



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월11일
(11) 등록번호 10-2155024
(24) 등록일자 2020년09월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 5/16 (2006.01) C09D 133/04 (2006.01)
C09D 143/04 (2006.01) C09D 157/00 (2006.01)
C09D 7/40 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C09D 5/1662 (2013.01)
B63B 59/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7025924
(22) 출원일자(국제) 2014년03월03일
심사청구일자 2018년12월11일
(85) 번역문제출일자 2015년09월21일
(65) 공개번호 10-2015-0126868
(43) 공개일자 2015년11월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/055320
(87) 국제공개번호 WO 2014/141927
국제공개일자 2014년09월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-053584 2013년03월15일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR101119537 B1*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
닛토 가세이 가부시키 가이샤
일본국 오오사카시 히가시요도가와-쿠 니시아와지
3쵸메 17반 14고
(72) 발명자
마츠키 타카시
일본국 5330031 오사카 오사카시 히가시요도가와
쿠 니시아와지 3쵸메 17반 14고 닛토 가세이 가부
시키 가이샤 내
(74) 대리인
특허법인우인

전체 청구항 수 : 총 3 항

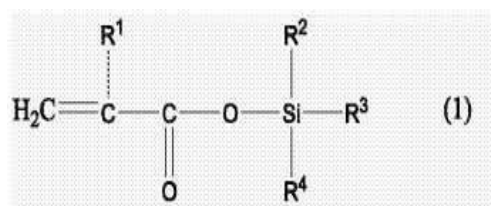
심사관 : 허순욱

(54) 발명의 명칭 방오도료 조성물, 이 조성물을 이용하여 형성되는 방오도막을 표면에 가지는 도장물

(57) 요약

장기보존 안정성이 뛰어난 방오도료 조성물을 제공하고, 동시에, 해수 중에 있어서 장기간에 걸쳐 크랙 등의 도막 이상을 일으키지 않고, 안정된 도막용해성 및 방오 성능을 유지할 수 있고, 환경 안정성이 높은 방오도막을 형성하기 위한 방오도료 조성물을 제공한다.

본 발명에 의하면, (A) (a) 일반식 (1):



(식 중, R¹은, 수소원자 또는 메틸기를 표시하고, R², R³ 및 R⁴는 각각 동일 또는 다르고, 탄소수 3~6의 α 위치가 분기된 알킬기 또는 페닐기를 표시한다)로 표시되는 (메타)아크릴산 트리오르가노실릴에스테르 단량체와, (b) 이 (메타)아크릴산 트리오르가노실릴 에스테르 단량체와 공중합 가능한 에틸렌성 불포화단량체와의 혼합물로 얻을 수 있는 트리오르가노실릴 에스테르를 함유하는 공중합체 및 (B)황산칼슘의 수화물을 함유하는 방오도료 조성물이 제공된다.

(52) CPC특허분류

C09D 133/04 (2013.01)

C09D 143/04 (2013.01)

C09D 157/00 (2013.01)

C09D 7/61 (2018.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020030074241 A*

W02009149919 A1

W02010071180 A1

US6916860 A

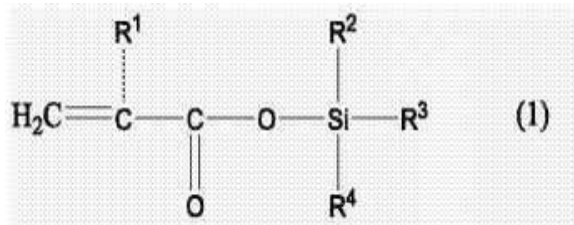
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

(A) (a)일반식 (1):



(식 중, R^1 은 수소원자 또는 메틸기를 표시하고, R^2 , R^3 및 R^4 은, 각각 동일 또는 다르고, 탄소수 3~6의 α 위치가 분기된 알킬기 또는 페닐기를 표시한다)로 표시되는 (메타)아크릴산 트리오르가노실릴에스테르 단량체와,

(b) 상기 (메타)아크릴산 트리오르가노실릴에스테르 단량체와 공중합 가능한 에틸렌성 불포화단량체와의 혼합물로부터 얻을 수 있는 트리오르가노실릴에스테르 함유 공중합체 및

(B)황산칼슘의 수화물을 함유하는 방오도료 조성물로서,

상기 황산칼슘의 수화물(B)의 함유량이 고형분 환산으로 상기 방오도료 조성물의 고형분 중, 5~50질량%이고,

상기 황산칼슘의 수화물(B)는 이수화물인, 방오도료 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 트리오르가노실릴에스테르 함유 공중합체(A)와 상기 황산칼슘의 수화물(B)과의 함유 비율이 고형분 환산으로, 질량비(상기 공중합체(A)/상기 수화물(B))가 0.4~3인 방오도료 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 기재된 방오도료 조성물을 이용하여 형성되는 방오도막을 표면에 가지는 도장물.

청구항 4

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 방오도료 조성물, 이 조성물을 이용하여 형성되는 방오도막을 표면에 가지는 도장물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 따개비, 서관충, 홍합, 이끼벌레, 우렁쟁이, 갈파래, 구멍 갈파래, 슬라임 등의 수생 오손 생물이, 선박(특히 배 밑바닥 부분)이나 어망류, 어망 부속도구 등의 어업도구나 발전소 도수관 등의 수중 구조물에 부착되기 때문에 이들 선박 등의 기능이 저해되고, 외관이 손상되는 등의 문제가 있다.

[0003] 종래 사용되고 있던 유기 주석 함유 공중합체의 사용금지 이후에, 독성이 낮고 환경에 부하가 적은 트리오르가노실릴기 함유 공중합체가 개발되어, 방오도료에 사용되어 왔다(특허문헌 1).

- [0004] 상기 트리오르가노실릴에스테르 공중합체를 이용할 경우, 초기의 단계에서는, 해수중으로 일정한 속도로 용해하지만, 도막의 용해속도가 서서히 커져 장기간 경과하면, 도막의 용해속도가 지나치게 커지게 되어 도료설계가 곤란해지는 문제가 있었기 때문에 상기 트리오르가노실릴에스테르 함유 공중합체에 로진, 로진유도체 또는 그것들의 금속염을 이용하는 것으로써, 장기간 안정된 도막용해를 발휘하는 방오도료가 제안되고 있다(특허문헌 2).
- [0005] 하지만, 상기 방오도료는 장기간 안정된 도막용해를 발휘하지만, 해수 중에 장기간 침지한 후의 도막은 크랙 등의 도막 이상을 야기하는 경향이 있었다. 이 문제를 해결하기 위하여, 트리오르가노실릴에스테르 함유 공중합체에 다른 수지, 가소제, 기타 각종 첨가제 등을 혼합하는 여러가지가 제안되어 왔다.
- [0006] 상기의 다른 수지를 배합한 방오도료에서는, 크랙 등의 도막 물성(物性)은 어느 정도 개량되지만, 장기간 안정된 도막용해를 얻을 수 없게 되는 문제가 있었다(특허문헌 3~6). 또한, 가소제를 배합한 방오도료에서는, 소량 첨가로는 효과가 거의 나타나지 않고, 다량 첨가하면 크랙 등의 도막물성은 어느 정도 개량되지만 도막이 취약해져버리기 때문에 도막용해가 지나치게 커지는 문제가 있었다. 게다가, 기타 각종 첨가제로서 파이버(fiber)를 배합한 방오도료는, 크랙 등의 도막 이상을 방지하는 효과는 있지만, 도막용해의 저하를 야기하고, 장기간 안정된 도막용해를 발휘할 수 없게 되는 문제가 있었다(특허문헌 7).
- [0007] 이와 같이, 해수 중에서 장기에 걸쳐 크랙 등의 도막 이상을 일으키지 않고, 안정된 도막용해성 및 방오성능을 유지할 수 있는 방오도료 조성물은 지금까지 없었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) [특허문헌 1] 일본공개특허평 7-102193호 공보
(특허문헌 0002) [특허문헌 2] 일본공개특허평 10-30071호 공보
(특허문헌 0003) [특허문헌 3] 일본공개특허평 8-269390호 공보
(특허문헌 0004) [특허문헌 4] 일본공개특허평 9-48946호 공보
(특허문헌 0005) [특허문헌 5] 일본공개특허2006-152205호 공보
(특허문헌 0006) [특허문헌 6] 일본공개특허평 9-48946호 공보
(특허문헌 0007) [특허문헌 7] 일본공개특표 2003-502473호 공보

