건조 막두께로 150 μm가 되도록 도포하고 23℃, 1일간 건조시켜서 방오도막(150 μm)을 형성하고, 또한 그 방오도막 표면에 상기 도료 조성물을 건조 막두께로 150 μm가 되도록 도포하고 23℃, 7일간 건조시켜서 방오도막을 형성하여 방오도막 부착 시험판을 조제하였다.
- [0189] 얻어진 방오도막 부착 시험판을 50℃ 인공 해수에 침지하고 침지 후부터 1개월마다 하기 평가 기준을 토대로 하여 도막 외관 및 부착성을 조사하였다.
- [0190] 외관 평가
- [0191] 방오도막 부착 시험판의 방오도막면을 육안으로 깨짐의 정도를 관찰하여 하기 표에 나타내어지는 JIS K5600-8-4에 준거해서 평가하였다.

표 7

평가점 (RN)	깨짐의 양의 등급
0	없음
1	밀도 1
2	밀도 2
3	밀도 3

- [0192]
- [0193] 부착성 평가
- [0194] NT 커터를 사용하여 방오도막 부착 시험판의 방오도막면에 4 mm 간격으로 가로세로에 각 4개의 컷라인을 넣어 9개의 바둑판눈을 작성하고, 그 바둑판눈이 작성된 도막 표면에 셀로테이프(등록상표)를 압착시킨 후 신속하게 박리하여 바둑판눈을 관찰하였다. 이어서 9개의 바둑판눈의 면적을 100%로 한 경우에 있어서의 박리 조작 후의 바둑판눈에 있어서 잔존하고 있는 도막의 면적(잔존 면적)의 비율(%)을 산출하고 하기 평가 기준을 토대로 하여 부착성을 평가하였다.
- [0195] [부착성의 평가 기준]

