(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C09D 5/16
C09D 143/04

(11) 공개번호 10-2004-0101236
(43) 공개일자 2004년12월02일

(21) 출원번호 10-2004-7013099
(22) 출원일자 2004년08월21일
번역문 제출일자 2004년08월21일
(86) 국제출원번호 PCT/NO2003/000064
(87) 국제공개번호 WO 2003/070832
(86) 국제출원출원일자 2003년02월20일
(87) 국제공개일자 2003년08월28일

(30) 우선권주장 20020846 2002년02월21일 노르웨이(NO)

(71) 출원인 요툰 에이/에스
노르웨이, 엔-3248 산데포드, 히시야드베이엔 167(피.오.박스 2021)

(72) 발명자 잭슨시아무스엠.
노르웨이 엔-3213 산데포드 게미니바이엔 46 씨

욘센헤닝
노르웨이 엔-3228 산데포드 캄페르 바스 21

시버트센브욘-토레
노르웨이 엔-3937 포스그룬 마우라스베이엔 13에프

(74) 대리인 박장원

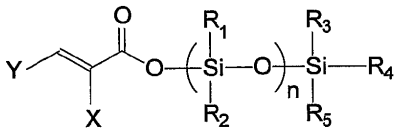
심사청구 : 없음

(54) 자가 연마 방오 페인트

요약

다음과 같은 폴리머 A, B 및 C를 포함하는 결합제를 함유하는 것을 특징으로 하고, 표면에 도포된 이후에 자가 연마 방오 피복을 형성하는 것인 방오 페인트:

A) 반복 단위가 a) 아래의 화학식 (1)로 정의되는 모노머로서,



(I)

X는 H 또는 CH_3 이고, Y는 H 또는 임의로 에스테르화된 COOH기이며, R_1, R_2, R_3, R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 아릴, C_{1-20} 알콕시 또는 C_{1-20} 아릴옥시로부터 선택되는 것이고, n은 0 또는 1 이상의 정수인 것과, b) 에틸렌적으로 불포화된 모노머 하나 이상으로 이루어진 공중합체; B) 반복 단위가 에틸렌적으로 불포화된 하나 이상의 유형의 모노머에 해당하는 것으로서, 적어도 하나의 유형이 아래의 화학식 (2)로 표시되는 기로 종결되는 측쇄를 갖는 것인 호모 폴리머 또는 코폴리머로서,

—Y— R_6 (II)

R_6는 치환 또는 비치환 C_{1-20} 알킬 또는 C_{1-20} 아릴로부터 선택되는 것이고, Y는 -C(=O)- 또는 -O-이며, 상기 폴리머 A와 비양립성인 것; 및 필요한 다른 페인트 성 분; 및 임의 성분으로서의 C) 반복 단위가 에틸렌적으로 불포화된 하나 이상의 유형의 모노머에 해당하는 것으로서, 적어도 하나의 유형이 아래의 화학식 (3)의 기로 종결되는 측쇄를 갖는 것인 호모 폴리머 또는 코폴리머로서,

—Y— R_7 (III)

R_7은 치환 또는 비치환 C_{1-20} 알킬 또는 C_{1-20} 아릴로부터 선택되는 것이고, Y는 -C(=O)- 또는 -O-인 것. 상기 방오 피복은 향상된 기계적 특성을 가지므로, 연마 시에 잔류층 감소가 0이다.

명세서

기술분야

본 발명은 향상된 기계적 특성을 얻기 위하여 지금까지 알려지지 않았던 개념을 이용하는 유기 실릴 코폴리머에 기초한 자가 연마 방오 페인트에 관한 것이다.

배경기술

수환경, 특히 해수 환경에 지속적으로 잠겨 있는 모든 표면은 광범위한 유기체에 의한 지배로 시달릴 것이다. 이러한 유기체는 다양한 종에 속하는 미시 및 거시적 형태의 생물을 모두 포함한다. 오염은 바람직하지 않은 생물학적 붕괴를 수반할 수 있고, 이는 경제적인 결과를 가져온다. 이는 건조, 특히 해수 환경에서 작업이 이루어지는 선박의 건조에 있어서 특히 중요하다. 그러나, 오염되지 않은 수계로부터의 문제 역시 알려져 있다.

오염을 제어하는 효과적인 메커니즘 및 시스템에 대한 탐색은 수백년 동안 수행되어 왔다. 납, 구리 및 보다 최근에는 구리-니켈 합금과 같은 금속으로 감싸는 것과 같은 수단과, 기계적인 세척이 시도되었다. 그러나, 오염 방지제(antifouling agents)를 함유하는 용제 기재 페인트가 대략 지난 백년 동안 오염 제어를 달성하는 데에 가장 널리 사용된 방법이다.

지난 30 내지 40년 동안 이러한 목적을 달성하는 가장 효과적인 방법은 유기 주석기를 갖는 아크릴레이트 결합제를 함유하는 페인트를 적용하는 것이었다. 이와 같은 유기 주석 화합물은 효과적인 생물학적 활성 화합물 또는 살생물제인 것으로 잘 알려져 있고, 해수 환경에 노출되는 구조물의 표면뿐 아니라 그러한 영역 내의 목재 보호용으로서, 바람직하지 않은 성장을 제어하는 데에 이용된다. 이들 유기 주석 코폴리머는 상기 폴리머의 가수분해 중에 유기 주석 화합물을 방출함으로써 오염을 방지한다. 가수분해는 이들 생물학적 활성 유기 주석 화합물의 정밀하고 제어된 방출을 보장한다. 그 방출 속도는 코폴리머의 조성을 변화시키는 것에 의하여 제어될 수 있다. 기계적으로 강하고 불용성인 가수분해되지 않은 폴리머로부터 기계적으로 약하고 부분적으로 용해성인 가수분해된 폴리머로의 전환은 독특한 방오 특성을 이끌어낸다. 불용성에서 용해성 폴리머로의 전환은 계층적으로 분류된 효과적인 분자 용해를 제공하는데, 이는 제어된 부식 또는 연마를 위한 기본 원리이다. 이는 차후에 자가 연마 기술(self-polishing technology)이라고 명명되었다. 효과를 향상시키고, 상기 페인트를 실용화하기 위하여, 염료, 충전제(fillers), 용제 및 기타의 첨가제와 같은 서로 상이한 성분들 또한 방오 페인트에 포함된다.

최근 수년 동안 유기 주석 화합물을 함유하는 페인트의 사용으로 인한 환경 파괴에 관심이 집중되고 있다. 가수분해에 의하여 방출되는 이들 유기 주석기, 특히 트리부틸주석은 서서히 분해되고, 그 결과 이들 화합물은 편재된 영역에 침전물로서 축적되어 왔다. 그 외에, 몇몇 유기체들은 이들 화합물에 극히 민감하여, 달팽이 뉴셀라 라필루스(*Nucella lapillus*)의 임포섹스 및 예를 들면, 참굴(Crassostrea gigas)에서와 같이, 굴 껍질의 두께 증가와 같은 여러 가지 비치명적 결과를 초래하였다.

이러한 관점에서, 이와 같은 제품을 사용하는 것에 대한 제한이 강화되었으며, 이들은 멀지 않은 장래에 완전히 사라질 것이다. 국제해상기구(International Maritime Organisation, IMO)가 이러한 과정을 이끌고 있으며, 이와 같은 페인트 사용을 완전히 금지하는 법이 2003년 1월 1일부터 발효되었다.

환경에 대한 관심 증가에 따라 1990년대 초반에는 대안 기술이 소개되었다. 이것 역시 자가 연마 기술로 지칭되었지만, 이를 달성하기 위한 공정은 더 이상 폴리머의 가수분해를 통한 것이 아니었다. 그 대신, 예를 들면, 로진과 같은 서로 상이한, 수분에 민감하고 부분적으로 수용성인 결합제가 단독으로 또는 EP0289481에 기재된 것과 같은 아크릴레이트와 함께 사용되었다. 경험에 의하면, 이들 페인트는 가수분해하는 유기 주석 기재 페인트와 같은 높고 안정적인 성능을 나타낼 수 없다는 것이 밝혀졌다.

최근에는 유기 주석 폴리머와 동일한 원리, 즉 불용성 폴리머가 가수분해되어 부분적으로 수용성인 생성물을 제공하는 것에 기초한 새로운 폴리머가 개발되었다. 이들 중에는 예를 들면, W08402915에 기재된 것과 같은 자가 연마 폴리머가 있다. 폴리머 사슬 내에 유기 주석기를 도입하는 대신에 이 문헌은 유시 실릴기를 도입하는 것을 기술한다.

경험에 의하면, 이들은 유기 주석 코폴리머 기술과 관련이 있는 많은 특성을 갖고 있다. 그러나, 오랜 기간에 걸쳐 이들 페인트 표면에는 주로 페인트 표면의 변화에 기인하여 크래킹(cracking)과 벗겨짐(peeling) 현상이 발생할 수 있다는 것 이 밝혀졌다. 이는 용해성 성분들의 용해(leaching)에 기인하는 것으로서, 이는 본래의 페인트와는 상이한 조성을 갖는 잔류층이 형성되도록 한다.

이러한 문제점을 해결하기 위한 접근법은 실릴 폴리머를 다른 코모노머로 개질하는 것이다. 이러한 것들은, 예를 들면, EP0646630, EP1016681 및 EP1127902에 기술되어 있다. 또 다른 접근법은, W00077102에 기술된 것과 같이, 페인트 전체 및 특히 형성된 모든 잔류층의 접착 강도를 강화 및 증가시키기 위하여 섬유를 포함시키는 것이다. 세번째 접근법은 유기 실릴 코폴리머와 로진의 혼합물을 사용하여 이와 같은 잔류층의 형성을 감소시키는 페인트를 개발하는 것이다. 이 방법은 EP0802243에 기술되어 있다. 저분자 가소제, 보다 구체적으로는 클로로파라핀을 사용하는 것 역시 적용되었다. 이는 EP0775733에 기술되어 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 향상된 기계적 특성을 얻기 위하여 지금까지 알려지지 않았던 개념을 이용하는 유기 실릴 코폴리머에 기초한 자가 연마 방오 페인트에 관한 것이다. 따라서, 본 발명자들은 페인트에 비양립성 상분리 (메타)아크릴레이트 폴리머를 도입함으로써 향상된 특성이 달성될 수 있다는 것을 발견하였다. 이것은 페인트의 기계적 특성 향상에 기여하면서도, 연마 및 방오 특성을 유지시킨다. 이들 상분리 폴리머의 조성을 변화킴으로써 연마 속도에 대한 특정 정도의 제어 역시 달성될 수 있다. 그러나, 상기 상분리 폴리머 그 자체가 자가 연마 특성을 가져야하는 것은 아니다.

상분리 폴리머는 필름의 기계적 특성을 향상시키지만, 이들은 유기 실릴 코 폴리머에만 기초한 페인트의 문제점인 잔류층의 두께 감소에는 기여하지 않는다. 또한, 본 발명은 사용 기간 중에 형성되는 잔류층의 감소에 기여하지만 페인트의 연마 및 방오 특성을 유지시키는, 낮은 유리 전이 온도 Tg를 갖는 (메타)아크릴레이트 폴리머를 도입하는 것에 관한 것이다.

페인트 조성물이 비양립성 폴리머를 함유하도록 하려는 의도는 모든 이론 및 교시 내용과 상충되는 것이며, 비양립성이 회피되어야 한다는 것은 전문 분야에서 자명하지만, 페인트 배합물과 관련된 문헌에 항상 이와 같이 언급되는 것은 아니다. 그러나, 다음과 같은 사항이 참고된다.

Mildenberg, R; Zander, M; Collin, G., 탄화수소 수지, VchVerlagsgesellschaft, 1997, ISBN 3527286179, 61쪽 끝에서 둘째 문단은 '보통 최종 사용자는 응용 분야에 무관하게 자명한 이유로 완전 양립성 수지를 선택할 것이다. 그러나, 경계적인 양립성은 감내되거나 또는 오히려 바람직한 응용이 많다.'라고 서술되어 있다.

이 인용문에 의하면, 양립성은 바람직한 특성이지만, 몇몇 경우에는 '경계적 양립성'이 유리할 수 있음이 자명한 것으로 받아들여진다. 본 발명은 이와 같은 경계 영역으로부터 멀리 벗어나서, 완전한 비양립성을 요구한다.

더 나아가, 다음과 같은 문헌에 언급되어 있는 것과 같이, 양립성은 가소제에 대한 가장 중요한 특성 중의 하나이다.

- Morgans W. M.: Outlines of paint technology, Volume 1: Materials, Charles Griffin amp; Company Ltd., 1982, ISBN 0852642598, p,168: '이상적으로 이 들은 비휘발성이고 다른 필름 성분들 (즉, 필름 형성 결합제/폴리머)과 완전히 양립적이어야 한다.'

- Payne H. F., Organic Coatings Technology, John Wiley amp; Sons Inc., 1954, p.381: '관절(articular) 필름 재료용 가소제는 그 재료와 우수한 양립성을 가져야한다는 것은 상당히 자명하다.'