발명의 내용

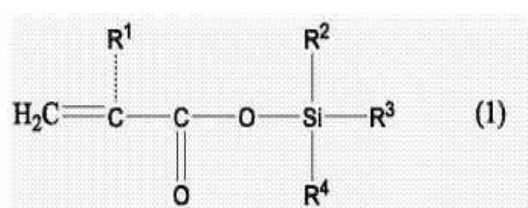
해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은, 장기간 보존안정성이 뛰어난 방오도료 조성물을 제공하고, 해수 중에서 장기간에 걸쳐 크랙 등의 도막 이상을 일으키지 않고, 안정된 도막용해성 및 방오성능을 유지할 수 있는, 환경안정성이 높은 방오도막을 형성하기 위한 방오도료 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명에 의하면, (A) (a)일반식 (1):

화학식 1



[0011]

- [0012] (식 중, R^1 은, 수소원자 또는 메틸기를 가리키고, R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 동일 또는 다르고, 탄소수 3~6의 α 위치가 분기된 알킬기 또는 페닐기를 나타낸다)로 표시되는 (메타)아크릴산 트리오르가노실릴에스테르 단량체와,
- [0013] (b) 상기 (메타)아크릴산 트리오르가노실릴에스테르 단량체와 공중합가능한 에틸렌성 불포화 단량체와의 혼합물로부터 얻을 수 있는 트리오르가노실릴에스테르 함유 공중합체, 및 (B) 황산칼슘의 수화물을 함유하는 방오도료 조성물이 제공된다.
- [0014] 본 발명자들은, 해수 중에 있어서 장기간에 걸쳐 크랙 등의 도막 이상을 일으키지 않고, 안정된 도막용해성 및 방오성능을 유지할 수 있는 방오도료 조성물을 개발하는 것을 과제로서, 먼저, 각종 다른 수지나 가소제 등을 다수 검토해 왔지만 상기 과제를 해결할 수가 없었다.
- [0015] 다음으로, 상기 과제를 해결하기 위하여, 여러 가지 체질안료(탄산칼슘, 황산바륨, 실리카, 벤토나이트, 탭크, 산화아연, 벵갈라 등)의 사용을 검토한 결과, 초기(해수침지전 단계)의 도막 강도는 증가되지만 일정기간 해수 중에 침지한 후의 방오도막에 대해서는 크랙이 일어나고, 도막 이상(塗膜異常)의 개선은 도모할 수 없었다. 또한, 안정한 도막 용해 속도를 유지할 수 없게 되고, 장기방오성이 뒤떨어지는 문제도 있었다.
- [0016] 이러한 결과가 얻어졌기 때문에, 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위한 후보로부터 체질안료를 배제하려고 생각했지만, 마지막으로 본 발명의 황산칼슘의 수화물을 시험하여 본 결과, 황산칼슘의 수화물을 도료조성물 중에 일정량 이상 첨가하는 것으로써, 초기(해수침지 전 단계)의 도막 강도의 향상뿐만 아니라, 일정 기간 해수 중에 침지한 후의 방오도막에 대해서도 아무런 도막 이상(크랙 등)이 발생하지 않는 놀라운 결과를 얻을 수 있었다. 또한, 도막 용해의 저해는커녕 반대로 도막 용해 속도의 최적화 효과까지 있는 예상외의 효과도 얻을 수 있었다. 또한, 도막의 평활성(도막 표면의 친수성화), 내충격성, 접착성, 반복성 등의 향상에도 기여하는 것이 밝혀졌다.
- [0017] 또한, 더욱 상세한 검토를 한 결과, 이러한 예상외의 효과가 얻어진 것은, 상기 화학식 (1)의 공중합체(A)의 R^2 , R^3 및 R^4 가 탄소수 3~6의 α 위치가 분기된 알킬기 또는 페닐기의 경우만이고, R^2 , R^3 및 R^4 가 직쇄상(直鎖狀)의 알킬기의 경우에는 뛰어난 효과를 얻을 수 없었다(비교예 9를 참조).
- [0018] 이와 같이, 상기의 예상외의 효과는 특정 조성의 공중합체(A)와 황산칼슘의 수화물의 조합에 의한 상승효과에 의해 처음으로 얻을 수 있는 것을 알았다.

발명의 효과

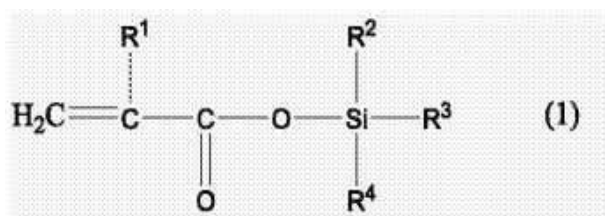
- [0019] 본 발명에 의하면, 저장 안정성이 뛰어나고, 동시에 장기간에 걸쳐 높은 방오성능이 유지되는 방오도막을 형성 가능한 방오도료 조성물이 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.

- [0021] 방오도료 조성물

- [0022] 본 발명의 방오도료 조성물은, (A) (a) 일반식 (1):



- [0023]
- [0024] (식 중, R^1 은, 수소원자 또는 메틸기를 가리키고, R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 동일 또는 다르고 탄소수 3~6의 α 위치가 분기된 알킬기 또는 페닐기를 나타낸다)로 표시하는 (메타)아크릴산 트리오르가노실릴에스테르 단량체와,
- [0025] (b) 상기 (메타)아크릴산 트리오르가노실릴에스테르 단량체와 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체의 혼합물로부터 얻어진 트리오르가노실릴에스테르 함유 공중합체, 및 (B) 황산칼슘의 수화물을 함유한다.