- [0196] 0 : 도막의 잔존 면적이 95% 이상이다.
- [0197] 1 : 도막의 잔존 면적이 75~95% 미만이다.
- [0198] 2 : 도막의 잔존 면적이 50~75% 미만이다.
- [0199] 3 : 도막의 잔존 면적이 50% 미만이다.
- [0200] (5) 도막 소모성 시험
- [0201] 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 도료 조성물을 경질 염화비닐판(50 mm×50 mm×1.5 mm)에 건조 막두께 150 μm가 되도록 어플리케이터로 도포하고 건조시켜서 시험판을 제작하였다.
- [0202] 얻어진 시험판을 회전 드럼에 장착하고 그 회전 드럼을 해수 중에 침지하여 해수 온도 30℃의 조건 하에서 주속 15 노트로 회전시켜 1개월마다의 소모 막두께를 측정하였다. 또한 침지 개시로부터 12개월 후까지의 월 평균 도막 소모량을 산출하고 침지 개시로부터 12개월 후에 있어서의 도막 외관을 관찰하여 하기 평가 기준을 토대로 하여 평가하였다.
- [0203] [도막 외관의 평가 기준]
- [0204] ○ : 방오도막 표면에는 크랙이 생기지 않았다.
- [0205] 크랙 발생 : 방오도막 표면에 크랙이 생겨 있다.
- [0206] (6) 정치 방오성 시험
- [0207] 샌드블라스트판(300 mm×100 mm×3.2 mm) 상에 에어 스프레이를 사용하여 에폭시계 도료(에폭시 AC 도료, 상품명 「반노 500」, 주고꾸 도료(주) 제조)를 건조 막두께로 150 μm가 되도록 도포하고 경화시켜서 경화도막(150 μm)을 형성시키고, 이어서 그 경화도막 상에 에어 스프레이를 사용하여 에폭시 바인더 도료(상품명 「반노 500N」, 주고꾸 도료(주) 제조)를 건조 막두께로 100 μm가 되도록 도포하고 경화시켜서 경화도막(100 μm)을 형성하여 시험판을 조제하였다.
- [0208] 이어서 시험판 상에(에폭시 바인더 도료로 형성된 경화도막 표면에) 상기 실시예 및 비교예의 각 도료 조성물을 에어 스프레이를 사용하여 건조 막두께로 150 μm가 되도록 도포하고 23℃, 1일간 건조시켜서 방오도막(150 μm)을 형성하고, 또한 그 방오도막 표면에 상기 도료 조성물을 건조 막두께로 150 μm가 되도록 도포하고 23℃, 7일간 건조시켜서 방오도막을 형성하여 방오도막 부착 시험판을 조제하였다.
- [0209] 얻어진 방오도막 부착 시험판을 나가사키현 나가사키만에 정치 침지하고 침지 후로부터 1개월마다 시험판의 방오도막의 전체 면적을 100%로 한 경우에 있어서의 수서생물이 부착되어 있는 방오도막 면적(부착 면적)의 비율(%)을 측정하고 하기 평가 기준을 토대로 하여 정치 방오성을 평가하였다.
- [0210] [평가 기준]
- [0211] 0 : 부착 면적이 0%이다.
- [0212] 0.5 : 부착 면적이 0~10%이다.
- [0213] 1 : 부착 면적이 10~20% 미만이다.
- [0214] 2 : 부착 면적이 20~30% 미만이다.
- [0215] 3 : 부착 면적이 30~40% 미만이다.
- [0216] 4 : 부착 면적이 40~50% 미만이다.
- [0217] 5 : 부착 면적이 50~100%이다.
- [0218] (7) 저장 안정성 시험
- [0219] 실시예 및 비교예에서 조제된 직후(1일 이내)의 각 도료 조성물의 23℃에 있어서의 점도(초기 점도(Ku))를 JIS K 5400을 토대로 하여 스토머 점도계를 사용하여 측정하였다. 또한 각 도료 조성물을 50℃의 항온기 내에서 3개월 저장한 후 각 도료 조성물의 23℃에 있어서의 점도(저장 후의 점도(Ku))를 JIS K 5400을 토대로 하여 스토머 점도계를 사용하여 측정하였다. 이어서 하기 식을 토대로 하여 점도 상승 정도를 산출하였다.

[0220] 점도 상승 정도 = 저장 후의 점도(Ku) - 초기 점도(Ku)

표 8

품명	메이커	성상 기타	고형분 (중량%)
탈크 FC-1	후쿠오카 탈크	체질안료	100
산화아연	구슈 하쿠스이 가가쿠	체질안료	100
노바 판레드 F5RK	Clariant North America	양기 적색안료	100
코퍼 오마닌(구리 페리티온)	아지 케미칼	양기 방오제	100
4,5-디클로로-2,6-디에틸-4-이소티아졸린-3-온	플 & 하스	양기 방오제	30
루진	중국산	양물 보조제	100
Dis630-20XC	구스모토 가세이	세정 방지제	20
Dis4200-20X	구스모토 가세이	세정 방지제	20
아산화구리 NC-301	닛신켄코	침강 방지제	100
티탄백 R-5N	사카이 가가쿠 고교	방오제	100
버사트산	리슬루선 네덜란드사	착색안료	100
		양물 보조제	100

[0221]

[0222] 이상 실시형태를 참조하여 본원 발명을 설명하였지만 본원 발명은 상기에 의해 한정되는 것은 아니다. 본원 발명의 구성이나 상세는 발명의 범위 내에서 당업자가 이해할 수 있는 여러 가지 변경을 할 수 있다.

[0223] 본 출원은 2011년 11월 14일에 출원된 일본 출원 특원2011-248877을 기초로 하는 우선권을 주장하고 그 개시의 전부를 여기에 포함시킨다.

산업상 이용가능성

[0224] 본 발명은 방오도로 조성물, 방오도막에 적용할 수 있기 때문에 방오기재로 이용할 수 있다.