- C. H. Hare, Protective Coatings, Technology Publishing, 1994, ISBN 0938477900, page 409: 중요한 가소제 특성은 ..... 수지와의 친화성/양립성을 포함한다. 목록은 염화(염화) 파라핀과 같은 다른 유형의 가소제 또한 언급한

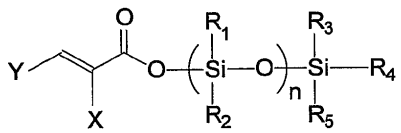
다.

- P. Nylen 등, Moderen surface coatings a textbook of the chemistry and Technology of paints varnishers a nd lacquers, Interscience Publishers, 1965, page 337; refers to the requirement for a plasticizer: '... 상기 요건은 다음과 같을 수 있다. (1) 결합제 ...와의 양립성'

본 발명은 아래와 같은 3종의 폴리머 A, B와 (임의 성분으로서) C를 함유하는 것을 특징으로 하는 자가 연마 방오 페인트에 관한 것이다.

A) 반복 단위가 a) 아래의 화학식 (1)로 정의될 수 있는 모노머에 해당하는 것으로서,

화학식 1



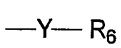
(I)

X는 H 또는 CH_3 이고,

Y는 H 또는 임의로 에스테르화된 COOH기이며, R_1, R_2, R_3, R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 아릴 또는 임의로 C_{1-20} 알콕시 또는 아릴옥시로부터 선택되는 것이고, n은 0 또는 1 이상의 정수인 것과, b) 에틸렌적으로(ethylenically) 불포화된 모노머 하나 이상으로 이루어진 것인 코폴리머;

B) 반복 단위가 에틸렌적으로 불포화된 하나 이상의 유형의 모노머에 해당하고, 적어도 하나의 유형이 아래의 화학식 (2)의 말단기를 갖는 측쇄를 갖는 것인 호모 폴리머 또는 코폴리머로서,

화학식 2

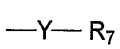


(II)

R_6 는 치환 또는 비치환 C_{1-20} 알킬 또는 C_{1-20} 아릴로부터 선택되는 것이고, Y는 -C(=O)- 또는 -O-인 것;

C) 반복 단위가 에틸렌적으로 불포화된 하나 이상의 유형의 모노머에 해당하고, 적어도 하나의 유형이 아래의 화학식 (3)의 말단기를 갖는 측쇄를 갖는 것인 호모 폴리머 또는 코폴리머로서,

화학식 3



(III)

R_7 은 치환 또는 비치환 C_{1-20} 알킬 또는 C_{1-20} 아릴로부터 선택되는 것이고, Y는 -C(=O)- 또는 -O-인 것.

상기 폴리머 B는 폴리머 A와 비양립성인 것을 특징으로 한다.

상기 폴리머 C는 유리 전이 온도 Tg가 30℃ 보다 낮은 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명은 전술한 것과 같은 폴리머 A와 B를 함유하는 것을 특징으로 하는 자가 연마 방오 페인트에 관한 것이다.

앞에서 정의된 용어 'C $_{1-20}$ 알킬'은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 이소프로필, tert-부틸, 이소부틸, sec-부틸, 시클로헥실 및 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 기타의 알킬기와 같은, 1 내지 20개, 바람직하게는 1 내지 12개, 특히 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형, 가지형 및 고리형 탄화수소기를 포함하는 것을 의도하는 것이다.

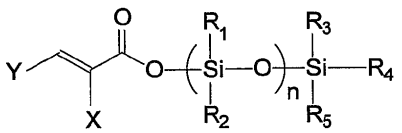
'C $_{1-20}$ 아릴'이라는 용어는 페닐 및 나프틸과 같은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 고리계를 갖는 기 및 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 기타의 아릴기를 포함하는 것을 의도하는 것으로서, 페닐과 나프틸이 바람직한 예이다.

'C $_{1-20}$ 알콕시'이라는 용어는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥속시(hexoxy), 헵톡시, 옥톡시(octoxy), 노녹시(nonoxy), 데콕시(decoxy), 이소프로폭시, tert-부톡시, 이소부톡시, sec-부톡시 및 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 기타의 알콕시와 같은, 1 내지 20개, 바람직하게는 1 내지 12개, 특히 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형, 가지형 및 고리형 알콕시기를 포함하는 것을 의도하는 것이다.

'C $_{1-20}$ 아릴옥시'라는 용어는 페녹시, 나프톡시 및 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 기타의 아릴옥시기와 같은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 고리계를 갖는 기를 포함하는 것을 의도하는 것으로서, 페녹시와 나프톡시가 바람직한 예이다.

'치환된 C $_{1-20}$ 알킬','치환된 C $_{1-20}$ 아릴','치환된 C $_{1-20}$ 알콕시' 또는 '치환된 C $_{1-20}$ 아릴옥시'는 해당 알킬, 아릴, 알콕시 또는 아릴옥시기가 아미노, 모노-, 디- 및 트리-(C $_{1}$ 내지 C $_{20}$ 알킬)아미노, 히드록시, 모노-, 디- 및 트리-(C $_{1}$ 내지 C $_{20}$ 알킬)아미노카르보닐, 아미노-C $_{1-20}$ 알킬 아미노카르보닐, C $_{1-20}$ 알킬카르보닐아미노, 니트로, 카바미도,C $_{1-20}$ 알킬로일옥시, 시아노, 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오도로 구성된 군에서 선택되는 치환기로 1회 이상, 바람직하게는 1 내지 14회 치환되어 변형될 수 있음을 나타낸다.

본 발명의 구체례의 하나는 하나 이상의 모노머가 아래의 구조식으로 정의되는 것인 본 발명에 따른 코폴리머 A를 사용하는 것이다.



(I)

식중, n은 0이고, X, Y, R $_{1}$, R $_{2}$, R $_{3}$, R $_{4}$ 및 R $_{5}$ 는 앞에서 정의된 것과 같다.

화학식 (1)에 정의되어 있는 -Si(R $_{3}$ R $_{4}$ R $_{5}$)로 표시되는 유기 실릴기에 있어서, R $_{3}$, R $_{4}$ 및 R $_{5}$ 는 서로 동일하거나 상이하며, 메틸, 에틸, 프로필 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 이소프로필, tert-부틸, 이소부틸, sec-부틸, 시클로헥실 및 치환된 시클로헥실과 같은, 최대 20개, 바람직하게는 최대 12개, 특히 최대 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 및 예를 들면, 아릴 및 나프틸, 및 플루오로, 클로로, 브로모 요오도, 니트로, 시아노, 아미노, 히드록시 등으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기가 있는 치환된 아릴기와 같은, 최대 20개, 바람직하게는 최대 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴기를 가질 수 있다.

화학식 (1)에 정의된 트리유기실릴기 -Si(R $_{3}$ -R $_{5}$)의 예는 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리-n-프로필실릴, 트리-이소프로필실릴, 트리-n-부틸실릴, 트리-tert-부틸실릴, 트리-이소부틸실릴, 트리-s-부틸실릴, 트리-n-펜틸실릴, 트리-n-헥실실릴, 트리-페닐실릴, 트리-벤질실릴, 에틸디메틸실릴, n-부틸디메틸실릴, 디이소프로필-n-부틸실릴, 디시클로헥실페닐실릴, t-부틸디페닐실릴, t-부틸디메틸실릴, 디메틸페닐실릴, 바이페닐디메틸실릴, 바이페닐디이소프로필실릴, 디페닐메틸실릴, 디메틸옥타데실실릴, 디메틸옥틸실릴, 디메틸시클로헥실실릴, 디메틸헥실실릴, 클로로메틸디메틸실릴 및 펜타플루오로페닐디메틸실릴이 있다.

화학식 (1)에 정의된 유기 실릴 에스테르기를 갖는 모노머의 예는 트리메틸실릴-(메타)아크릴레이트, 트리에틸실릴-(메타)아크릴레이트, 트리-n-프로필실릴-(메타)아크릴레이트, 트리이소프로필실릴-(메타)아크릴레이트, 트리-n-부틸실릴-(메 타)아크릴레이트, 트리이소부틸실릴-(메타)아크릴레이트, 트리-tert-부틸실릴-(메타)아크릴레이트, 트리-s-부틸실릴-(메타)아크릴레이트, 트리-n-펜틸실릴-(메타)아크릴레이트, 트리이소펜틸실릴-(메타)아크릴레이트, 트리-n-헥실실릴-(메타)아크릴레이트, 트리-n-옥틸실릴-(메타)아크릴레이트, 트리페닐실릴-(메타)아크릴레이트, 트리-p-메틸페닐실릴-(메타)아크릴레이트, 트리벤질실릴-(메타)아크릴레이트, 에틸디메틸실릴-(메타)아크릴레이트

, n-부틸디메틸실릴-(메타)아크릴레이트, 디이소프로필실릴-(메타)아크릴레이트 및 t-부틸페닐실릴-(메타)아크릴레이트와 같은 에스테르화 아크릴산 및 메타크릴산 모노머;

트리메틸실릴메틸말리에이트, 트리에틸실릴에틸말리에이트, 트리-n-프로필실릴-n-프로필말리에이트, 트리이소프로필실릴-메틸말리에이트, 트리-n-부틸실릴-n-부틸말리에이트 및 트리-n-헥실실릴-n-헥실말리에이트와 같은 에스테르화 말레산 모노머;

트리메틸실릴메틸푸마레이트, 트리에틸실릴에틸푸마레이트, 트리-n-프로필실릴-n-프로필푸마레이트, 트리이소프로필실릴-메틸푸마레이트, 트리-n-부틸실릴-n-부틸푸마레이트 및 트리-n-헥실실릴-n-헥실푸마레이트와 같은 에스테르화 푸마르산 모노머를 포함한다.

코폴리머 A를 위한, 화학식 (1)에서 정의된 하나 이상의 모노머는 하나 이상의 다른 비닐 중합 가능 모노머와 공중합될 수 있다.

비닐 중합 가능 모노머의 양은 얻어지는 코폴리머의 전체 중량에 대하여 95 중량% 이하, 바람직하게는 90 중량% 이하이다. 따라서, 화학식 (1)로 정의되는 모 노머의 양은 5 중량% 이상, 바람직하게는 10 중량% 이상일 것이다.

이와 같은 비닐 중합 가능 모노머의 예로는 아크릴산 및 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 부틸에틸 아크릴레이트, 펜틸아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 페닐아크릴레이트, n-옥틸아크릴레이트, 이소옥틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 3,5,5-트리메틸헥실아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 세틸아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트, 2-메톡시에틸아크릴레이트, 메톡시프로필아크릴레이트, 2-에톡시에틸아크릴레이트, 에톡시프로필아크릴레이트,프로폭시에틸아크릴레이트, 부톡시에틸아크릴레이트, 이소부톡시에틸아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트와 같은 아크릴산의 에스테르;

메타크릴산 및 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, tert-부틸메타크릴레이트, 펜틸메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트,벤질메타크릴레이트, 트리데실메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필메타크릴레이트, 메톡시에틸메타크릴레이트, 2-에톡시에틸메타크릴레이트, 에톡시프로필메타크릴레이트, 프로폭시에틸메타크릴레이트, 2-부톡시에틸메타크릴레이트, 이소부톡시에틸메타크릴레이트, 이 소부톡시부틸디글리콜메타크릴레이트, 페녹시에틸메타크릴레이트와 같은 메타`크릴산의 에스테르;

아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N-에틸아크릴아미드, N-프로필아크릴아미드, 말레이미드와 같은 아미드;

2-아미노에틸(메타)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 2-디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 3-아미노프로필(메타)아크릴레이트, 2-부틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, tert-부틸아미노에틸(메타)아크릴레이트와 같은 아미노-관능성 아크릴레이트 및 메타크릴레이트;

N-비닐포름아미드, N-비닐에틸아미드, N-비닐프로필아미드와 같은 N-비닐 아미드 및 W00162811에 기술된 것과 같은 기타의 N-비닐 아미드;

N-비닐피롤리돈, N-비닐피페리딘, N-비닐카프로락탐과 같은 N-비닐 락탐 및 EP1127902에 기술된 것과 같은 다른 N-비닐 락탐;

퍼퓨릴(메타)아크릴레이트, 테트라하이드로퍼퓨릴(메타)아크릴레이트와 같은 헤테로고리 치환 아크릴레이트 및 메타크릴레이트;

비닐이미다졸, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 1-비닐-1,2,4-트리아졸, 2-비닐-1,3-디옥솔란과 같은 헤테로고리 치환 비닐 모노머;

2-(메타크릴로일옥시) 에틸 아세토아세테이트, 2-(((부틸아미노)카르보닐)옥시) 에틸 아크릴레이트와 같은 관능성 카르보닐옥시 에틸(메타)아크릴레이트;

테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올-디메타 크릴레이트, 1,4-부탄디올-디메타크릴레이트, 헥산올-디아크릴레이트,

에틸렌글리콜-디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판-트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판-트리메타크릴레이트, 디-(트리메틸올프로판)-테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨-트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨-테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨-펜타아크릴레이트, 비닐아크릴레이트와 같은 다관능성 아크릴레이트 및 메타크릴레이트가 있다.