- [0026] <공중합체(A)>
- [0027] 본 발명의 공중합체(A)는, 상기 단량체(a) 및 상기 단량체(b)가 공중합하여 이루어지는 것이다. 이하, 상기 단량체(a), 상기 단량체(b), 상기 공중합체(A)의 합성방법 등에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [0028] 단량체(a)
- [0029] 탄소수 3~6의 α 위치가 분기된 알킬기로서는 예를 들면, 이소프로필기, s-부틸기, t-부틸기, 1-에틸프로필기, 1-메틸부틸기, 1-메틸펜틸기, 1,1-디메틸프로필기, 1,1- 디메틸부틸기, 텍실(hexyl)기 등을 들 수 있다.
- [0030] 특히, 본 발명에서는, R^2 , R^3 및 R^4 로서 특정한 기를 선택하는 것으로써, 도막 이상을 일으키기 어렵고, 또한, 내수성이 뛰어난 방오도막을 형성할 수 있다. 이러한 관점에서, R^2 , R^3 및 R^4 로서는, 각각 동일 또는 다르고, 이소프로필기, s-부틸기, t-부틸기 및 페닐기인 것이 바람직하고, 이소프로필기인 것이 보다 바람직하다.
- [0031] 상기 단량체(a)로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산 트리이소프로필실릴, (메타)아크릴산트리 s-부틸 실릴, (메타)아크릴산 트리페닐실릴, (메타)아크릴산 디이소프로필 s-부틸 실릴, (메타)아크릴산 디이소프로필 t-부틸 실릴, (메타)아크릴산 디이소프로필 텍실 실릴, (메타)아크릴산 디이소프로필 페닐 실릴, (메타)아크릴산 이소프로필 디 s-부틸 실릴, (메타)아크릴산 이소프로필 디페닐 실릴, (메타)아크릴산 디페닐 텍실 실릴, (메타)아크릴산 t-부틸 디페닐 실릴 등을 들 수 있다. 특히, 도막 이상을 일으키기 어렵고, 또한, 내수성이 뛰어난 방오도막을 형성할 수 있는 점에서, (메타)아크릴산 트리이소프로필실릴, (메타)아크릴산 트리 s-부틸 실릴 및 (메타)아크릴산 t-부틸 디페닐 실릴이 바람직하고, (메타)아크릴산 트리이소프로필 실릴이 보다 바람직하다. 이런 (메타)아크릴산 트리오르가노 실릴에스테르 단량체는 각각 단독 혹은 2종 이상을 조합하여 사용된다.
- [0032] 단량체(b)
- [0033] 단량체(b)는, 단량체(a)와 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체이며, 예를 들면, (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 n-부틸, (메타)아크릴산 i-부틸, (메타)아크릴산 t-부틸, (메타)아크릴산 2-에틸헥실, (메타)아크릴산 라우릴, 아크릴산 2-메톡시 에틸, 아크릴산 2-메톡시 프로필, 아크릴산 4-메톡시 부틸, (메타)아크릴산 2-에톡시에틸, (메타)아크릴산 에틸렌글리콜 모노메틸, (메타)아크릴산 프로필렌 글리콜 모노메틸, (메타)아크릴산 2-히드록시 에틸, (메타)아크릴산 2-히드록시 프로필, (메타)아크릴산 디메틸 아미노 에틸, (메타)아크릴산 디에틸 아미노 에틸, (메타)아크릴산 벤질, 및 (메타)아크릴산 페닐 등의 (메타)아크릴산 에스테르; 염화 비닐, 염화 비닐리덴, (메타)아크릴로니트릴, 아세트산 비닐, 부틸 비닐 에테르, 라우릴 비닐에테르, N-비닐 피롤리돈 등의 비닐 화합물; 스티렌, 비닐 톨루엔, α -메틸 스티렌 등의 방향족화합물 등을 들 수 있다. 이 중에서도 특히, (메타)아크릴산 에스테르가 바람직하고, (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 n-부틸, (메타)아크릴산 i-부틸, (메타)아크릴산 2-에틸헥실 및 아크릴산 2-메톡시 에틸 이 보다 바람직하다. 상기 예시의 단량체(b)는, 상기 공중합체(A)의 모노머성분으로서 단독 또는 2종 이상으로 사용할 수 있다.
- [0034] 공중합체(A)의 합성
- [0035] 공중합체(A)는 상기 단량체(a) 및 상기 단량체(b)의 혼합물을 중합시키는 것으로써 얻을 수 있다.
- [0036] 상기 혼합물 중의 상기 단량체(a)의 함유량은 20~70질량% 정도가 바람직하고, 30~60질량% 정도가 보다 바람직하다. 상기 단량체(a)의 함유량이 20~70질량% 정도의 경우, 얻어진 방오도료 조성물을 이용하여 형성한 도막이 안정된 도막용해성을 나타내고 장기간 방오성능을 유지할 수 있다.
- [0037] 공중합체(A)의 유리 전이온도(Tg)는 20~80℃ 정도가 바람직하고, 30~70℃ 정도가 보다 바람직하다. Tg가 20~80℃ 정도의 경우, 도막 경도가 수온이나 기온에 거의 영향받지 않고, 장기간, 적당한 경도와 강인성을 보유할 수 있기 때문에, 콜드 플로우(cold flow), 크랙이나 박리 등의 도막 이상이 생기기 어렵다.
- [0038] 공중합체(A)의 중량평균 분자량(Mw)은 바람직하게는 10,000~100,000이고 특히 바람직하게는 20,000~70,000이다. Mw가 10,000~100,000의 경우, 도막이 무르게 되지 않고 동시에 도막의 용해가 적당하기 때문에 원하는 방오효과를 유효하게 발휘할 수 있다. Mw의 측정방법으로서 예들 들면 겔침투 크로마토그래피(GPC)를 들 수 있다.
- [0039] 공중합체(A)는 단량체(a)와 단량체(b)의 랜덤 공중합체, 교호 공중합체, 주기적 공중합체 또는 블록 공중합체의 임의의 공중합체이어도 좋다. 공중합체(A)는 예를 들면, 중합 개시제의 존재하에서 단량체(a) 및 단량체(b)를 중합시키는 것으로 얻을 수 있다.

- [0040] 상기 중합반응에 있어서 사용되는 중합 개시제로서는 상기 예시의 중합 개시제와 동일한 것을 단독 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다. 상기 중합 개시제로서는 특히 AIBN 및 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트가 바람직하다. 중합 개시제의 사용량을 적당히 설정하는 것으로써, 공중합체 A의 분자량을 조절할 수 있다.
- [0041] 중합방법으로서는, 예를 들면, 용액중합, 괴상중합, 유화중합, 현탁중합 등을 들 수 있다. 이 중에서도 특히, 간편하게 또한 정밀도가 좋은 공중합체A를 얻을 수 있는 점에서 용액중합이 바람직하다.
- [0042] 상기 중합반응에 있어서는, 필요에 따라 유기용매를 이용하여도 좋다. 유기용제로서는, 예를 들면, 크실렌, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소계 용제; 헥산, 헵탄 등의 지방족 탄화수소계 용제; 초산 에틸, 초산 부틸, 초산 이소부틸, 초산 메톡시 프로필 등의 에스테르계 용제; 이소프로필 알코올, 부틸 알코올 등의 알코올계 용제; 디옥산, 디에틸에테르, 디부틸 에테르 등의 에테르계 용제; 메틸에틸케톤, 메틸 이소부틸케톤 등의 케톤계 용제 등을 들 수 있다. 이 중에서도 특히, 방향족 탄화수소계 용제가 바람직하고 크실렌이 보다 바람직하다. 이런 용매에 대해서는, 단독 혹은 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다.
- [0043] 중합반응에서의 반응온도는 중합 개시제의 종류 등에 따라 적당히 설정하면 되고 통상 70~140℃이고 바람직하게는 80~120℃이다. 중합반응에 있어서의 반응시간은 반응온도 등에 따라 적당히 설정하면 되고 통상 4~8시간 정도이다. 중합반응은 질소가스, 아르곤가스 등의 불활성 가스 분위기하에서 진행하는 것이 바람직하다.
- [0044] 본 발명의 조성물 중의 공중합체(A)의 함유량은, 특히 제한되지 않지만, 본 발명의 조성물의 고형분 중 통상 20~70질량%, 바람직하게는 40~60질량%이다. 공중합체A의 함유량이 20질량%~70질량%의 경우, 해수 중에서의 적당한 도막용해 속도와 도막 물성을 얻을 수 있고 장기간의 안정된 표면개성성을 유지할 수 있고 원하는 방오효과를 유효하게 발휘할 수 있다. 또한, 도막이 뛰어난 리코트 성능을 발휘할 수 있다.
- [0045] <황산칼슘의 수화물(B)>
- [0046] 본 발명의 황산칼슘의 수화물(B)은 본 발명의 조성물의 고형분 중, 5~50질량% 함유되고, 특히 바람직하게는 10~30질량% 함유된다. 황산칼슘의 수화물(B)의 함유량이 상기 범위 내일 경우, 초기 (해수침지전 단계)의 도막 강도의 향상뿐만 아니라 일정기간 해수 중에 침지한 후의 방오도막에 대해서도 아무런 도막 이상(크랙 등)이 발생하지 않고, 또한, 도막 용해 속도의 최적화 효과를 얻을 수 있다. 또한, 평활성 (도막표면의 친수성화), 내충격성, 접착성, 반목성(盤木性) 향상 등의 효과도 얻을 수 있다. 황산칼슘의 수화물(B)의 함유량은 구체적으로는 예를 들면, 본 발명의 조성물의 고형분 중, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50질량%이며, 여기에서 예시한 수치의 임의의 2개의 사이의 범위 내이어도 좋다.
- [0047] 본 발명의 황산칼슘의 수화물(B)로서는, 예를 들면, 황산칼슘 이수화물이나 황산칼슘 반수화물을 들 수 있고, 특히, 황산칼슘 이수화물을 함유할 경우에 상기의 효과가 현저하게 얻어진다.
- [0048] 황산칼슘의 수화물(B)의 평균입경은 통상 50 μ m 미만이며, 내크랙성의 관점에서 바람직하게는 1~10 μ m이다.
- [0049] 황산칼슘의 수화물(B) 중에서 황산칼슘 이수화물은 예를 들면, 분쇄, 결정화 또는 침전법에 의해 조정할 수 있다. 또한, 황산칼슘 반수화물은 석고원료를 고온에서 가열하는 것으로써 조정할 수 있고, 또한, 아인산 및 불화수소의 제조방법 등의 기술공정에 있어서의 부생성물이어도 좋다. 또한, 상기 황산칼슘의 수화물로서 시판품을 이용할 수도 있다.
- [0050] 상기 공중합체(A)와 황산칼슘의 수화물(B)의 함유비율이 고형분환산으로 질량비(상기 공중합체(A)/상기 수화물(B)), 0.4~3일 경우, 도막용출속도의 최적화효과가 현저하게 발휘되고, 상기 함유비율이 0.6~1.5인 경우에는 상기 효과가 더욱 발휘된다. 이 질량비는, 구체적으로는 예를 들면, 0.4, 0.5, 0.6, 1, 1.5, 2, 2.5, 3이고 여기에서 예시한 수치의 임의의 2개의 사이의 범위 내이어도 좋다.
- [0051] 본 발명에 있어서의 방오도로 조성물에는 공중합체(A) 및 황산칼슘의 수화물(B)의 이외에, 필요에 따라 방오약제(C), 용출조정제(D), 가소제(E), 다른 수지(F) 등을 배합할 수 있다. 이에 의해서, 보다 우수한 방오효과를 발휘할 수 있다.
- [0052] <방오약제(C)>
- [0053] 방오약제(C)로서는, 해양오손 생물에 대하여 살상 또는 기피 작용을 가지는 물질이면 되고 특히 한정되지 않는다. 예를 들면 무기약제 및 유기약제를 들 수 있다.
- [0054] 무기약제로서는 예를 들면, 아산화 구리, 티오시아산 구리(일반명: 로단구리(copper rhodanide)), 큐프로니켈,