화학식 (1)에서 n=0으로 정의되는 하나 이상의 모노머로부터 제조되는 코폴리머 A는 화학식 (1)에서 정의된 유기-실릴 에스테르기를 갖는 하나 이상의 모노머와 다른 하나 이상의 비닐 중합 가능 모노머를, 적합한 중합 개시제를 사용하여 적합한 중합 방법에 따라 중합함으로써 제조될 수 있다.

적합한 중합 방법은, 예를 들면, 용액 중합, 벌크 중합(bulk polymerization), 반 배치 중합(semi-batch-polymerization), 배위 중합, 현탁 중합 또는 유화 중합 형태의 라디칼 중합 또는 이온 중합을 포함한다.

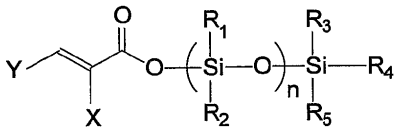
적합한 용매 내에서의 중합은 예를 들면, 물; 크실렌, 휘발유(white spirit), 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소; 헥산 및 헵탄과 같은 지방족 탄화수소; 디클로로메탄, 트리클로로에탄, 테트라클로로에탄과 같은 염화 탄화수소; 디플루오로메탄, 디플루오로에탄, 트리플루오로에탄, 테트라플루오로에탄과 같은 불화 탄화수소; 클로로플루오로메탄, 클로로디플루오로에탄, 파라클로로벤조트리플루오라이드와 같은 플루오로클로로 지방족 및 방향족 탄화수소; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산온과 같은 케톤; 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 부 틸아세테이트, tert-부틸아세테이트, 에틸렌글리콜메틸에테르아세테이트과 같은 에스테르; 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디부틸에테르, 디옥산, 테트라하이드로퓨란과 같은 에테르; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 벤질알콜과 같은 알콜; 부톡시 에탄올, 프로필렌 글리콜모노메틸에테르과 같은 에테르 알콜; N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드와 같은 아미드 또는 디메틸설폭시드와 같은 용매; 임의로 전술한 용매의 혼합물을 사용하는 것을 포함한다.

적합한 라디칼 개시제는 벤조일 퍼옥사이드, 디-tert-부틸-퍼옥사이드, 디데카노일-퍼옥사이드 및 디라우릴퍼옥사이드와 같은 과산화물, tert-부틸-퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸퍼옥시피발레이트, tert-부틸퍼옥시디에틸아세테이트, tert-아밀-퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 및 2,5-디메틸-2,5-디(2-에틸헥사노일퍼옥시)헥산과, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 및 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)과 같은 아조 화합물을 포함한다.

또한, 화학식 (1)로 정의되는 하나 이상의 모노머로부터 제조되는 유기 실릴 에스테르기를 갖는 코폴리머 A는 화학식 (1)로 정의되는 유기 실릴 에스테르기를 갖는 하나 이상의 모노머와 다른 하나 이상의 비닐 중합 가능 모노머를 적합한 중합 개시제 및 적합한 사슬 전이제(chain transfer agent)를 사용하여 중합시킴으로써 제조될 수 있다. 사슬 전이제를 사용하는 경우, 폴리머 분자가 분지점(branching point)으로부터의 하나 이상의 폴리머 사슬을 갖는 가지형 또는 별 모양(star-shaped) 구조가 얻어진다.

적합한 사슬 전이제는 펜타에리트리톨-테트라(3-머캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판-트리 (머캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨-테트라(티오글리콜레이트), 펜타에리트리톨-트리 (티오글리콜레이트)과 같은 또는 W0960 3465에 기술된 것과 같은 다관능성 머캅탄을 포함한다.

n = 0인 화학식 (1)로 정의되는 하나 이상의 모노머로부터 제조되는 유기 실릴 에스테르기를 갖는 코폴리머 A는 바람직하게는 1000 내지 200000g/mole의 평균 분자량을 갖는다. 본 발명의 다른 구체례는 하나 이상의 모노머가 n은 1 이상의 정수이고, X, Y, R_1, R_2, R_3, R_4 및 R_5 는 앞에서 정의된 것과 같은 것인 화학식 (1)로 정의되는 본 발명에 따른 코폴리머 A를 사용하는 것이다.



(I)

n이 1, 2, 3 또는 그 이상인 경우, n은 최대 5000인 것이 바람직하다. R_1 내지 R_5 는, 1 내지 20개, 바람직하게는 1 내지 12개, 특히 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 기를 포함하는 것을 의도한다. 이와 같은 모노머의 예는 X가 H 또는 메틸, n이 예를 들면 10-100, 500-1000 또는 1000-5000, R_1 과 R_2 가 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, 부틸, 페닐, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소-프로폭시, 부톡시, 페녹시, R_3, R_4 및 R_5 가 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 페녹시, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소-프로폭시, 부톡시, 페녹시인 모노머이다.

하나 이상의 모노머가 n이 0 보다 큰 화학식 (1)로 정의되는 것인 코폴리머 A는 하나 이상의 다른 비닐 중합 가능 모노머와 공중합될 수 있다. 이와 같은 비닐 중합 가능 모노머의 양은 얻어지는 코폴리머의 전체 중량에 대하여 95 중량% 이하, 바람직하게는 90 중량% 이하이다. 따라서, 화학식 (1)로 정의되는 모노머의 양은 5 중량% 이상, 바람직하게

는 10 중량% 이상일 것이다.

이와 같은 비닐 중합 가능 모노머의 예로는 아크릴산 및 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, tert-부틸아크릴레이트, 부틸에틸아크릴레이트, 펜틸아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 페닐아크릴레이트, n-옥틸아크릴레이트, 이소옥틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 3,5,5-트리메틸헥실아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 세틸아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트, 2-메톡시에틸아크릴레이트, 메톡시프로필아크릴레이트, 2-에톡시에틸아크릴레이트, 에톡시프로필아크릴레이트, 프로폭시에틸아크릴레이트, 부톡시에틸아크릴레이트, 이소부톡시에틸아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트와 같은 아크릴산의 에스테르;

메타크릴산 및 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, tert-부틸메타크릴레이트, 펜틸메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 트리데실메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필메타크릴레이트, 메톡시에틸메타크릴레이트, 2-에톡시에틸메타크릴레이트, 에톡시프로필메타크릴레이트, 프로폭시에틸메타크릴레이트, 2-부톡시에틸메타크릴레이트,이소부톡시에틸메타크릴레이트, 이소부톡시부틸디글리콜메타크릴레이트, 페녹시에틸메타크릴레이트와 같은 메타크릴산의 에스테르;

아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N-에틸아크릴아미드, N-프로필아크릴아미드, 말레이미드와 같은 아미드;

2-아미노에틸(메타)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 2-디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 3-아미노프로필(메타)아크릴레이트, 2-부틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, tert-부틸아미노에틸(메타)아크릴레이트와 같은 아미노 관능성 모노머;

N-비닐포름아미드, N-비닐에틸아미드, n-비닐프로필아미드와 같은 및 W00162811에 기술된 다른 N-비닐아미드;

N-비닐피롤리돈, N-비닐피페리딘, N-비닐카프로락탐과 같은 및 EP1127902에 기술된 것과 같은 N-비닐락탐;

퍼퓨릴(메타)아크릴레이트, 테트라하이드로퍼퓨릴(메타)아크릴레이트와 같은 헤테로고리 치환(메타)아크릴레이트; 비닐이미다졸, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 1-비닐-1, 2, 4-트리아졸, 2-비닐-1,3-디옥솔란과 같은 헤테로고리 치환 비닐-모노머;

테트라에틸렌글리콜-디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜-디아크릴레이트, 1,3-부탄디올-디아크릴레이트, 1,4-부탄디올-디아크릴레이트, 1,3-부탄디올-디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올-디메타크릴레이트, 헥산디올-디아크릴레이트, 에틸렌글리콜-디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판-트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판-트리메타크릴레이트, 디-(트리메틸올프로판)-테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨-트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨-테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨-펜타아크릴레이트, 비닐아크릴레이트와 같은 다관능성 아크릴레이트 및 메타크릴레이트가 있다.

또한, 화학식 (1)로 정의되는 하나 이상의 모노머로부터 제조되는 유기 실릴 에스테르기를 갖는 코폴리머 A는 n이 0 보다 큰 화학식 (1)로 정의되는 유기 실릴 에스테르기를 갖는 하나 이상의 모노머와 다른 하나 이상의 비닐 중합 가능 모노머를 적합한 중합 개시제 및 적합한 사슬 전이제를 사용하여 중합시킴으로써 제조될 수 있다. 사슬 전이제를 사용하는 경우, 폴리머 분자가 분지점으로부터의 3개 이상의 폴리머 사슬을 갖는 가지형 또는 별 모양 구조가 얻어진다.

적합한 사슬 전이제는 펜타에리트리톨-테트라(3-머캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판-트리(머캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨-테트라(티오글리콜레이트), 펜타에리트리톨-트리(티오글리콜레이트)와 같은 또는 W09603465에 기술된 것과 같은 기타의 다관능성 머캅탄을 포함한다.

화학식 (1)로 정의되는 하나 이상의 모노머로부터 제조되는 유기 실릴 에스테르기를 갖는 코폴리머 A는 n이 0 보다 큰 화학식 (1)로 정의되는 유기 실릴 에스 테르기를 갖는 하나 이상의 모노머와 다른 하나 이상의 비닐 중합 가능 모노머를 적합한 중합 개시제를 사용하여 적합한 중합 방법으로 중합시켜 제조될 수 있다.

적합한 중합 방법은, 예를 들면, 용액 중합, 벌크 중합, 반 배치 중합, 배위 중합, 현탁 중합 또는 유화 중합 형태의 라디칼 중합 또는 이온 중합을 포함한다.

적합한 용매 내에서의 중합은 예를 들면, 물; 크실렌, 휘발유, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소; 헥산 및 헵탄과 같은

지방족 탄화수소; 디클로로메탄, 트리클로로에탄, 테트라클로로에탄과 같은 염화 탄화수소; 디플루오로메탄, 디플루오로에탄, 트리플루오로에탄, 테트라플루오로에탄과 같은 불화 탄화수소; 클로로플루오로메탄, 클로로디플루오로에탄, 파라클로로벤조트리플루오라이드와 같은 플루오로클로로 지방족 및 방향족 탄화수소; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산온과 같은 케톤; 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, tert-부틸아세테이트, 에틸렌글리콜메틸에테르아세테이트과 같은 에스테르; 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디부틸에테르, 디옥산, 테트라하이드로퓨란과 같은 에테르; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 벤질알콜과 같은 알콜; 부톡시 에탄올, 프로필렌 글리콜모노메틸에테르과 같은 에테르 알콜; N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드와 같은 아미드 또는 디메틸설폭시드와 같은 용매; 임의로 전술한 용매의 혼합물을 사용하는 것을 포함한다.

적합한 라디칼 개시제는 벤조일 퍼옥사이드, 디-tert-부틸-퍼옥사이드, 디데카노일-퍼옥사이드 및 디라우릴퍼옥사이드와 같은 과산화물, tert-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸퍼옥시피발레이트, tert-부틸-퍼옥시디에틸아세테이트, tert-아밀-퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 및 2,5-디메틸-2,5-디(2-에틸헥사노일퍼옥시)헥산과, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 및 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)과 같은 아조 화합물을 포함한다.

n이 1 이상의 정수인 화학식 (1)로 정의되는 하나 이상의 모노머로부터 제조되는, 유기 실릴 에스테르기를 갖는 코폴리머 A는 바람직하게는 1000 내지 2000000g/mole의 평균 분자량을 갖는다.

폴리머 B는 화학식 (2)로 정의되는 에틸렌적으로 불포화된 하나 이상의 모노머로부터 제조되며, 하나 이상의 비닐 중합 가능 모노머의 조합의 중합을 포함한다.

비닐 중합 가능 모노머의 예로는 아크릴산 및 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, tert-부틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 펜틸아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 페닐아크릴레이트, n-옥틸아크릴레이트, 이소옥틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 3,5,5-트리메틸헥실아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 세틸아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트, 2-메톡시에틸아크릴레이트, 메톡시프로필아크릴레이트, 2-에톡시에틸아크릴레이트, 에톡시프로필아크릴레이트,프로폭시에틸아크릴레이트, 부톡시에틸아크릴레이트, 이소부톡시에틸아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트와 같은 아크릴산의 에스테르;

메타크릴산 및 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, tert-부틸메타크릴레이트, 펜틸메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트,벤질메타크릴레이트, 트리데실메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필메타크릴레이트, 메톡시에틸메타크릴레이트, 2-에톡시에틸메타크릴레이트, 에톡시프로필메타크릴레이트, 프로폭시에틸메타크릴레이트, 2-부톡시에틸메타크릴레이트, 이소부톡시에틸메타크릴레이트, 이소부톡시부틸디글리콜메타크릴레이트, 페녹시에틸메타크릴레이트와 같은 메타크릴산의 에스테르;

아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N-에틸아크릴아미드, N-프로필아크릴아미드, 말레이미드와 같은 아미드;

2-아미노에틸(메타)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 2-디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 3-아미노프로필(메타)아크릴레이트, 2-부틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, tert-부틸아미노에틸(메타)아크릴레이트와 같은 아미노 관능성 모노머;

N-비닐포름아미드, N-비닐에틸아미드, N-비닐프로필아미드와 같은 N-비닐 아미드 및 W00162811에 기술된 것과 같은 기타의 N-비닐 아미드;

N-비닐피롤리돈, N-비닐피페리딘, N-비닐카프로락탐과 같은 N-비닐 락탐 및 EP1127902에 기술된 것과 같은 기타의 N-비닐 락탐;

퍼퓨릴(메타)아크릴레이트, 테트라하이드로퍼퓨릴(메타)아크릴레이트와 같은 헤테로고리 치환 (메타)아크릴레이트;

비닐이미다졸, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 1-비닐-1,2,4-트리아졸, 2-비닐-1,3-디옥솔란과 같은 헤테로고리 치환 비닐 모노머;

2-(메타크릴로일옥시)에틸아세토아세테이트, 2-(((부틸아미노)카르보닐)옥시)에틸아크릴레이트와 같은 관능성 카르보닐옥시에틸(메타)아크릴레이트;

테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올-디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올-디메타크릴레이트, 헥산올-디아크릴레이트, 에틸렌글리콜-디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판-트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판-트리메타크릴레이트, 디-(트리메틸올프로판)-테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨-트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨-테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨-펜타아크릴레이트, 비닐아크릴레이트와 같은 다관능성 아크릴레이트 및 메타크릴레이트가 있다.

상기 폴리머 B는 화학식 (2)로 정의되는 하나 이상의 모노머와 비닐 중합 가능 모노머 하나 이상을 적합한 중합 개시제 및 적합한 사슬 전이제를 사용하여 중합시킴으로써 제조될 수 있다. 사슬 전이제를 사용하는 경우, 분지점으로부터의 3개 이상의 폴리머 사슬을 갖는 가지형 또는 별 모양 구조가 얻어진다.

적합한 사슬 전이제는 펜타에리트리톨-테트라(3-머캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판-트리 (머캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨-테트라(티오글루코 네이트), 펜타에리트리톨-트리(티오글리콜레이트)과 같은 또는 W09603465에 기술된 것과 같은 다관능성 머캅탄을 포함한다.

상기 폴리머 B는 비닐 중합 가능 모노머 하나 이상을 적합한 중합 개시제를 사용하여 적합한 중합 방법으로 중합시킴으로써 제조될 수 있다.

적합한 중합 방법은, 예를 들면, 용액 중합, 벌크 중합, 반 배치 중합, 배위 중합, 현탁 중합 또는 유화 중합 형태의 라디칼 중합 또는 이온 중합을 포함한다.

적합한 용매 내에서의 중합은 예를 들면, 물; 크실렌, 휘발유, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소; 헥산 및 헵탄과 같은 지방족 탄화수소; 디클로로메탄, 트리클로로에탄, 테트라클로로에탄과 같은 염화 탄화수소; 디플루오로메탄, 디플루오로에탄, 트리플루오로에탄, 테트라플루오로에탄과 같은 불화 탄화수소; 클로로플루오로메탄, 클로로디플루오로에탄, 파라클로로벤조트리플루오라이드와 같은 플루오로클로로 지방족 및 방향족 탄화수소; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산온과 같은 케톤; 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, tert-부틸아세테이트, 에틸렌글리콜메틸에테르아세테이트과 같은 에스테르; 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디부틸에테르, 디옥산, 테트라하이드로퓨란과 같은 에테르; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 벤질알콜과 같은 알콜; 부톡시 에탄올, 프로필렌 글리콜모노메틸에테르과 같은 에테르 알콜; N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드와 같은 아미드 또는 디메틸설폭시드와 같은 용매; 임의로 전술한 용매의 혼합물을 사용하는 것을 포함한다.

적합한 라디칼 개시제는 벤조일 퍼옥사이드, 디-tert-부틸퍼옥사이드, 디데 카노일퍼옥사이드 및 디라우릴퍼옥사이드와 같은 과산화물, tert-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸퍼옥시피발레이트, tert-부틸퍼옥시디에틸아세테이트, tert-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 및 2,5-디메틸-2,5-디(2-에틸헥사노일퍼옥시)헥산과, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 및 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)과 같은 아조 화합물을 포함한다.

폴리머 B는 폴리머 A와 비양립성인 것을 특징으로 한다. 폴리머 2종의 비양립성은 고분자 화학 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 측정될 수 있다. 비양립성은 다양한 방법, 예를 들면, 용액 내에서의 상분리를 참작함으로써 정의될 수 있다. 본원에서는 이를, EP0775733에 설명된 바에 따라, 25℃에서 부피비가 1:1인 2종의 폴리머의 30 중량% 크실렌 용액을 제조하여 측정하였다. 상분리가 일어나는 경우, 2종의 폴리머는 비양립성이다.

폴리머 C는 화학식 (3)으로 정의되는, 에틸렌적으로 불포화된 모노머 하나 이상으로부터 제조되며, 이는 하나 이상의 모노머의 조합의 중합을 포함하는 것으로서, 얻어지는 폴리머는 30℃ 또는 20℃ 보다 낮은, 바람직하게는 10℃ 보다 낮은, 특히 0℃ 보다 낮은 유리 전이 온도 Tg를 갖는다. 30℃ 보다 낮은 유리 전이 온도 Tg를 갖는 것이 특징인 폴리머 C를 도입하는 경우, 해수에 노출되는 것에 의하여 생성되는 잔류층의 감소에 기여하면서도, 그 노출시에도 페인트 필름의 향상된 기계적 특성에 악영향을 미치지 않는다. 상기 폴리머 C는 화학식 (3)으로 정의되는, 에틸렌적으로 불포화된 모노머 하나 이상으로부터 제조되며, 이는 유리 전이 온도가 높은 모노머와 낮은 모노머의 조합을 중합시키는 것을 포함하므로, 최종적 으로 얻어지는 폴리머의 유리 전이 온도 Tg가 30℃ 또는 20℃ 이하, 바람직하게는 10℃ 보다 낮은, 특히 0℃ 보다 낮다. 호모 폴리머에 대한 유리 전이 온도 Tg는 숙련된 기술자에게 알려진 특성이며, Polymer Handbook, Brandrup J., Immergut E. H. amp; Grulke E. A. (편집자), 4판, John Wiley amp; Sons, Inc. 1999와 같은 문헌에 도표화되어 있다. 또한, 유리 전이 온도는 상기 문헌 VI/195쪽 또는 Brown, M. E., Intoduction to Thermal Analysis, Chapman and Hall, London, 1998에 설명된 바에 따라 결정될 수도 있다. 코폴리머의 경우, 유리 전이 온도 (Tg)는 T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc., 1, 123 (1956)에 설명된 바에 따라 아래의 수학식 (1)에 의하여 이론적으로 계산될 수 있다.

수학식 1

$$1/Tg=(W_1/T_{g1})+(W_2/T_{g2})+...+(W_n/T_{gn})$$

식중, W_1, W_2 및 W_n 은 모노머 1, 2 및 n의 중량 분율이고, Tg_1, Tg_2 및 Tg_n 은 코폴리머 중에 포함된 모노머 1, 2 및 n의 유리 전이 온도이다. 코폴리머의 Tg는 전술한 바와 같은 호모 폴리머에서와 동일하게 실험적으로 결정될 수도 있다.

호모 중합에 의하여 30℃ 이하의 유리 전이 온도를 갖는, 화학식 (3)으로 정의되는 모노머의 예는 벤질아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 3-에톡시카르보닐페닐아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, 네오펜틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트,부틸에틸아크릴레이트, 펜틸아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 3,5,5-트리메틸헥실아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 2-메톡시에틸아크릴레이트, 메톡시프로필아크릴레이트, 2-에톡시에틸아크릴레이트, 에톡시프로필아크릴레이트, 이소부톡시에틸아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 2-에톡시에틸메타크릴레이트, 부틸디글리콜메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 헥사데실메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 네오펜틸메타크릴레이트, 에틸에타크릴레이트, 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 프로필비닐에테르, n-부틸비닐에테르, 이소부틸비닐에테르, 시클로헥실비닐에테르, 2-에틸헥실비닐에테르를 포함한다.

화학식 (3)으로 정의되는 모노머와 공중합 가능하여, 적합한 비율에서 30℃ 이하의 유리 전이 온도가 얻어지는 모노머의 예에는 아크릴산 및 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, tert-부틸아크릴레이트, 부틸에틸아크릴레이트, 펜틸아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 페닐아크릴레이트, n-옥틸아크릴레이트, 이소옥틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 3,5,5-트리메틸헥실아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 세틸아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트, 2-메톡시에틸아크릴레이트, 메톡시프로필아크릴레이트, 2-에톡시에틸아크릴레이트, 에톡시프로 필아크릴레이트, 프로폭시에틸아크릴레이트, 부톡시에틸아크릴레이트, 이소부톡시에틸아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트와 같은 아크릴산의 에스테르;

메타크릴산 및 메틸메타크릴레이트,에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, tert-부틸메타크릴레이트, 펜틸메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 트리데실메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필메타크릴레이트,메톡시에틸메타크릴레이트, 2-에톡시에틸메타크릴레이트, 에톡시프로필메타크릴레이트, 프로폭시에틸메타크릴레이트, 2-부톡시에틸메타크릴레이트, 이소부톡시에틸메타크릴레이트,이소부톡시부틸디글리콜메타크릴레이트, 페녹시에틸메타크릴레이트와 같은 메타크릴산의 에스테르;

메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 프로필비닐에테르, n-부틸비닐에테르, 에틸부틸비닐에테르, 이소부틸비닐에테르, tert-부틸비닐에테르, 헥실비닐에테르, 시클로헥실비닐에테르, 2-에틸헥실비닐에테르, 페닐비닐에테르, 페닐에틸비닐에테르, 페녹시에틸비닐에테르와 같은 비닐에테르;

아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, n-에틸아크릴아미드, N-프로필아크릴아미드, 말레이미드와 같은 아미드;

2-아미노에틸(메타)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 2-디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 3-아미노프로필(메타)아크릴레이트, 2-부틸 아미노에틸(메타)아크릴레이트, tert-부틸아미노에틸(메타)아크릴레이트와 같은 아미노 관능성 아크릴레이트 및 메타크릴레이트;

N-비닐포름아미드, N-비닐에틸아미드, n-비닐프로필아미드와 같은 및 W00162811에 기술된 것과 같은 N-비닐아미드;

N-비닐피롤리돈, N-비닐피페리딘, N-비닐카프로락탐과 같은 및 EP1127902에 기술된 것과 같은 N-비닐 락탐;

퍼퓨릴(메타)아크릴레이트, 테트라하이드로퍼퓨릴(메타)아크릴레이트와 같은 헤테로고리 치환(메타)아크릴레이트;

비닐이미다졸, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 1-비닐-1, 2, 4-트리아졸, 2-비닐-1,3-디옥솔란과 같은 헤테로고리 치환 비닐 모노머;

2-(메타크릴로일옥시) 에틸아세토아세테이트, 2-(((부틸아미노)카르보닐) 옥시) 에틸아크릴레이트와 같은 관능성 카르보닐옥시에틸(메타)아크릴레이트;

테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 1,3-부탄디올디아크릴레이트, 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 1,3-부탄디올디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올디메타크릴레이트,헥산올디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 디-(트리메틸올프로판) 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트, 비닐아크릴레이트와 같은 다관능성 아크릴레이트 및 메타크릴레이트가 있다.

또한, 폴리머 C는 화학식 (3)으로 정의되는 하나 이상의 모노머를 적합한 중 합 개시제 및 적합한 사슬 전이제를 사용하여 중합시킴으로써 제조될 수 있다. 사슬 전이제를 사용하는 경우, 폴리머 분자가 분지점으로부터의 폴리머 사슬을 3개 이상 갖는 가지형 또는 별 모양 구조가 얻어진다.

적합한 사슬 전이제는 펜타에리트리톨-테트라(3-머캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판-트리 (머캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨-테트라(티오글리콜레이트), 펜타에리트리톨-트리 (티오글리콜레이트)와 같은 또는 W09603465에 기술된 것과 같은 다관능성 머캅탄을 포함한다.

폴리머 C는 화학식 (3)으로 정의되는 하나 이상의 모노머를 적합한 중합 개시제를 사용하여 적합한 중합 방법으로 중합시킴으로써 제조될 수 있다.

적합한 중합 방법은, 예를 들면, 용액 중합, 벌크 중합, 반 배치 중합, 배위 중합, 현탁 중합 또는 유화 중합 형태의 라디칼 중합 또는 이온 중합을 포함한다.