구리 분말 등을 들 수 있다. 이 중에서도 특히, 아산화 구리와 로단 구리가 바람직하다.

[0055] 유기약제로서는, 예를 들면, 2-메르캅토 피리딘-N-옥시드 구리(일반명:구리 피리티온) 등의 유기구리화합물, 2-메르캅토 피리딘-N-옥시드 아연(일반명:아연 피리티온), 아연 에틸렌 비스티오카바메이트(일반명:지네브), 비스(디메틸 디티오카르바메이트)아연(일반명:지람), 비스(디메틸 디티오카르바메이트)에틸렌 비스(디티오 카바메이트)아연(일반명:폴리카바메이트) 등의 유기 아연화합물; 피리딘·트리페닐보란, 4-이소프로필 피리딜-디페닐 메틸보란, 4-페닐피리딜-디페닐보란, 트리페닐 붕소-n-옥타데실 아민, 트리페닐[3-(2-에틸헥실 옥시)프로필 아민]붕소 등의 유기 붕소 화합물; 2,4,6-트리클로로말레이미드, N-(2,6-디에틸 페닐)-2,3-디클로로말레이미드 등의 말레이미드계 화합물; 기타, 4,5-디클로로-2-n-옥틸-3-이소티아졸론(일반명:씨-나인(Sea-Nine) 211), 3,4-디클로로 페닐-N-N-디메틸 요소(일반명:디우론), 2-메틸티오-4-t-부틸 아미노-6-시클로 프로필 아미노-s-트리아진(일반명:이르가롤(Irgarol) 1051), 2,4,5,6-테트라클로로 이소프탈로니트릴(일반명:클로로탈로닐), N-디클로로 플루오르 메틸 티오-N',N'-디메틸-N-p-톨릴설파마이드(일반명:톨릴플루아니드), N-디클로로 메틸 티오-N',N'-디메틸-N-페닐설파마이드(일반명:디클로플루아니드), 2-(4-티아졸릴)벤조이미다졸(일반명:티아벤다졸), 3-(벤조 [b] 티엔-2-일)-5,6-디히드로-1,4,2-옥사티아진-4-옥시드(일반명:벤톡사진), 2-(p-클로로페닐)-3-시아노-4-브로모-5-트리플루오로메틸피롤(일반명:ECONEA 028) 등을 들 수 있다. 이 중에서도 특히, 아연 피리티온, 구리 피리티온, 피리딘·트리페닐보란, 4-이소프로필피리딜-디페닐메틸보란, 벤톡사진, 지네브, 씨-나인(Sea-Nine) 211 및 이르가롤(Irgarol) 1051이 바람직하고, 구리 피리티온, 아연 피리티온, 피리딘·트리페닐보란 및 벤톡사진이 보다 바람직하다.

[0056] 방오약제(C)로서는, 아산화구리, 로단 구리, 아연 피리티온, 구리 피리티온, 피리딘·트리페닐보란, 4-이소프로필피리딜-디페닐메틸보란, 벤톡사진, 지네브, 씨-나인(Sea-Nine) 211 및 이르가롤(Irgarol) 1051, 톨릴플루아니드, 디클로플루아니드가 바람직하고, 아산화 구리, 구리 피리티온, 아연 피리티온, 피리딘·트리페닐보란 및 벤톡사진이 보다 바람직하다.

[0057] 이들 방오약제는 1종 또는 2종 이상 병용하여 사용할 수 있다. 본 발명의 조성물 중에 있어서의 방오약제(C)의 함유량은, 특히 제한되지 않지만, 본 발명의 조성물의 고형분 중, 통상 0.1~75질량%, 바람직하게는 1~60질량%이다. 방오약제(C)의 함유량이 0.1질량% 미만의 경우, 충분한 방오효과를 얻을 수 없는 우려가 있다. 방오약제(C)의 함유량이 75질량%을 초과할 경우, 형성되는 도막이 취약하고, 또한 피도막 형성물에 대한 접착성도 약하고, 방오도막으로서의 기능을 충분히 달성할 수 없다.

[0058] <용출조정제(D)>

[0059] 용출조정제(D)로서는, 예를 들면, 로진, 로진유도체 및 이들의 금속염, 모노카르복시산 및 그 염 또는 지환식 탄화수소 수지 등을 들 수 있다.

[0060] 상기 로진으로서, 톨유 로진, 검 로진, 우드 로진 등을 예시할 수 있다. 상기 로진 유도체로서는, 수첨 로진, 불균화 로진, 말레인화 로진, 포르밀화 로진, 중합 로진 등을 예시할 수 있다. 로진의 금속염 및 로진 유도체의 금속염으로서, 금속화합물과 로진과의 반응물을 사용할 수 있고, 로진의 금속염으로서, 예를 들면, 검로진 아연(또는 구리)염, 우드 로진 아연(또는 구리)염, 톨유 로진 아연(또는 구리)염 등을 들 수 있다. 로진 유도체의 금속염으로서, 수첨로진 아연(또는 구리)염, 불균화로진 아연(또는 구리)염, 말레 인화로진 아연(또는 구리)염, 포르밀화로진 아연(또는 구리)염, 중합로진 아연(또는 구리)염 등을 들 수 있다.

[0061] 상기 모노카르복시산으로서, 예를 들면, 탄소수 5~30정도의 지방산, 합성 지방산, 나프텐산 등을 들 수 있다. 모노카르복시산의 염으로서, 구리염, 아연염, 마그네슘염, 칼슘염 등을 들 수 있다.

[0062] 상기 지환식 탄화수소 수지로서는, 시판품으로서, 예를 들면, 킨톤(Quintone)1500, 1525L, 1700(상품명, 일본 제온사제) 등을 들 수 있다.