적합한 용매 내에서의 중합은 예를 들면, 물; 크실렌, 휘발유, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소; 헥산 및 헵탄과 같은 지방족 탄화수소; 디클로로메탄, 트리클로로에탄, 테트라클로로에탄과 같은 염화 탄화수소; 디플루오로메탄, 디플루오로에탄, 트리플루오로에탄, 테트라플루오로에탄과 같은 불화 탄화수소; 클로로플루오로메탄, 클로로디플루오로에탄, 파라클로로벤조트리플루오라이드와 같은 플루오로클로로 지방족 및 방향족 탄화수소; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산온과 같은 케톤; 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, tert-부틸아세테이트, 에틸렌글리콜메틸에테르아세테이트과 같은 에스테르; 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디부틸에테르, 디옥산, 테트라하이드 로퓨란과 같은 에테르; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 벤질알콜과 같은 알콜; 부톡시 에탄올, 프로필렌 글리콜모노메틸에테르과 같은 에테르 알콜; N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드와 같은 아미드 또는 디메틸설폭시드와 같은 용매; 임의로 전술한 용매의 혼합물을 사용하는 것을 포함한다.

적합한 라디칼 개시제는 벤조일 퍼옥사이드, 디-tert-부틸퍼옥사이드, 디데카노일퍼옥사이드 및 디라우릴퍼옥사이드와 같은 과산화물, tert-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸퍼옥시피발레이트, tert-부틸퍼옥시디에틸아세테이트, tert-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 및 2,5-디메틸-2,5-디(2-에틸헥사노일퍼옥시)헥산과, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 및 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)과 같은 아조 화합물을 포함한다.

본 발명에 따른 전형적인 방오 페인트는 결합제 및 하나 이상의 다른 성분으로 구성된다. 이들 결합제는 앞에서 정의된 것과 같은 폴리머 A, B 및 C와 다른 결합제일 수 있다. 본원에 있어서, 결합제 내의 고형분(solids)의 부피는 건조 페인트의 전체 부피에 대한 %로서 주어진다. 건조 페인트 필름에 있어서 결합제 내의 고형분의 부피는 폴리머 A, B 및 C를 포함하여 약 20% 이상, 바람직하게는 25% 이상, 특히 바람직하게는 30% 이상이다.

관능성, 가수분해성 폴리머 A, 상분리되는 비양립성 폴리머 B 및 낮은 유리 전이 온도를 갖는 폴리머 C가 사용되는 방오 페인트에 있어서, 그 부피는 폴리머 A, B 및 C로 구성된 총 결합제에 대한 %로서 표현된다. 앞에서 정의된 것과 같은 폴리머 A의 사용량은 폴리머 A, B 및 C로 구성된 결합제 상의 부피를 기준으로 95% 이하, 바람직하게는 90% 이하, 특히 바람직하게는 85% 이하이다. 앞에서 정의된 것과 같은 폴리머 B의 사용량은 폴리머 A, B 및 C로 구성된 결합제 상의 부피를 기준으로 1% 이상, 바람직하게는 5% 이상, 특히 바람직하게는 10% 이상이다. 앞에서 정의된 것과 같은 폴리머 C의 사용량은 폴리머 A, B 및 C로 구성된 결합제 상의 부피를 기준으로 1% 이상 또는 3% 이상, 바람직하게는 5% 이상, 특히 바람직하게는 10% 이상이다.

전술한 폴리머 중 2 종의 폴리머, 즉 관능성 가수분해성 폴리머 A 및 상분리되는 비양립성 폴리머 B만을 함유하는 방오 페인트에 있어서, 폴리머 B의 사용량은 폴리머 A 및 B로 구성된 결합제 상의 부피를 기준으로 95% 이하, 바람직하게는 90% 이하, 특히 바람직하게는 85% 이하이다. 폴리머 B의 사용량은 폴리머 A 및 B로 구성된 결합제 상의 부피를 기준으로 5% 이상, 바람직하게는 10% 이상, 특히 바람직하게는 15% 이상이다.

본 발명에 따라 중량 기준으로 트리이소프로필실릴메타크릴레이트/비닐피롤리돈/메틸메타크릴레이트 = 66/3/31의 조성을 갖는, 폴리머 A 함유 페인트 배합물을 시험하였다. 기계적 시험은 상기 폴리머를 함유하는 페인트의 기계적

특성이 나쁜 것과, 페인트 필름에 커다란 크랙이 관찰되었음을 보여주었다.

폴리머 B를, 중량을 기준으로 메틸메타크릴레이트/에틸아크릴레이트/메톡시에틸아크릴레이트 = 60/34/6의 % 조성으로 도입하여, 전체 페인트 배합물의 중량을 기준으로 폴리머 A와 B의 비율이 23.2:10.7이 되도록 하였다. 기계적인 벤딩(bending) 시험은 폴리머 B가 도입됨으로 인하여 기계적 특성이 상당히 향상되었 고, 페인트 필름에서 작은 크랙만이 관찰되었음을 보여주었다. 노출 후에도 잔류층에는 아직 변화가 없었다.

폴리머 C를, 중량을 기준으로 부틸아크릴레이트/에틸아크릴레이트/메틸메타크릴레이트 = 44/22/34의 % 조성으로 도입하여, 전체 페인트 배합물의 중량을 기준으로 폴리머 A, B 및 C의 비율이 11.2:7.6:9.9가 되도록 하였다. 얻어진 페인트는 우수한 기계적 특성을 가졌으며, 잔류층이 33% 감소하였다.

본 발명에 따라 상용 제품 역시 시험되었다. 폴리머 B를 사용 제품에 첨가한 경우 기계적 특성의 향상이 달성되었다. 상용 제품 SeaGrandprix 1000 (Chugoku Marine Paints)는 트리 유기 실릴기를 갖는 코폴리머, 즉 본원에서 폴리머 A로 기술된 것과 같은 코폴리머에 기초한 결합제를 함유한다.

안료와 결합제 사이의 비율에 큰 변화가 없도록 폴리머 B와 안료(pigments)를 상용 제품에 첨가하였다. 이 비율에 나타날 수 있는 작은 변화는 해수에서의 오염 방지 및 기계적 특성에 있어서 중요한 것으로 여겨지지 않는다. 첨가 후에, 용해기(dissolver) 내에서 페인트를 분쇄하여 크기를 30 ㎛ 미만으로 맞추었다. 이 페인트를 시험 패널에 도포하고, 기계적 벤딩 시험을 실시하였다.

폴리머 B를, 중량을 기준으로 메틸메타크릴레이트/에틸아크릴레이트/메톡시에틸아크릴레이트 = 60/34/6의 % 조성으로 상기 상용 제품에 첨가하여, 기계적 벤딩 시험에서 설명한 것과 같은 기계적 특성의 향상을 달성하였다. 순수한 상용 제품의 경우 페인트 필름에서 작은 크랙이 나타났으나, 폴리머 B를 첨가한 후에는 페인트 필름에서 크랙이 관찰되지 않았다.

이상과 같은 내용은 실시예에서 설명된다.

이와 같은 배합물과 친숙한 자라면 결합제 상이 로진, 가소제 또는 이하에 예시된 것과 같은 다른 성분 역시 함유할 수 있다는 것 역시 이해할 것이다.

보조 결합제의 예는 로진, 로진 유도체 및 톨오일 (tall oil) 로진, 고무(gum) 로진, 목재(wood) 로진, 수소화(hydrogenated) 로진, 푸마르산 고무 로진 에스테르, 말레산 로진 에스테르, 폴리머화(polymerized) 로진, 이합체화 (dimerized) 로진, 아연 로지네이트, 구리 로지네이트, 칼슘 로지네이트, 칼륨 로지네이트 또는 WO9744401 및 W09615198에 기술된 것과 같은 다른 것들과 같은 로진의 금속염;

캐스터 오일 및 캐스터 오일 유도체, 아마씨 오일(linseed oil) 및 아마씨 오일의 유도체, 대두 오일(soya oil) 및 대두 오일의 유도체, 코코넛 오일 및 코코넛 오일의 유도체와 같은 기타의 보조 결합제;

비닐클로라이드 및 비닐클로라이드의 코폴리머;

스티렌/(메타)아크릴레이트-코폴리머와 같은 스티렌 코폴리머; 폴리비닐아세테이트와 같은 포화 폴리에스테르; 알키드 및 개질 알키드; 석유 분획 농축액(petroleum fraction concentrates)과 같은 탄화수소 수지를 포함한다.

가소제의 예는 염화 파라핀; 디부틸프탈레이트 및 벤질부틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 디노닐프탈레이트 및 디이소데실프탈레이트와 같은 프탈레이트;

트리크레실포스페이트, 노닐페닐포스페이트, 옥틸옥시폴리(에틸렌옥시) 에틸포스페이트, 트리부톡시에틸포스페이트, 이소옥틸포스페이트 및 2-에틸헥실-디페닐 포스페이트와 같은 포스페이트 에스테르;

H-에틸-파라-톨루엔-설폰아미드 및 알킬파라톨루엔-설폰아미드와 같은 설폰아미드;

비스(2-에틸헥실) 아디페이트, 디이소부틸아디페이트 및 디옥틸아디페이트와 같은 아디페이트; 및 인산 트리에틸에스테르, 부틸스테아레이트, 소르비탄트리올리에이트 및 에폭시화 대두 오일과 같은 기타의 것들을 포함한다.

페인트에 포함되는 기타의 성분들은 생물학적 활성 물질, 안료 및 충전제, 계면 활성제, 습윤제(wetting agents), 분산제(dispersing agents), 건조제, 활성화제(activators), 발포 억제제(foam inhibitors), 안정제, 산화 방지제, 부식 억제제, 응집제(coalescent agents), 농후화제(thickening agents) 및 침전 방지제(anti-settling agents), 섬유(fibers) 및 용제일 수 있다.

결합제의 전체 조성물은 필요한 자가 연마 특성 및 광범위한 기계적 특성을 갖는 페인트를 제공할 것이다. 그 외에도, 유기체의 부착 및 이들의 성장을 제어하기 위하여 다른 화합물을 사용하여야 한다. 이들 생물학적 활성 물질은 크게 두 종류, 즉 무기 화합물 및 유기 화합물로 분류될 수 있다.

무기 생물학적 활성 화합물은 산화물, 염, 금속 및 합금과 같은 서로 다른 구리 화합물을 포함하며, 이들은 단독으로 또는 수종의 조합으로 사용된다. 구체적인 예에는 산화구리, 구리 티오시아네이트, 금속 구리 및 금속 구리-니켈이 있다. 이들 분류는 바륨 메타보레이트(barium methaborate) 역시 포함한다. 무기 활성 화합물의 함량이 건조 페인트에 대하여 부피%로 표현되는 경우, 방오 페인트는 이들 을 70% 미만, 바람직하게는 60% 미만 및 특히 바람직하게는 50% 미만으로 함유할 수 있다.

유기 생물학적 활성 화합물은 오늘날 방오 기술 분야에서 집중적으로 사용되거나 또는 이 기술 분야에서 평가되고 있는 순수 유기 화합물 및 유기 금속 물질을 모두 포함한다. 이들은 일반적으로 효과를 향상시키기 위하여 무기 화합물과 함께 사용되지만, 이들을 함유하지 않는 페인트에 사용될 수도 있다. 오늘날 가장 흔하게 사용되는 이들 화합물의 유형은 Copper Omadine, Zinc Omdine/Zinc-Pyrion, Sea-Nine 211, Irgarol 1051, Preventol A4, Preventol A5, Preventol A6/Diuron, Zineb and PK라는 상품명으로 시판되고 있다. 이들 및 기타의 것들은 유럽 시장에서 1998년에 구입 가능한 방오 화합물에 대한 The European Council of the Paint, Printing Ink and Artists Colours Industri (CEPE) 목록에 정리되어 있으며(Utilisation of more 'Environmentally Friendly' Antifouling Products, EC project No96/559/3040/DEB/E2, Final Report, July 1999), 이는 본원에 참고 문헌으로서 포함되어 있다.

유기 금속 화합물은 유기 구리, 아연 및 망간 화합물을 포함한다.

유기 구리 화합물의 예는 구리 피리티온(pyritione), 구리, 옥신(oxine) 구리, 구리-노닐페놀설포네이트, 구리-나프테네이트(naphtenate), 구리-아세테이트, 구리-비스(에틸렌디아민) 비스도데실벤젠설포네이트 및 구리 비스(펜타클로로페놀레이트)를 포함한다.

유기 아연 화합물은 아연 피리티온, 아연디메틸디티오카바메이트, 아연-에틸 렌-비스 (디티오카바메이트) 및 아연염과 착화된 망간-에틸렌-비스(디티오카바메이트) 폴리머를 포함한다. 유기 망간 화합물의 예는 망간-에틸렌-비스(디티오카바메이트) 폴리머이다.

헤테로고리 질소 화합물의 예는 2-메틸티오-4-tert-부틸아미노-6-시클로프로필아미노-트리아진, 2,3,5,6-테트라클로로-4-(메틸듈포닐)피리딘 및 피리딘-트리페닐보란을 포함한다.

헤테로고리 황 함유 화합물의 예는 4,5-디클로로-2-옥틸-3 (2H)-이소티아졸론, 1,2-벤즈이소타아졸린-3-온 및 2-(티오시아노메틸티오)-벤조티아졸을 포함한다.