[0063] 특히, 본 발명의 조성물은, 용출조정제(D)로서, 적당한 용출촉진성을 본 발명의 조성물에 부여할 수 있는 점에서 로진, 로진유도체 및 이들의 금속염으로부터 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종을 함유하는 것이 바람직하고, 내크랙성·내수성 향상의 점에서, 로진 또는 로진 유도체의 구리염 또는 아연염을 함유하는 것이 특히 바람직하다.

[0064] 본 발명의 조성물 중에 있어서의 용출조정제(D)의 함유량은 공중합체(A) 100질량부에 대하여 통상 1~80질량부, 바람직하게는 10~50질량부이다. 용출조정제(D)가 1질량부 미만의 경우, 해양오염 유기물 부착 방지효과, 특히 의장(艀裝)기간에 있어서의 해양오염 유기물 부착 방지 효과를 크게 기대할 수 없다. 용출조정제(D)의 함유량이 80질량부를 넘을 경우, 도막에 크랙, 박리 등의 결함이 생기기 쉽고, 수생 오손 생물 부착 방지효과를 충분히

발휘할 수 없게 될 우려가 있다. 용출조정제(D)의 함유량은, 상기 공중합체(A) 100질량부에 대하여, 예를 들면, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80질량부이고 여기에서 예시한 임의의 2개의 수치의 범위 내이어도 좋다.

[0065] <가소제(E)>

[0066] 본 발명의 방오도로료 조성물에 가소제(E)를 함유시키는 것으로써, 상기 조성물의 가소성을 향상시킬 수 있고, 그 결과, 강인한 도막을 적합하게 형성할 수 있다.

[0067] 상기 가소제(E)로서는, 예를 들면, 트리크레실 포스페이트, 트리옥틸포스페트, 트리페닐 포스페이트 등의 인산 에스테르류, 디부틸 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트 등의 프탈산 에스테르류, 디부틸 아디페이트, 디옥틸 아디페이트 등의 아디핀산 에스테르류, 디부틸세바케이트, 디옥틸세바케이트 등의 세바신산 에스테르류, 에폭시화 대두유, 에폭시화 린시드유 등의 에폭시화유지류, 메틸 비닐 에테르 중합체, 에틸 비닐 에테르 중합체 등의 알킬 비닐 에테르 중합체, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 등의 폴리 알킬렌 글리콜류, t-노닐펜타설파이드, 바셀린, 폴리부텐, 트리멜리트산 트리스(2-에틸헥실), 실리콘 오일, 유동 파라핀, 염소화 파라핀 등을 들 수 있다. 이것들은 단독 또는 2종 이상으로 사용할 수 있다.

[0068] 본 발명의 조성물 중에 있어서의 가소제(E)의 함유량은 공중합체(A) 100질량부에 대하여 통상 0.1~20질량부, 바람직하게는 0.5~10질량부이다.

[0069] <다른 수지(F)>

[0070] 본 발명의 방오도로료 조성물에 다른 수지(F)를 함유시키는 것으로써, 본 발명의 효과를 손상하지 않고, 코스트다운이 가능하고, 또한, 수지(F)가 가지는 물성과의 상승효과를 얻을 수 있다.

[0071] 다른 수지(F)로서는, 예를 들면 (메타)아크릴 수지, 알키드 수지, 폴리에스테르 수지, 염화고무 수지, 비닐 수지 등을 들 수 있다. 본 발명의 조성물 중에 있어서의 다른 수지(F)는, 해수 중에서의 적당한 도막 용해 속도와 도막 물성이 손상되지 않는 범위에서 함유할 수 있고, 그 함유량은, 공중합체(A) 100질량부에 대하여 1~200질량부, 바람직하게는 20~100질량부이다.

[0072] <기타의 첨가제>

[0073] 또한, 본 발명의 방오도로료 조성물에는, 필요에 따라, 안료, 염료, 소포제, 흐름 방지제, 분산제, 침강 방지제, 탈수제, 유기용매 등을 해수 중에서의 적당한 도막 용해 속도와 도막 물성이 손상되지 않는 범위에서 첨가할 수 있다.

[0074] 안료로서는, 예를 들면, 산화아연, 벵갈라, 탠크, 산화 티탄, 실리카, 탄산 칼슘, 황산 바륨, 산화칼슘, 산화 마그네슘 등을 들 수 있다. 이것들은 단독 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다.

[0075] 염료로서, 유기용체 가용(可溶)의 각종 유기염료 등을 들 수 있다.

[0076] 소포제로서, 실리콘 수지계 소포제, 아크릴수지계 소포제 등을 들 수 있다. 흐름방지제, 분산제 또는 침강(沈降) 방지제로서, 지방산 아마이드 왁스, 산화 폴리에틸렌 등을 들 수 있다.

[0077] 탈수제로서, 예를 들면, 합성 제올라이트계 흡착제, 오르소에스테르류, 테트라에톡시실란 등의 실리케이트류나 이소시아네이트류 등을 들 수 있다. 이것들은 단독 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다.

[0078] 유기용매로서는, 예를 들면, 지방족계 용제, 방향족계 용제, 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 에테르계 용제 등의 통상, 방오도로료에 배합되는 것을 들 수 있다. 이것들은 단독 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다.

[0079] 방오도로료 조성물의 제조방법

[0080] 본 발명의 방오도로료 조성물은 예를 들면, 공중합체(A) 및 황산칼슘의 수화물(B) 등을 함유하는 혼합액을 분산기를 이용하여 혼합분산하는 것으로써 제조할 수 있다.

[0081] 상기 혼합액 중에 있어서의 상기 공중합체(A) 및 황산칼슘의 수화물(B) 등의 함유량은 각각 방오도로료 조성물 중의 공중합체(A) 및 황산칼슘의 수화물(B) 등의 함유량이 되도록 적당히 조정하면 된다.

[0082] 상기 혼합액으로서, 공중합체(A) 및 황산칼슘의 수화물(B) 등의 각종 재료를 용매에 용해 또는 분산되게 하는 것이 바람직하다. 상기 용매로서는, 상기 유기용매와 동일한 것을 사용할 수 있다.

[0083] 상기 분산기로서는, 예를 들면, 미쇄 분쇄기로서 사용할 수 있는 것을 적당하게 이용할 수 있다. 예를 들면, 시

판하고 있는 호모 믹서, 샌드밀, 비즈밀 등을 사용할 수 있다. 또한, 교반기를 구비한 용기에 혼합 분산용의 유리 비드 등을 첨가한 것을 이용하여, 상기 혼합액을 혼합 분산하여도 된다.

[0084] 방오 처리방법, 방오도막 및 도장물

[0085] 본 발명의 방오 처리방법은 상기 방오도료 조성물을 이용하여 피도막 형성물의 표면에 방오도막을 형성한다. 본 발명의 방오 처리방법에 의하면, 상기 방오도막이 표면으로부터 서서히 용해해 도막표면이 항상 갱신되는 것으로서 수생 오손 생물의 부착방지를 도모할 수 있다. 또한, 도막을 용해시킨 후, 상기 조성물을 덧칠하는 것으로서, 계속적으로 방오효과를 발휘할 수 있다.

[0086] 피도막 형성물로서는, 예를 들면, 선박(특히 배 밑바닥), 어업도구, 수중 구조물 등을 들 수 있다. 어업도구로서는, 예를 들면, 양식용 또는 정지용(定置用)의 어망, 이 어망에 사용되는 플로트(float), 로프 등의 어망 부속도구 등을 들 수 있다. 수중 구조물로서는, 예를 들면, 발전소 도수관, 교량, 항만설비 등을 들 수 있다.

[0087] 방오도막은, 상기 방오도료 조성물을 피도막 형성물의 표면(전체 또는 일부)에 도포하는 것으로서 형성할 수 있다. 도포방법으로서, 예를 들면, 브러시 코팅, 스프레이법, 디핑법, 플로우 코트법, 스핀 코트법 등을 들 수 있다. 이것들은, 1종 또는 2종이상을 병용하여도 된다. 도포후, 건조시킨다. 건조온도는 실온이면 된다. 건조시간은, 도막의 두께 등에 따라 적당히 설정하면 된다.

[0088] 상기 방오도료 조성물을 이용하여 형성되는 본 발명의 방오도막은 해수 중에서의 적당한 도막용해 속도와 도막 물성을 발휘하고 장기간의 안정된 표면갱신성을 유지할 수 있고 원하는 방오효과를 유효하게 발휘할 수 있다. 또한, 도막이 뛰어난 리코트(recoat) 성능을 발휘할 수 있는 이점을 가진다.

[0089] 방오도막의 두께는 피도막 형성물의 종류, 선박의 항해속도, 해수온도 등에 따라 적당히 설정하면 좋다. 예를 들면, 피도막 형성물이 선박의 배 밑바닥의 경우, 방오도막의 두께는 통상 50~500 μ m, 바람직하게는 100~400 μ m이다. 본 발명의 방오도막은 적당한 경도를 가진다. 즉, 본 발명의 방오도막은 콜드 플로우 등의 도막 이상을 일으키지 않는 정도의 경도를 가진다.

[0090] 본 발명의 도장물은 상기 방오도막을 표면에 가진다. 본 발명의 도장물은 상기 방오도막을 표면의 전체에 가지고 있어도 되고 일부에 가지고 있어도 된다. 본 발명의 도장물은 해수 중에서의 적당한 도막용해 속도와 도막 물성을 개선하는 것으로서 장기간의 안정된 표면갱신성과 리코트성에 뛰어난 도막을 구비하고 있기 때문에 상기 선박(특히 배 밑바닥), 어업도구, 수중 구조물 등으로서 적합하게 사용할 수 있다. 예를 들면, 선박의 배 밑바닥 표면에 상기 방오도막을 형성했을 경우, 상기 방오도막이 표면에서 서서히 용해되어 도막표면이 항상 갱신되는 것으로서, 수생 오손 생물의 부착방지를 도모할 수 있다.

[0091] 또한, 상기 방오도막은, 가수분해속도가 적합하게 억제되어 있다. 그 때문에, 이 선박은, 방오성능을 장기간 유지할 수 있고, 예를 들면, 정박 중, 의장(艤裝) 기간동안 등의 정지 상태에 있어서도, 수생 오손 생물의 부착·축적이 거의 없고, 장기간, 방오효과를 발휘할 수 있다. 또한, 장시간 경과 후에도 표면의 방오도막에는 기본적으로 크랙이나 박리가 생기지 않는다. 그 때문에, 도막을 완전히 제거한 후 다시 한번 도막을 형성하는 등의 작업을 할 필요가 없다. 따라서 상기 방오도막 조성물을 직접 덧칠하는 것으로서 적합하게 방오도막을 형성할 수 있다. 이것으로써 간편하게 또한 저코스트로서의 지속적인 방오성능의 유지가 가능해진다.

[0092] 실시예

[0093] 이하에 실시예 등을 들어 본 발명이 특징으로 하는 점을 더한층 명확히 한다. 다만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0094] 각 제조예, 비교 제조예, 실시예 및 비교예 중의 %는 질량%를 표시한다. 점도는, 25℃에서의 측정값이고, B형 점도계에서 의해 구한 값이다. 중량평균 분자량(Mw)은 GPC에 의해 구한 값(폴리스티렌 환산치)이다. GPC의 조건은 하기와 같다.

[0095] 장치… 토오소주식회사제 HLC-8220GPC

[0096] 칼럼… TSKgel SuperHBM-M(토오소 주식회사제) 2개

[0097] 유량… 0.35 mL/min

[0098] 검출기… RI

[0099] 칼럼 항온조온도… 40℃

- [0100] 용리액... THF
- [0101] 가열잔분은, 125℃에서 1시간 가열하여 얻은 값이다.
- [0102] 또한, 표 1 중의 각 성분의 배합량의 단위는 g이다.
- [0103] 제조예 1(공중합체 용액(A-1)의 제조)
- [0104] 온도계, 환류냉각기, 교반기 및 적하깔대기를 구비한 플라스크에 크실렌 230g을 넣고 질소분위기하, 100±2℃에서 교반하면서, 메타크릴산 트리아이소프로필실릴 270g, 메타크릴산 메틸 50g, 메타크릴산 2-메톡시 에틸 130g, 아크릴산 2-메톡시 에틸 30g, 아크릴산 에틸 20g 및 t-부틸퍼옥시-2-헥사논산에틸 4g(초기 첨가)의 혼합액을 1시간 적하하였다. 그 후 동온도(同溫度)에서 2시간 교반을 실시한 후 t-부틸퍼옥시-2-헥사논산에틸 1g(후 첨가)을 매 2시간 마다 3회 첨가하여 중합반응을 완결한 후, 크실렌 270g을 첨가해 용해시키는 것으로써, 트리오르가노실릴 에스테르 함유 공중합체 용액(A-1)을 얻었다. 얻어진 공중합체 용액의 점도는 280cps/25℃, 가열잔분은 49.5%, Tg는 46℃, Mw는 42,000이었다.
- [0105] 제조예 2(공중합체 용액(A-2)의 제조)
- [0106] 단량체로서, 아크릴산 트리아이소프로필실릴 300g, 메타크릴산 메틸 130g, 메타크릴산 n-부틸 20g, 아크릴산 n-부틸 20g, 아크릴산 2-메톡시 에틸 30g, 제조예 1에 나타내는 유기용제 및 중합 개시제를 이용하고, 제조예 1과 같은 조작으로 중합반응을 하는 것으로써, 트리오르가노실릴 에스테르를 함유한 공중합체 용액(A-2)을 얻었다. 얻어진 공중합체 용액의 점도는 250cps/25℃, 가열잔분은 49.6%, Tg는 36℃, Mw는 45,000이었다.
- [0107] 제조예 3(공중합체 용액(A-3)의 제조)
- [0108] 온도계, 환류냉각기, 교반기 및 적하깔대기를 구비한 플라스크에 크실렌 300g을 넣고 질소분위기하, 100±2℃에서 교반하면서, 메타크릴산 트리아이소프로필실릴 270g, 메타크릴산 메틸 50g, 메타크릴산 2-메톡시 에틸 130g, 아크릴산 2-메톡시 에틸 30g, 아크릴산 에틸 20g, 및 t-부틸퍼옥시-2-헥사논산에틸 20g(초기 첨가)의 혼합액을 2시간에 걸쳐 적하하였다. 그 후 동일 온도에서 2시간 교반을 한 후 t-부틸퍼옥시-2-헥사논산에틸 1g(후 첨가)을 매 2시간 마다 3회 첨가하여 중합반응을 완결한 후, 크실렌 200g을 첨가해 용해시키는 것으로써, 트리오르가노실릴 에스테르를 함유한 공중합체 용액(A-3)을 얻었다. 얻어진 공중합체 용액의 점도는 70cps/25℃, 가열잔분은 49.8%, Tg는 38℃, Mw는 12,000이었다.
- [0109] 제조예 4(공중합체 용액(A-4)의 제조)
- [0110] 온도계, 환류냉각기, 교반기 및 적하깔대기를 구비한 플라스크에 크실렌 200g을 넣고, 질소분위기하, 85±2℃에서 교반하면서 메타크릴산 트리아이소프로필실릴 270g, 메타크릴산 메틸 50g, 메타크릴산 2-메톡시 에틸 130g, 아크릴산 2-메톡시 에틸 30g, 아크릴산 에틸 20g 및 t-부틸퍼옥시-2-헥사논산에틸 1g(초기 첨가)의 혼합액을 1시간 적하하였다. 그 후 동일 온도에서 2시간 교반을 한 후, t-부틸퍼옥시-2-헥사논산에틸 1g(후 첨가)을 2시간마다 3회 첨가하여 중합반응을 완결한 후, 크실렌 300g을 첨가하여 용해시키는 것으로써, 트리오르가노실릴 에스테르를 함유한 공중합체 용액(A-4)을 얻었다. 얻어진 공중합체 용액의 점도는 970cps/25℃, 가열잔분은 49.3%, Tg는 49℃, Mw는 83,000이었다.
- [0111] 제조예 5(공중합체 용액(A-5)의 제조)
- [0112] 온도계, 환류냉각기, 교반기 및 적하깔대기를 구비한 플라스크에, 크실렌 230g을 넣고, 질소분위기하, 100±2℃에서 교반하면서, 아크릴산 t-부틸 디페닐 실릴 275g, 메타크릴산 메틸 175g, 아크릴산 2-메톡시 에틸 50g, 및 t-부틸퍼옥시-2-헥사논산에틸 4g(초기 첨가)의 혼합액을 1시간에 걸쳐서 적하하였다. 그 후 동일 온도에서 2시간 교반을 한 후, t-부틸퍼옥시-2-헥사논산에틸 1g(후 첨가)을 매 2시간 마다 3회 첨가하여 중합반응을 완결한 후, 크실렌 270g을 첨가하여 용해시키는 것으로써, 트리오르가노실릴 에스테르를 함유한 공중합체 용액(A-5)을 얻었다. 얻어진 공중합체 용액의 점도는 810cps/25℃, 가열잔분은 51.7%, Tg는 71℃, Mw는 46,000이었다.
- [0113] 제조예 6(공중합체 용액(A-6)의 제조)
- [0114] 단량체로서, 메타크릴산 트리 n-부틸 실릴 225g, 메타크릴산 메틸 225g, 아크릴산 2-에틸헥실 50g, 제조예 1에 나타내는 유기용제 및 중합개시제를 이용하고, 제조예 1과 동일한 조작으로 중합반응을 하는 것으로써, 트리오르가노실릴 에스테르 함유 공중합체 용액(A-6)을 얻었다. 얻어진 공중합체 용액의 점도는 280cps/25℃, 가열잔분은 50.3%, Tg는 20℃, Mw는 44,000이었다.