우레아 유도체의 예는 3-(3,4-디클로로페닐)-1, 1-디메틸우레아를 포함한다.

카르복시산, 설폰산 및 설펜산(sulphenic acids)의 아미드 및 이미드의 예는 N-(디클로로플루오로메틸티오)프탈아미드, N,N-디메틸-N-페닐-(디클로로플루오로메틸티오)-설파미드 및 1,1-디클로로-N-((디메틸아미노)설포닐)-1-플루오로-N-(4-메틸페닐)메탄-설펜아미드를 포함한다.

카르복시산의 에스테르의 염의 예는 2-((3-요오도-2-프로피닐)옥소)-에탄올페닐카바메이트 및 3-요오도-2-프로피닐 N-부틸카바메이트를 포함한다.

아민의 예는 디하이드로아비에틸아민 및 코코디메틸아민을 포함한다.

치환된 벤젠의 예는 2,4,5,6-테트라클로로-1,3-벤젠디카르보니트릴 및 1-((디요오도메틸)설포닐)-4-메틸벤젠을 포함한다.

기타의 예는 테트라알킬포스포늄 할로게나이드 및 구아니딘 유도체일 수 있 다.

유기 및 유기 금속 활성 화합물을 산화구리, 구리 티오시아네이트 및 금속 구리와 같은 무기 활성 화합물과 함께 사용하는 경우, 이들을 단독으로 사용하는 경우에 비하여 통상적으로 유기 및 유기 금속 활성 화합물의 양은 감소될 것이다.

본 발명의 범위 내에서, 이들은 건조 페인트에 대하여 30 부피% 미만, 바람직하게는 25 부피% 미만, 특히 바람직하게는 20 부피% 미만이어야 한다.

이들 유기 및 유기 금속 활성 화합물은 무기 활성 화합물 부존재하에서 다른 유기 및 유기 금속 활성 화합물과 함께 사용될 수도 있다. 이때 필요한 양은 더 많을 것이고, 이 경우 건조 페인트는 이들을 50 부피% 미만, 바람직하게는 40 부피% 미만 및 특히 바람직하게는 30 부피% 미만으로 함유하여야 한다.

많은 방오 페인트에 있어서, 생물학적 활성 화합물은 안료의 대부분을 차치한다. 그 외에 다른 화합물들이 포함될 수 있다. 이들 화합물은 이들의 굴절률에 따라 안료로서 또는 충전제로 지정된다.

안료 또는 충전제의 중요한 특성은 물에 대한 용해성의 정도이다. 이는 특히 가수분해성 결합제에 기초한 방오 페인트를 고려하는 경우에 특히 그러하다. 안료 또는 충전제는 물에 민감하거나 또는 수용성인 것과, 물에 대하여 민감하지 않거나 또는 비수용성인 것으로 구분될 수 있다. 첫번째 분류는 전술한 것과 같은 생물학적 활성 안료 또는 충전제를 포함한다. 이들의 예는 산화구리 및 구리 티오시아네이트를 포함한다. 이 분류에 속하는 다른 안료 또는 충전제는 산화아연, 염화은, 산화은, 불화칼슘, 칼슘하이드로겐포스페이트, 칼슘 포스페이트, 칼슘 실리케이트, 탄산철, 카르보닐화철, 수산화마그네슘, 이수산화마그네슘, 탄산마그네슘, 탄산망간, 아연크로메이트, 탄산아연, 아연 설파이드를 포함한다. 본원에서 기술된 것과 같은 자가 연마 시스템에 있어서, 이와 같은 물질들은 페인트의 연마 속도를 조절하기 위하여 사용될 수 있다. 이들 성분은 단독으로 또는 병용될 수 있고, 건조 페인트에 대하여 60 부피% 미만을 구성한다. 비수용성 안료 또는 충전제는 다양하며, 이들이 본원에 기술된 바와 같은 자가 연마 시스템에 사용되는 경우, 이들은 페인트의 연마 속도를 감소시킬 수 있다. 이들의 예는 탈크, 돌로마이트, 탄산칼슘, 마이카(mica), 황산바륨, 카올린, 실리카, 펄라이트(perlite), 산화마그네슘, 칼시트(calcite) 및 수정 분말(quartz flour)을 포함한다. 기타의 비수용성 안료는 이산화티타늄, 산화철, 흑연 및 카본 블랙을 포함한다. 이들은 일반적으로 수용성 성분과 함께 사용되며, 건조 페인트에 대하여 60 부피% 미만을 구성한다.

계면 활성제의 예는 알킬 페놀-에틸렌 옥사이드 농축액과 같은 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드; 리놀린산(linolinic acid)의 에톡시화 모노 에탄올 아미드와 같은 불포화 지방산의 에톡시화 모노 에탄올 아미드; 및 소듐 도데실 설페이트, 알킬페놀 에톡실레이트 및 대두 레시틴과 같은 기타의 것들을 포함한다.

습윤제 및 분산제의 예는 M. Ash and 1. Ash., Handbook of Paint and Coating Raw Materials, Vol.1, 1996, Gower Publ. Ltd., Great Britain, p. 821-823, 849-851에 기술된 것과 같은 것들을 포함한다.

건조제의 예는 금속 옥타에이트 및 금속 나프테네이트를 포함한다.

활성화제의 예는 살리실산 및 벤질 알콜을 포함한다.

발포 억제제의 예는 실리콘 오일 및 방향족 및 지방족 미네랄 오일을 포함한다.

빛과 열에 의한 분해를 방지하기 위한 안정제의 예는 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2-(5-클로로-(2H)-벤조트리아졸-2-일)-4-메틸-6-(tert-부틸)페놀 및 2,4 디-tert-부틸-6-(5-클로로벤조트리아졸-2-일) 페놀과 같은 HALS 화합물을 포함하며, 수분에 의한 분해를 방지하기 위한 안정제의 예는 분자체(molecular sieves) 및 수분 흡수제(water-adsorbers)를 포함한다.

산화 방지제의 예는 부틸화 히드록실 아니솔, 부틸화 히드록실 톨루엔, 프로필 갈레이트, 토코페놀, 2,5-디-tert-부틸-하이드로퀴논, L-아스코르브산을 포함한다.

부식 억제제의 예는 아미노카르복실레이트 및 이들의 금속염, 칼슘 실리카 포스페이트, 암모늄 벤조에이트, 알킬 나프탈렌의 바륨-, 칼슘-, 아연- 및 마그네슘염, 설폰산, 시아누린산(cyanuric acid) 및 5-니트로이소프탈산의 아연염, 도데실나프탈렌 설폰산의 아연염, 톨루일 프로피온산의 아연- 및 아민-착화합물을 포함한다.

응집제의 예는 글리콜, 2-부톡시 에탄올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 모노-이소부티레이트, 아디핀산, 글루타르산 및 숙신산의 디이소부틸에스테르를 포함한다.

농후화제 및 침전 방지제의 예는 콜로이드 실리카, 수화 알루미늄 실리케이트, 알루미늄 트리스테아레이트, 알루미늄 모노-스테아레이트, 크산탄 고무, 살리 실산, 크리솔라이트(chrysolite), 발연(fumed) 실리카, 불포화 및 수소화 캐스터 오일, 유기 개질 점토, 폴리히드록시 카르복시산 아미드, 개질 우레아 및 폴리아미드 왁스를 포함한다.

섬유의 예는 실리콘 함유 섬유, 금속 섬유, 옥사이드 섬유, 광물 섬유와 같은 천연 및 합성 무기 섬유; 셀룰로우스 섬유, 고무 섬유, 아크릴 섬유와 같은 천연 및 합성 유기 섬유; 또는 W00077102에 기술된 것과 같은 다른 섬유를 포함한다.

용제의 예는 물; 크실렌, 휘발유, Solvesso, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소; 헥산 및 헵탄과 같은 지방족 탄화수소; 디클로로메탄, 트리클로로에탄, 테트라클로로에탄과 같은 염화 탄화수소; 디플루오로메탄, 디플루오로에탄, 트리플루오로에탄, 테트라플루오로에탄과 같은 불화 탄화수소; 클로로플루오로메탄, 클로로디플루오로에탄, 파라클로로벤조트리플루오라이드와 같은 플루오로클로로 지방족 및 방향족 탄화수소; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산온과 같은 케톤; 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, tert-부틸아세테이트, 에틸렌글리콜메틸에테르아세테이트과 같은 에스테르; 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디부틸에테르, 디옥산, 테트라하이드로퓨란과 같은 에테르; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 벤질알콜과 같은 알콜; 부톡시 에탄올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르과 같은 에테르 알콜; N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드와 같은 아미드 또는 디메틸설폭시드와 같은 용매; 임의로 전술한 용매의 혼합물을 포함한다.

실시예

이하의 실시예에 의하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

폴리머 내의 고형분의 결정

150℃에서 30분 동안 노출시키기 전과 후에 시료 무게를 0.6 ± 0.1 그램으로 하여, 폴리머 내의 고형분을 결정하였다.

그 결과를 표 1-3에 보고하였다.

폴리머의 분자량 분포의 결정

폴리머의 분자량 분포를 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 결정하였다. 테트라하이드로퓨란 (THF)을 용매로서, 폴리스티렌을 참조 물질로서 사용하였다.

평균 분자량 (Mw)을 표 1-3에 보고하였다.

폴리머 C의 유리 전이 온도(Ta)의 계산

유리 전이 온도를 T. G. Fox (Bull. Am. Phys. Soc., 1,123, 1956)에 의하여 정의된 식에 따라 계산하였다.

그 결과를 표 1-3에 보고하였다.

기계적 특성 시험

페인트의 기계적 특성을 벤드 시험(bend test)를 이용하여 조사하였다. 이 시험을 위하여 강철 시험 패널(170 x 110 x 0,7 mm)을 사용하였는데, 그 사용 전에 사포로 연마하고, 기판 표면에 페인트가 잘 접착되도록 하기 위하여 용매로 탈기하였다. 상기 방오 페인트를 건조 필름 두께가 100-300pm가 되도록 상기 패널에 도포하였다. 방오 페인트를 도포한 후에, 패널을 16 시간 동안 건조하고, 이들을 벤드 시험으로 조사하였다.

벤드 시험을 수행하기 위하여 테이퍼 맨드릴(tapered mandrel)을 사용하였다. 방오 페인트의 기계적 특성을 패널 필름 내에서의 크랙 형성 경향의 관점에서 평가하였다. 다음과 같은 표시를 방오 페인트의 기계적 특성을 분류/등급화하는 데에 사용하였다.

0 = 페인트 필름 내에 눈에 보이는 크랙이 없는 경우

XX = 페인트 필름 내에 작은 크랙이 있는 경우

XX = 페인트 필름 내에 중간 정도의 크랙이 있는 경우

XXX = 페인트 필름 내에 큰 크랙이 있는 경우

유연성, 즉 크랙 형성에 대한 저항성은 0에서부터 XXX으로 갈수록 감소한다.

벤딩 시험 결과를 표 4-5에 나타내었다.

해수에서의 연마 속도의 결정

오랜 기간에 걸쳐 페인트 배합물의 필름 두께 감소를 측정함으로써 연마 속도를 결정하였다. 이와 같은 시험을 위하여, 둥근 PVC 패널을 사용하였다. 패널을 탈기하고, 페인트 배합물을 패널 상에 줄무늬 방사 형태로 도포하였다. 도포 후에 필름을 건조하고, 건조 필름의 두께를 적합한 전자 필름 두께 계량기(gauge)를 사용하여 측정하였다. 해수가 흐르고 있는 용기 내에서 회전하는 축상에 PVC 패널을 올려 놓았다. 천연 해수를 여과하고, 온도를 25 ± 2℃로 조정하여 사용하였다. 필름 두께를 측정하기 위하여 PVC 패널을 일정한 시간 간격으로 제거하였다. 그 다음, 패널을 신선한 물로 세정하고, 건조를 위하여 실온에서 밤새도록 방치하였다. 필름 두께를 측정하고, 패널을 다시 해수에 넣고 회전시켰다. 시험은 최소 12주 동안 계속되었다.

다음과 같은 표시를 페인트의 연마 속도를 분류/등급화하는 데에 사용하였다.

결과(㎛/년) 연마

> 50 + + +

20-49 + +

1-19 +

0 0

방오 페인트의 연마 결과를 표 4 및 5에 나타내었다.

잔류층 측정

해수에서의 연마 속도 결정이 종료된 후에 잔류층을 측정한다.

각각의 페인트 필름 시료를 에폭시 수지에 가한다. 그 다음, 시료를 연마하여 페인트 필름의 단면을 광 현미경으로 조사할 수 있다. 잔류층은 나머지 페인트 필름과 비교하여 분명하게 보일 수 있는데, 이는 용해성 안료가 페인트 필름으로부터 용해되기 때문이다. 그 결과, 잔류층은 나머지 페인트 필름과는 다른 색상을 갖는다.

잔류층의 두께는 현미경적 눈금을 사용함으로써 마이크로미터 단위로 결정될 수 있다.