- [0115] 제조예 7(공중합체 용액(B-1)의 제조)
- [0116] 온도계, 환류냉각기, 교반기 및 적하깔대기를 구비한 플라스크에, 크실렌 100g 및 n-부탄올 20g을 더하여 100~110℃로 가온한 후, 질소분위기하에서 아크릴산 25.7g, 에틸 아크릴레이트 57.8g, 메틸 메타크릴레이트 16.5g 및 아조비스이소부티로니트릴 3g의 혼합용액을 4시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후 30분이 경과할 때까지 110℃로 보온하고, 크실렌 20g, n-부탄올 10g 및 아조비스이소부티로니트릴 0.5g의 혼합용액을 1시간에 걸쳐 적하하고, 적하 후 2시간 경과할 때까지 보온하였다. 그 다음에, 적하깔대기를 데칸터로 바꾸고, 프로피온산 구리 18.5g, 나프텐산 25g 및 탈 이온수 50g을 가하고, 100℃로 가열하여, 반응해서 생성되는 프로피온산과 물을 제거하고, 금속 카르복시레이트를 함유한 공중합체 용액(B-1)을 얻었다. 얻어진 공중합체 용액의 점도는 185cps/25℃, 가열잔분은 50.3%, Mw는 8,000이었다.
- [0117] 제조예 8(공중합체 용액(B-2)의 제조)
- [0118] 온도계, 환류냉각기, 교반기 및 적하깔대기를 구비한 플라스크에, 초산 부틸 50g 및 n-부탄올 50g을 가하여 100~110℃로 가온한 후, 질소분위기하에서 아크릴산 10.8g, 에틸 아크릴레이트 64.2g, 메틸 메타크릴레이트 75g 및 아조비스이소부티로니트릴 3g의 혼합용액을 4시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후 1시간이 경과할 때까지 110℃로 보온하고, 초산 부틸 30g 및 아조비스이소부티로니트릴 0.5g의 혼합용액을 1시간에 걸쳐 적하하였다. 그 다음에, 산화아연 12g, 부탄올 20g 및 탈이온수 1.5g을 가하고 120℃에서 10시간 반응시켜 금속 카르복시레이트를 함유한 공중합체 용액(B-2)을 얻었다. 얻어진 공중합체 용액의 점도는 430cps/25℃, 가열잔분은 50.9%, Mw는 7,000이었다.
- [0119] 제조예 9(검 로진 아연염 용액(D-1)의 제조)
- [0120] 중국산 검 로진(WW)을 크실렌에 용해시켜 고형분 50%의 크실렌용액으로 하였다. 온도계, 환류냉각기 및 교반기를 구비한 1000ml의 플라스크에 검 로진의 크실렌 용액(고형분50%) 400g을 플라스크에 넣고 또한 상기 검 로진 중의 수지산이 모두 아연염을 형성하게 산화아연 100g을 가하고 70~80℃에서 3시간 환류 탈수하였다. 그 후, 냉각여과를 하는 것으로써, 상기 수지산의 아연염을 포함하는 검 로진 아연염의 크실렌 용액(질은 갈색투명용액, 고형분 약 50%) (D-1)을 얻었다. 얻어진 크실렌 용액의 가열잔분은 50.2%이었다.
- [0121] 실시예 1~11 및 비교예 1~13(도료조성물의 제조)
- [0122] 표 1에 나타내는 성분을 표 1에 표시하는 비율(질량%)로 배합하고 직경 1.5~2.5mm의 유리 비드와 혼합 분산하는 것으로써 도료조성물을 제조하였다. 표 1 중의 각 성분의 상세는 이하에 표시한 바와 같다.
- [0123] 황산칼슘 이수화물: 와코우준야쿠공업(和光純藥工業)(주)제, 시약
- [0124] 황산칼슘 반수화물: 키시다화학(주), 시약
- [0125] 아산화구리: 닛신케무코(주)제, 상품명 「NC-301」, 평균 입경 3?m
- [0126] 구리 피리티온: 아치 케미칼(주)제, 상품명 「카파오마딘」
- [0127] 염소화 파라핀: 토오소제, 상품명 「토요파라스150」
- [0128] 황산칼슘(무수화물): 키시다 화학(주)제, 특급시약
- [0129] 탄산 칼슘: 와코우준야쿠공업(和光純藥工業)(주)제, 시약
- [0130] 황산 바륨: 와코우준야쿠공업(和光純藥工業)(주)제, 시약
- [0131] 실리카: 키시다 화학(주)제, 특급시약
- [0132] 벤토나이트: 구니미네공업(주)제, 상품명 「크니피아F」
- [0133] 텔크: 마쯔무라(松村) 산업(주)제, 상품명 「크라운 텔크3S」
- [0134] 산화아연: 정동화학 (주)제, 상품명 「산화아연 2중」
- [0135] 벵갈라: 도다(戸田) 피그먼트(주)제, 상품명 「TODA COLOR EP-13D」
- [0136] 산화 티탄: 후루가와(古河) 기계금속(주)제, 상품명 「FR-41」
- [0137] 테트라에톡시실란: 키시다 화학(주)제, 특급시약