잔류층 측정 결과를 표 4-5에 나타내었다.

해수에서의 오염 저항성(fouling resistance) 결정 (Raft test)

해양 유기체에 대한 본 발명에 따른 폴리머 배합물의 방오 효과를 외부 오슬로표르드(Oslofjord, 산데표르드, 노르웨이)에서 정적 노출 시험법(static exposure tests)으로 시험하였다.

이 시험에 있어서, 폴리비닐 클로라이드(PVC, 150 x 75 x 3 mm) 시험 패널이 사용되었는데, 그 사용에 앞서 상용 애벌칠 재료(VinyguardSilvergrey 88, Jotun)로 피복하였다. 상기 방오 페인트를 건조 필름 두께가 100-150pm가 되도록 패널에 도포하였다. 방오 페인트 도포 후에, 패널을 48 시간 동안 건조하고, 프레임(frame) 상에 올려놓고, 1 미터 깊이의 해수에 반년 동안 담가 놓았다.

해수에 대한 노출을 종료한 후에, 페인트를 이들이 어느 정도의 오염 저항성을 갖고 있는지, 즉 패널 상에 얼마나 많은 연니(slime), 조류 및 동물이 오염되어 있는지를 평가하였다. 오염 저항성 평가에 있어서 오염(fouling)이 전혀 없는 경우를 100으로, 패널이 완전히 오염된 경우를 0으로 평가하였다. 다음과 같은 표시를 페인트의 오염 저항성을 분류/등급화하는 데에 사용하였다.

평가 오염 저항성

97-100 우수

90-96 매우 양호

71-89 양호

0-70 열등

해수에서의 오염 저항성 측정 결과를 표 4-5에 나타내었다.

폴리머 실시예

폴리머 A의 제조

용매 LA1을 교반기, 온도계, 첨가 깔때기 및 냉각기를 갖는 5구 플라스크에 넣고 반응 온도까지 가열하였다. 표 1에 주어진 것과 같은 바람직한 조성물에 해당하는 모노머 MA1-MA8과 용매 LA2 및 개시제 A1의 혼합물을, 온도를 반응 온도로 유지하면서, 3 시간에 걸쳐 적가하였다. 첨가를 완료한 후에 30분 동안 계속 교반하였다. 그 다음, 개시제 IA2와 용매 LA3의 혼합물을 30분에 걸쳐 첨가하였다. 이어서, 추가로 3 시간 동안 교반하였다. (중량%로 주어진) 반응 혼합물의 조성과 실시예 A1 내지 A4에 대하여 측정된 특성을 표 1에 나타내었다.

폴리머 B의 제조

용매 LB1-LB2와 모노머 MB1을 교반기, 온도계, 첨가 깔때기 및 냉각기를 갖는 5구 플라스크에 넣고, 반응 온도까지 가열하였다.

표 2에 나타낸 것과 같은 바람직한 조성에 해당하는 모노머 MB2-MB9와 용매 LB3 및 개시제 IB1-IB2의 혼합물을 온도를 반응 온도로 유지하면서, 4 시간에 걸쳐 적가하였다. 첨가를 완료한 후에 30분 동안 계속 교반하였다. 그 다음, 개시제 IB3-lB4와 용매 LB4의 혼합물을 30분에 걸쳐 첨가하였다. 그 다음, 추가로 1 시간 동안 교반을 계속하였다. (중량%로 주어진) 반응 혼합물의 조성과 실시예 B1 내지 B4에 대하여 측정된 특성을 표 2에 나타내었다.

폴리머 C의 제조

용매 LC1을 교반기, 온도계, 첨가 깔때기 및 냉각기를 갖는 5구 플라스크에 넣고 반응 온도까지 가열하였다. 표 3에 나타낸 바람직한 조성에 해당하는 모노머 MC1-MC6와 용매 LC2 및 개시제 IC1의 혼합물을 온도를 반응 온도로 유지하면서, 3 시간에 걸쳐 적가하였다. 첨가를 완료한 후 30분 동안 교반을 계속하였다. 그 다음, 개시제 IC2와 용매 LC3의 혼합물을 30분에 걸쳐 첨가하였다.

그 다음, 추가로 2 시간 동안 교반을 계속하였다.

(중량%로 주어진) 반응 혼합물의 조성과 실시예 C1 내지 C4에 대하여 측정된 특성을 표 3에 나타내었다.

표 1은 폴리머 A를 제조하는 반응 혼합물 및 반응 조건과, 측정된 폴리머 A의 특성을 보여준다.

[표 1]

실시예/조성		A1	A2	A3	A4
모노머 MA1	트리이소프로필실릴 아크릴레이트	30	17	-	32
모노머 MA2	이소프로필실릴 메타크릴레이트	-	-	31	-
모노머 MA3	부틸 아크릴레이트	-	-	-	1
모노머 MA4	부틸 메타크릴레이트	-	-	-	1
모노머 MA5	메톡시에틸 아크릴레이트	-	-	-	4
모노머 MA6	메톡시에틸 메타크릴레이트	-	8	-	-
모노머 MA7	메틸 메타크릴레이트	18	25	17	12
모노머 MA8	비닐 피롤리돈	2	-	2	-
용매 LA1	크실렌	34.4	34.2	34.4	34.4
용매 LA2	크실렌	10	10	10	10
용매 LA3	크실렌	5	5	5	5
개시제 IA1	2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)	0.5	0.6	0.5	0.5

개시제 IA2	2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)	0.1	0.2	0.1	0.1
반응 온도	℃	80	85	85	80
폴리머 특성					
고형분, 중량%		50.4	50.8	50.5	49.5
분자량		48000	41000	40000	51000

표 2는 폴리머 B를 제조하는 반응 혼합물 및 반응 조건과, 측정된 폴리머 B의 특성을 보여준다.

[표 2]

실시예/조성		B1	B2	B3	B4
모노머 MB1	메틸 메타크릴레이트	10	6	14	33
모노머 MB2	부틸 아크릴레이트	-	-	-	-
모노머 MB3	부틸 메타크릴레이트	-	-	-	-
모노머 MB4	에틸 아크릴레이트	17	-	14	-
모노머 MB5	에틸 메타크릴레이트	-	-	16	-
모노머 MB6	메톡시에틸 아크릴레이트	3	45	-	-
모노머 MB7	메톡시에틸 메타크릴레이트	-	-	6	21
모노머 MB8	메틸 메타크릴레이트	20	3	-	-
모노머 MB9	tert-부틸 메타크릴레이트	-	-	-	-
용매 LB1	크실렌	34.0	28.3	34.0	18.8
용매 LB2	부탄올	-	-1	-	8.6
용매 LB3	크실렌	10	11	10	12
용매 LB4	크실렌	5	5	5	5
개시제 IB1	2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)	0.9	-	0.9	-
개시제 IB2	디벤조일 퍼옥사이드	-	1.5	-	1.2
개시제 IB3	2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)	0.1	-	0.1	-
개시제 IB4	디벤조일 퍼옥사이드	-	0.2	-	0.4
반응 온도	℃	85	100	80	100
고형분, 중량%		51.7	54.6	51.3	54.0
분자량		54000	35000	58000	41000

표 3은 폴리머 C를 제조하는 반응 혼합물 및 반응 조건과, 측정된 폴리머 C의 특성을 보여준다.

[표 3]

실시예/조성		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
모노머 MC1	부틸 메타크릴레이트	22	27	9	10.9	30.0	22.0	-
모노머 MC2	부틸 아크릴레이트	-	10	5	39.1	-	-	14
모노머 MC3	비닐 피롤리딘	-	-	36	-	-	-	-

모노머 MC4	에틸 아크릴레이트	11	-	-				-
모노머 MC5	에틸 메타크릴레이트	-	13	-	-	-	-	-
모노머 MC6	메틸 메타크릴레이트	17	-	-	-	20.0	28.0	-
모노머 MC7	tert-부틸 메타크릴레이트	-	-	-	-	-	-	36
용매 LC1	크실렌	34.1	34.2	34.0	34.1	34	34	34
용매 LC2	크실렌	10	10	10	10	10	10	10
용매 LC3	크실렌	5	5	5	5	5	5	5
개시제 IC1	2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)	0.7	0.6	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9
개시제 IC2	2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
반응 온도	℃	80	80	85	80	85	85	85
폴리머 특성								
고형분, 중량%		50.1	50.2	51.0	49.8	51.0	50.1	51.1
분자량		45000	52000	37000	50000	45000	40000	58000
Tg(℃) 계산값		28	11	17	-41	50	63	48

페인트 실시예

표 4에 중량%로 주어진 조성을 갖는 실시예 M45 및 S1-S3에 따른 페인트를 제조하였다.

페인트 실시예 M1, M11, M16 및 M29는 폴리머 A만을 함유하는 것으로서, 본 발명에 포함되는 것이 아니지만, 본 발명의 우수성을 설명하기 위한 비교예로서 포함되었다.

페인트 실시예 M43-M45는 폴리머 PA4와 폴리머 PC5-PC7로 제조되었다. 폴리머 PC5-PC7는 폴리머 A와 양립성인 것으로 밝혀졌으며, 본 발명의 우수성을 설명하기 위한 비교예로서 포함되었다.

페인트 실시예 S1에서는 트리 유기 실릴기를 갖는 코폴리머, 즉 본원에서 기술된 것과 같은 코폴리머에 기초한 결합제를 함유하는 상용 제품(Chugoku Marine Paints사의 SeaGrandprix 1000)을 시험하였다. 따라서, 이 실시예는 본 발명에 포함되지 않는 것이지만, 본 발명의 우수성을 설명하기 위한 비교예로서 포함되었다.

폴리머 A를 함유하는 페인트 제조예

폴리머 A와 용매 크실렌을 용해기에서 혼합하였다. 교반하면서 안료를 첨가하였다. 페인트를 분쇄하여 크기를 30 ㎛ 미만이 되도록 하였다. 분쇄 후에 농후화제(BYK-410)를 첨가하였다.

폴리머 B를 함유하는 페인트를 동일한 방법으로 제조하였다.

폴리머 A 및 B를 함유하는 페인트 제조예

폴리머 A와 B 및 용매 크실렌을 용해기에서 혼합하였다. 교반하면서 안료를 첨가하였다. 페인트를 분쇄하여 크기를 30 ㎛ 미만이 되도록 하였다. 분쇄 후에 농후화제(BYK-410)를 첨가하였다.

폴리머 A와 C를 함유하는 페인트를 동일한 방법으로 제조하였다.

폴리머 A, B 및 C를 함유하는 페인트 제조예

폴리머 A, B 및 C와 용매 크실렌을 용해기에서 혼합하였다. 교반하면서 안료를 첨가하였다. 페인트를 분쇄하여 크기를 30 ㎛ 미만이 되도록 하였다. 분쇄 후에 농후화제(BYK-410)를 첨가하였다.

비교예 S1-S3에 사용된 상용 페인트 제품

SeaGrandprix 1000 (Chugoku Marine Paints)는 트리 유기 실릴기를 갖는 코폴리머, 즉 본원에서 기술된 것과 같은 코폴리머에 기초한 결합제를 함유한다.

결합체/안료 비율에 근본적인 변화를 피하면서 상용 페인트에 폴리머 B와 안료를 첨가하였다. 이 비율에 대한 가능한 한 작은 변화는 해수 내에서의 기계적 특성 및 방오 저항성에 중요한 것으로 여겨지지 않는다.

페인트를 분쇄하여 크기를 30 μm 미만이 되도록 하였다.

표 4a 및 4b는 페인트의 조성을 보여준다.

[표 4a]

Ingredient/ Paint	폴리머															산화철	돌로마이트	산화아연	산화구리	BYK-410	크실렌	기계적 시험	연마 시험	건류층 μm	Raft test
	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7										
M1[a]	33,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,8	0,5	3,3	X	+	20	97
M2	23,2	-	-	-	10,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,6	29,7	0,5	3	0	+	20	97
M3	23,2	-	-	-	-	10,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,6	29,7	0,5	3	X	+	20	97
M4	23,2	-	-	-	-	-	10,7	-	-	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,6	29,7	0,5	3	0	+	20	97
M5	23,2	-	-	-	-	-	-	10,7	-	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,6	29,7	0,5	3	0	+	20	97
M6	16,1	-	-	-	7,6	-	-	-	9,9	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,7	0,5	3,2	0	+	10	97
M7	16,1	-	-	-	-	7,6	-	-	9,9	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,7	0,5	3,2	0	+	10	97
M8	16,1	-	-	-	-	7,6	-	-	-	9,9	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,7	0,5	3,2	0	+	15	97
M9	16,1	-	-	-	-	-	7,6	-	9,9	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,7	0,5	3,2	0	+	10	97
M10	16,1	-	-	-	-	-	-	7,6	9,9	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,7	0,5	3,2	0	+	10	97
M11[a]	-	33,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,8	0,5	3,3	XX	++	20	97
M12	-	23,2	-	-	10,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,6	29,7	0,5	3	X	++	20	97
M13	-	23,2	-	-	-	10,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,6	29,7	0,5	3	0	++	20	99
M14	-	23,2	-	-	-	-	10,7	-	-	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,6	29,7	0,5	3	0	++	20	99
M15	-	23,2	-	-	-	-	-	10,7	-	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,6	29,7	0,5	3	0	++	20	99
M16[a]	-	-	33,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,8	0,5	3,3	XXX	+	30	99
M17	-	-	23,2	-	10,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,6	29,7	0,5	3	X	+	30	97
M18	-	-	23,2	-	-	10,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,6	29,7	0,5	3	X	+	30	97
M19	-	-	23,2	-	-	-	10,7	-	-	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,6	29,7	0,5	3	X	+	25	97
M20	-	-	23,2	-	-	-	-	10,7	-	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,6	29,7	0,5	3	X	+	30	97
M21	-	-	16,1	-	7,6	-	-	-	9,9	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,7	0,5	3,2	0	+	20	97
M22	-	-	16,1	-	7,6	-	-	-	-	9,9	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,7	0,5	3,2	X	+	15	97
M23	-	-	16,1	-	-	7,6	-	-	9,9	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,7	0,5	3,2	0	+	20	97

[표 4b]

Ingredient/ Paint	폴리머 A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	산화 젤	톨로 마이트	산화 이연	산화 구리	BYK-410	크실렌	기계적 시험	연마 시험	전류층 μm	Raft test
M24	-	-	16,1	-	-	7,6	-	-	-	9,9	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,7	0,5	3,2	0	+	15	97
M25	-	-	16,1	-	-	-	7,6	-	-	9,9	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,7	0,5	3,2	X	+	10	97
M26	-	-	16,1	-	-	-	7,6	-	-	-	-	9,9	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,7	0,5	3,2	0	+	10	95
M27	-	-	16,1	-	-	-	-	7,6	9,9	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,7	0,5	3,2	X	+	20	97
M28	-	-	16,1	-	-	-	-	7,6	-	-	-	9,9	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,7	0,5	3,2	0	+	10	97
M29[a]	-	-	-	33,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,8	0,5	3,3	XX	+++	20	97
M30	-	-	-	23,2	10,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,6	29,7	0,5	3	0	++	20	97
M31	-	-	-	23,2	-	10,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,6	29,7	0,5	3	X	+++	20	97
M32	-	-	-	23,2	-	-	10,7	-	-	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,6	29,7	0,5	3	0	++	20	97
M33	-	-	-	23,2	-	-	-	10,7	-	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,6	29,7	0,5	3	0	++	39	97
M34	-	-	-	16,1	7,6	-	-	-	-	9,9	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,7	0,5	3,2	X	++	10	97
M35	-	-	-	16,1	7,6	-	-	-	-	-	-	9,9	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,7	0,5	3,2	X	+++	15	97
M36	-	-	-	16,1	-	7,6	-	-	-	-	9,9	-	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,7	0,5	3,2	X	+++	10	95
M37	-	-	-	16,1	-	7,6	-	-	-	-	-	9,9	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,7	0,5	3,2	0	+++	15	97
M38	-	-	-	16,1	-	-	7,6	-	-	-	-	9,9	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,7	0,5	3,2	X	+++	10	97
M39	-	-	-	16,1	-	-	-	7,6	9,9	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,7	0,5	3,2	X	++	15	97
M40	-	-	-	16,1	-	-	-	7,6	-	9,9	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,7	0,5	3,2	X	+++	15	97
M41	-	-	-	16,1	-	-	-	7,6	-	-	-	9,9	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,7	0,5	3,2	X	+++	15	97
M42[b]	-	-	-	-	-	-	-	-	33,4	-	-	-	-	-	-	2,6	1,7	28,7	29,8	0,5	3,3	XXX	0	50	0
M43[c]	-	-	-	23,2	-	-	-	-	-	-	-	-	10,7	-	-	2,6	1,7	28,6	29,7	0,5	3	XX	-	-	-
M44[c]	-	-	-	23,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,7	-	2,6	1,7	28,6	29,7	0,5	3	XX	-	-	-
M45[c]	-	-	-	23,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,7	2,6	1,7	28,6	29,7	0,5	3	XX	-	-	-

[a] : 폴리머 A만을 함유하는 비교예

[b] : 폴리머 A를 함유하지 않는 비교예

[c] : 폴리머 A와 C가 양립성인 비교예

[표 5]

실시예/성분	S1	S2	S3
SeaGrandprix 1000	100	77	77
폴리머 PB1	-	9	-
폴리머 PB4	-	-	9

산화구리	-	14	14
기계적 시험	X	0	0
Raft 시험	97	97	97

표 4-5의 결과는 폴리머 A만을 사용한 것에 비하여 폴리머 B를 첨가함으로써 기계적 특성이 향상되었다는 것과, 본 발명에 따른 방오 페인트가 해수에서 효과적인 만족스러운 연마 및 방오 특성을 제공한다는 것을 보여준다. 또한, 상기 결과는 본 발명에 따른 방오 페인트로 피복된 시험 패널이 실시예 S1에 따른 상용 페인트 제품에 비하여 효과적인 방오 특성을 나타내어 이 기간 동안 동물 및 종류로 덮이지 않았음을 보여준다.

그러나, 실시예 M42의 페인트는 어떠한 방오 효과 또는 연마 특성도 나타내지 않았다.

또한, 상기 결과는 폴리머 C의 첨가에 의하여 잔류층이 감소되었지만 연마 특성 및 방오 특성이 유지되었다는 것을 보여준다.

상기 결과는 또한 서로 다른 연마 정도를 얻는 것을 가능하게 하므로 자가 연마 페인트를 이용하는 모든 분야를 커버할 수 있음을 보여준다.

폴리머 A와 양립성인 폴리머 C가 사용된 실시예 M43-M45의 페인트는 기계적 특성이 향상되지 않았다는 것을 보여주었다. 이는 기계적 특성의 향상을 위하여 본 발명에 따른 폴리머 B로 정의된 것과 같은 비양립성 폴리머를 함유하여야 한다는 것을 나타낸다.

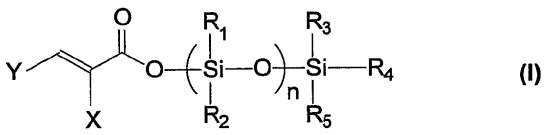
표 5에서 보여주는 결과는 또한 상용 페인트 제품의 기계적 특성이 폴리머 B의 첨가에 의하여 향상되었다는 것과, 해수에서의 연마 및 방오 특성이 유지되었다는 것을 보여준다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

다음과 같은 폴리머 A, B 및 C를 포함하는 결합제를 함유하는 것을 특징으로 하고, 표면에 도포된 이후에 자가 연마 방오 피복을 형성하는 것인 방오 페인트:

A) 반복 단위가 a) 아래의 화학식 (1)로 정의되는 모노머에 해당하는 것으로서,



(I)

X는 H 또는 CH_3 이고,

Y는 H 또는 임의로 에스테르화된 COOH기이며, R_1, R_2, R_3, R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 C_{1-20} 알킬, C_{1-20} 아릴, C_{1-20} 알콕시 또는 C_{1-20} 아릴옥시로부터 선택되는 것이고, n은 0 또는 1 이상의 정수인 것과, b) 에틸렌적으로 불포화된 모노머 하나 이상으로 이루어진 것인 코폴리머;

B) 반복 단위가 에틸렌적으로 불포화된 하나 이상의 유형의 모노머에 해당하고, 적어도 하나의 유형이 아래의 화학식 (2)로 표시되는 기로 종결되는 측쇄를 갖는 것인 호모 폴리머 또는 코폴리머로서,



(II)

R_6 는 치환 또는 비치환 C_{1-20} 알킬 또는 C_{1-20} 아릴로부터 선택되는 것이고, Y는 -C(=O)- 또는 -O-이며, 상기 폴리머 A와 비양립성인 것; 및

필요한 다른 페인트 성분; 및 임의 성분으로서의

C) 반복 단위가 에틸렌적으로 불포화된 하나 이상의 유형의 모노머에 해당하고, 적어도 하나의 유형이 아래의 화학식 (3)의 기로 종결되는 측쇄를 갖는 것인 호모 폴리머 또는 코폴리머로서,

—Y— R_7 **(III)**

R_7 은 치환 또는 비치환 C_{1-20} 알킬 또는 C_{1-20} 아릴로부터 선택되는 것이고, Y는 -C(=O)- 또는 -O-인 것.

청구항 2.
제1항에 있어서, n이 0인 방오 페인트.

청구항 3.
제1항에 있어서, n이 1 이상의 정수인 방오 페인트.

청구항 4.
제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, R_1, R_2, R_3, R_4 및 R_5 가 독립적으로 치환 또는 비치환 C_{1-12} 알킬, C_{1-12} 아릴, C_{1-12} 알콕시 또는 C_{1-12} 아릴옥시로부터 선택되는 것인 방오 페인트.

청구항 5.
제4항에 있어서, R_1, R_2, R_3, R_4 및 R_5 가 독립적으로 치환 또는 비치환 C_{1-8} 알킬, C_{1-8} 아릴, C_{1-8} 알콕시 또는 C_{1-8} 아릴옥시로부터 선택되는 것인 방오 페인트.

청구항 6.
제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 트리 유기 실릴기 -Si(R_3 R_4 R_5)는 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리-n-프로필실릴, 트리-이소프로필실릴, 트리-n-부틸실릴, 트리-tert-부틸실릴, 트리-이소부틸실릴, 트리-n-펜틸실릴, 트리-n-헥실실릴, 트리-페닐실릴, 트리-벤질실릴, 에틸디메틸실릴, n-부틸디메틸실릴, 디이소프로필-n-부틸실릴, 디시클로헥실페닐실릴, t-부틸디페닐실릴, t-부틸디메틸실릴, 디메틸페닐실릴, 바이페닐디메틸실릴, 바이페닐디이소프로필실릴, 디페닐메틸실릴, 디메틸헥실실릴로 구성된 군에서 선택되는 것인 방오 페인트.

청구항 7.
제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 결합제는 유리 전이 온도 Tg가 30℃ 미만인 C)로 정의되는 폴리머를 포함하는 것인 방오 페인트.

청구항 8.
제7항에 있어서, Tg < 20℃인 방오 페인트.

청구항 9.
제7항에 있어서, Tg < 10℃인 방오 페인트.

청구항 10.
제7항에 있어서, Tg < 0℃인 방오 페인트.

청구항 11.
제1항 내지 제10항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 성분 A, B 및 임의 성분 C는 페인트 내의 고형분 전체 부피에 대하여 20 부피% 이상, 바람직하게는 25 부피% 이상, 특히 바람직하게는 30 부피% 이상인 방오 페인트.

청구항 12.
제1항 내지 제11항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 폴리머 A, B 및 임의 성분 C의 조합 내에서 폴리머 A의 비율이 95 부피% 이하, 바람직하게는 90 부피% 이하, 특히 바람직하게는 85 부피% 이하인 방오 페인트.

청구항 13.
제1항 내지 제6항, 제11항 및 제12항 중 어느 하나의 항에 있어서, 폴리머 C는 존재하지 않고, 상기 폴리머 폴리머 B의 양이 폴리머 A와 B의 조합의 부피에 대하여 5 부피% 이상, 바람직하게는 10 부피% 이상, 특히 바람직하게는 15 부피% 이상인 방오 페인트.

청구항 14.
제1항 내지 제12항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 폴리머 B의 양이 폴리머 A, B 및 C의 조합의 부피에 대하여 1 부피% 이상, 바람직하게는 5 부피% 이상, 특히 바람직하게는 10 부피% 이상인 방오 페인트.

청구항 15.
제1항 내지 제12항 및 제14항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 폴리머 C의 양이 폴리머 A, B 및 C의 조합의 부피에 대하여 1 부피% 이상, 바람직하게는 3 부 피% 이상, 특히 바람직하게는 5 부피% 이상, 특히 바람직하게는 10 부피% 이상인 방오 페인트.

청구항 16.
제1항에 있어서, 상기 폴리머 분자는 분지점으로부터의 폴리머 사슬을 3개 이상 갖는 가지형 또는 별 모양인 것인 방오 페인트.

청구항 17.
제1항 내지 제15항 중 어느 하나의 항에 있어서, 보조 결합제, 생물학적 활성 물질, 안료 및 충전제, 계면 활성제, 습윤제 및 분산제, 건조제, 활성화제, 발포 억제제, 안정제, 산화 방지제, 부식 억제제, 응집제, 농후화제 및 침전 방지제, 섬유 및 용제로부터 선택되는 추가 성분을 함유하는 것인 방오 페인트.

청구항 18.
제17항에 있어서, 로진 또는 로진 유도체로부터 선택되는 보조 결합제를 함유하는 것인 방오 페인트.

청구항 19.
제17항 또는 제18항에 있어서, 페인트 내의 고형분의 부피에 대하여 섬유를 2-10 부피%의 양으로 함유하는 것인 방오 페인트.

청구항 20.
제1항 내지 제19항 중 어느 하나의 항에 따른 자가 연마 및 방오 페인트 피복이 제공된 해양 구조물.