[0138] 지방산 아마이드계 요변제: 쿠스모토(楠本)화성(주)제, 상품명 「디스파론A603-20X」, 유효성분 20% 크실렌 페이스트

표 1

표 1 (도료조성물의 제조)																									
성분명		실시에										비교예													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
공중합체 (A)	A-1	25																							
	A-2		25																						
	A-3			25					25																
	A-4																								
	A-5					25																			
	A-6																				25				
황산칼슘의 수화물 (B)	B-1																								
	B-2																								
황산칼슘 이수화물	황산칼슘 이수화물	10	10	10	10	10	5	20																25	25
	황산칼슘 반수화물																								
방오양제 (C)	이산화 구리	32	32	32	32	32	37	25	32	32	37	25	41	32	25	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
	구리 피리타온	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
응출조정제 (D)	로진 금속염 용액 D-1	6	6	6	6	6	6	4	6	6	6	4	6	6	4	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
가소제 (E)	염화 파라핀	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	황산칼슘 (무수화물)													10	20										
	탄산칼슘															10									
	황산바륨																10								
	실리카																	10							
	벤토네이트																			10					
기타 첨가제	멜크																								
	산화아연	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	백랍	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	2	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	산화타탄	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	테트라에톡시실란	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	지방산 아마이드계 요변제	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
응제	크실렌	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	합계	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
고형분(실량합계)		73.5	73.6	73.7	73.5	73.8	73.5	74.5	73.5	73.5	74.5	73.6	73.6	73.6	74.5	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.8	73.8	73.9	73.9	
황산칼슘의 수화물 (B)의 함유율(실량%)		13.6%	13.6%	13.6%	13.6%	13.6%	6.8%	26.9%	13.6%	13.6%	6.8%	26.9%	1.4%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	16.3%	13.6%	13.6%	13.5%	13.5%
첨가비 공중합체 (A)/황산칼슘의 수화물 (B)		1.2	1.2	1.2	1.2	1.3	2.5	0.6	1.2	1.2	2.5	0.6	12.4	-	-	-	-	-	-	-	0.0	1.3	1.3	1.3	1.3

[0139]

[0140] 시험예 1(로타리 시험)

[0141] 수조의 중앙에 직경 515mm 및 높이 440mm의 회전드럼을 설치하고 이것을 모터로 회전할 수 있도록 하였다. 또한, 해수의 온도를 일정하게 유지하기 위한 냉각장치 및 해수의 pH를 일정하게 유지하기 위한 pH 자동 컨트롤러를 설치하였다.

[0142] 시험관을 다음의 방법에 따라 2개 제작하였다. 먼저, 경질 염화비닐판(75×150×1mm) 위에, 방청도료(비닐계 A/C)를 건조 후의 두께가 약 50 μ m가 되도록 도포하고 건조시키는 것으로써 방청도막을 형성하였다. 그 후, 실시예 1~11 및 비교예 1~13에서 얻어진 도료조성물을 각각 상기 방청도막 위에, 건조 후의 두께가 약 300 μ m가 되도록 도포하였다. 얻어진 도포물을 40℃에서 3일간 건조시키는 것으로써, 두께가 약 300 μ m의 건조도막을 가지는

시험판을 제작하였다.

- [0143] 제작한 시험판 중의 1장을 상기 장치의 회전장치의 회전 드럼에 해수와 접촉하게 고정하고, 20노트의 속도로 회전드럼을 회전시켰다. 그동안, 해수의 온도를 25℃, pH를 8.0~8.2로 유지하고, 매 일주일 마다 해수를 바꿔 넣었다. 각 시험판의 초기와 시험시작 후 매 3개월의 간존 막두께를 레이저 포커스 변위계로 측정하고, 그 차로부터 용해한 도막 두께를 계산하는 것으로써 1개월당의 도막용해량($\mu\text{m}/\text{월}$)을 얻었다. 한편, 상기 측정은 24개월간 진행되고 상기 도막용해량을 매 12개월 마다 산출하였다.
- [0144] 또한, 로타리 시험종료 후(24개월 후)의 시험판을 건조 후, 각 도막표면을 육안관찰하고 도막의 상태를 평가하였다.
- [0145] 평가는 이하의 방법으로 실시하였다.
- [0146] ◎: 완전히 이상이 없을 경우
- [0147] ○: 간신히 헤어크랙이 보이는 것
- [0148] △: 도막전면에 헤어크랙이 보이는 것
- [0149] ×: 큰 크랙, 블리스터 또는 박리 등의 도막에 이상이 보이는 것
- [0150] 결과를 표 2에 나타낸다. 표 2로부터, 본 발명의 도료조성물(실시예 1~11)을 이용하여 형성된 도막은 해수 중에서의 용해량이, 1개월당 2~6 μm 정도(연평균)인 것을 알 수 있다. 또한, 본 발명의 도료조성물을 이용하여 형성된 도막은, 도막 용해 속도가 어느 정도 억제되어 있기 때문에, 장기간 안정하게 용해하고 있는 것을 알 수 있다. 또한, 본 발명의 도료조성물을 이용하여 형성된 도막은, 내수성이 뛰어나 크랙이나 헤어크랙 등이 생기지 않기 때문에, 장기간 방오성능을 유지할 수 있다.
- [0151] 한편, 비교예 4, 5의 도료조성물을 이용하여 형성된 도막은, 내수성이 낮기 때문에 시험 도중에, 크랙이나 박리 등의 도막 이상을 일으킨다. 또한, 비교예 1~3, 6~13의 도료조성물을 이용하여 형성된 도막은, 내수성은 양호하지만 장기간 경과하면 크랙이 생긴다. 또한, 비교예 9~13의 도료조성물을 이용하여 형성된 도막은, 해수 중에서의 도막의 용해속도가 초기에는 높지만 12개월을 경과하면 낮아진다. 즉 장기간 방오성능을 발휘할 수 없다.
- [0152] 시험예 2(방오시험)
- [0153] 실시예 1~11 및 비교예 1~13에서 얻어진 도료조성물을 경질 염화비닐판(100×200×2mm)의 양면에 건조도막으로서의 두께가 약 200 μm 가 되도록 도포하였다. 얻어진 도포물을 실온(25℃)에서 3일간 건조시키는 것으로써, 두께가 약 200 μm 의 건조도막을 가지는 시험판을 제작하였다. 이 시험판을 미에현(三重縣) 오와세시(尾鷲市)의 해변 아래 1.5m에 침지하여 부착물에 의한 시험판의 오손을 12개월 관찰하였다.
- [0154] 평가는, 도막표면의 상태를 육안관찰하는 것으로써 실시하고 이하의 기준으로 판단하였다.
- [0155] ◎:조개류나 조류(藻類) 등의 오손 생물의 부착이 없고, 동시에 슬라임도 거의 없음.
- [0156] ○:조개류나 조류 등의 오손 생물의 부착이 없고, 동시에 슬라임이 얇게(도막면이 보일 정도) 부착되어 있지만 솔로 가볍게 닦아서 떨어질 수 있는 레벨.
- [0157] △:조개류나 조류 등의 오손 생물의 부착은 없지만 도막면이 보이지 않는 정도로 슬라임이 두껍게 부착되고 있어, 솔로 힘껏 닦아도 떨어지지 않는 레벨.
- [0158] ×:조개류나 조류 등의 오손 생물이 부착되어 있는 레벨
- [0159] 결과를 표 2에 나타낸다. 표 2로부터, 본 발명의 도료조성물(실시예 1~11)을 이용하여 형성된 도막에는 조개류나 조류 등의 오손 생물의 부착이 없고 슬라임의 부착도 거의 없는 것을 알 수 있다.
- [0160] 한편, 비교예 1~13의 도료조성물을 이용하여 형성된 도막에는 12개월간 침지후, 슬라임이나 조개류나 조류 등의 오손 생물이 부착되어 있는 것을 알 수 있다.

표 2

표 2 (평가결과)		실시예											비교예												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
포터블 실험	초기~12개월후의 평균도막용해량 ($\mu\text{m/month}$)	4.2	4.8	5.9	3.5	3.8	3.7	3.2	2.7	3.0	2.5	2.3	1.5	1.7	1.5	13.8	10.9	2.8	2.1	2.5	7.0	7.0	6.5	6.8	6.5
	12~24개월후의 평균도막용해량 ($\mu\text{m/month}$)	4.3	5.0	6.5	3.6	3.5	4.0	3.1	3.0	3.1	2.4	2.5	1.8	1.8	1.7	12.0	12.6	1.9	1.9	2.3	1.2	1.0	0.8	0.9	0.5
	24개월 후의 도막상 태	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	6개월 후	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
방오실험	9개월 후	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○	○	△	△	△
	12개월 후	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	△	△	△	×	×	×	△	×	△	×	×	×	×