



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년07월01일
(11) 등록번호 10-1045922
(24) 등록일자 2011년06월27일

(51) Int. Cl.

C08F 20/34 (2006.01) C08F 20/60 (2006.01)

C08F 30/02 (2006.01) C09D 5/16 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7002285

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년07월16일

심사청구일자 2008년07월04일

(85) 번역문제출일자 2005년02월07일

(65) 공개번호 10-2006-0009226

(43) 공개일자 2006년01월31일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/007693

(87) 국제공개번호 WO 2004/018533

국제공개일자 2004년03월04일

(30) 우선권주장

02255612.0 2002년08월09일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2000290317 A*

W02002002698 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

아크조노벨코팅스인터내셔널비.브이.

네델란드 아른헴 비엠 6824 벨페르베그 76

(72) 발명자

라인스 로버트

영국 폰트랜드 노섬버랜드 파크랜드스 14

프라이스 클레이튼

영국 뉴캐슬 어폰 타인 더 키사이드 페퍼콘 코트 11

(74) 대리인

유미특허법인, 김명신

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 이시근

(54) 산-캡핑된 4차 중합체 및 이 중합체를 포함하는 조성물

(57) 요약

본 발명은 중합체의 주쇄에 결합된 4차 암모늄 기 및/또는 4차 포스포늄 기를 포함하는 중합체에 관한 것으로서, 상기 4차 암모늄 기 및/또는 4차 포스포늄 기는 짝이온(counter-ion)에 의해 중화되며, 상기 짝이온은 6개 이상의 탄소 원자들을 포함하는 지방족, 방향족 또는 알카릴 탄화수소 기를 갖는 산의 음이온성 잔기로 구성된다. 본 발명은 또한, 상기 중합체의 제조 방법, 오염 방지 조성물에 있어서의 용도 및 상기 중합체를 포함하는 오염 방지 조성물에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식의 4차 암모늄 기, 4차 포스포늄 기, 또는 4차 암모늄 기와 4차 포스포늄 기 모두를 포함하는 해수-불용성 중합체로서,

상기 4차 암모늄 기, 4차 포스포늄 기, 또는 4차 암모늄 기와 4차 포스포늄 기 모두는 중합체 골격에 결합되며;

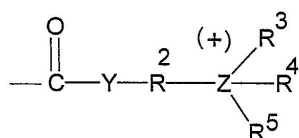
상기 중합체 골격은 알킬, 알콕시알킬, 탄소환형 또는 헤테로환형 (메트)아실레이트 에스테르; 알킬, 알콕시알킬, 탄소환형 또는 헤테로환형 (메트)아실아미드; 및 비닐계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 불포화 단량체의 중합화에 의해 유도되고;

상기 4차 암모늄 기, 4차 포스포늄 기, 또는 4차 암모늄 기와 4차 포스포늄 기 모두는 6개 내지 50개의 탄소 원자를 포함하는 지방족, 방향족 또는 알카릴 탄화수소 기를 갖는 산의 음이온성 잔기로 구성되는 짝이온 (counter-ion)에 의해 중화되며;

상기 짝이온은 상기 산으로부터 유도된 카르복실레이트기를 포함하고;

상기 짝이온은 해수 중에 가용성인 중합체 골격을 남기기 위해 해수 중에 의해 가수분해, 해리 또는 대체될 수 있는 것을 특징으로 하는 중합체:

(화학식)



(상기 화학식에서,

Y는 O 또는 NH이며;

Z는 N 또는 P이고;

R²는 C₂ 또는 C₃-C₁₂ 2가 탄화수소 기이며;

R³ 및 R⁴는 독립적으로 C₁-C₆ 알킬기를 나타내고;

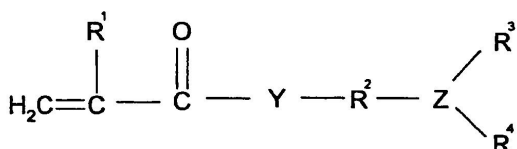
R⁵는 C₁-C₅ 알킬 기임)

청구항 2

중합체 골격에 결합된 4차 암모늄 기, 4차 포스포늄 기, 또는 4차 암모늄 기와 4차 포스포늄 기 모두를 포함하며, 해수 중에 가용성인 중합체 골격을 남기기 위해 해수 중에 의해 가수분해, 해리 또는 대체될 수 있는 짝이온을 포함하는 해수-불용성 중합체의 제조 방법으로서,

- 하기 화학식 I의 아민-관능성 또는 포스핀-관능성 단량체를 4차화하는 단계;

(화학식 I)



(상기 화학식 I에서,

Y는 O 또는 NH이며;

Z는 N 또는 P이고;

R^1 은 수소 원자 또는 C_1-C_4 알킬기이며;

R^2 는 C_2 또는 C_3-C_{12} 알킬기이며; 및

R^3 및 R^4 는 독립적으로 C_1-C_6 알킬기 또는 페닐기를 나타냄)

- 6개 이상의 탄소 원자들을 포함하는 지방족, 방향족 또는 알카릴 탄화수소 기를 갖는 산으로부터 유도된 카르복실레이트기에 의해 4차화 암모늄 또는 포스포늄 단량체의 짝이온을 치환하는 단계;

- 1 종류 이상의 산-캡핑된(acid-capped) 4차 암모늄 단량체, 1 종류 이상의 산-캡핑된 4차 포스포늄-관능성 단량체, 또는 1 종류 이상의 산-캡핑된 4차 암모늄 단량체와 1 종류 이상의 산-캡핑된 4차 포스포늄-관능성 단량체 모두를 중합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

하기 화학식의 4차 암모늄 기, 4차 포스포늄 기, 또는 4차 암모늄 기와 4차 포스포늄 기 모두를 포함하는 결합체 중합체 및 해양 살생물성을 갖는 성분을 포함하는 코팅 조성물로서,

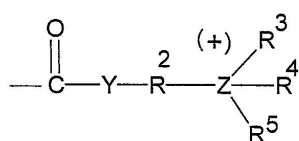
상기 4차 암모늄 기, 4차 포스포늄 기, 또는 4차 암모늄 기와 4차 포스포늄 기 모두는 중합체 골격에 결합되며;

상기 중합체 골격은 알킬, 알콕시알킬, 탄소환형 또는 헤테로환형 (메트)아실레이트 에스테르; 알킬, 알콕시알킬, 탄소환형 또는 헤테로환형 (메트)아실아미드; 및 비닐계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 불포화 단량체의 중합화에 의해 유도되고;

상기 4차 암모늄 기, 4차 포스포늄 기, 또는 4차 암모늄 기와 4차 포스포늄 기 모두는 6개 내지 50개의 탄소 원자를 포함하는 지방족, 방향족 또는 알카릴 탄화수소 기를 갖는 산의 음이온성 잔기로 구성되는 짝이온에 의해 중화되며;

상기 짝이온은 상기 산으로부터 유도된 카르복실레이트기를 포함하는 것을 특징으로 하는 오염 방지 코팅 조성물:

(화학식)



(상기 화학식에서,

Y는 O 또는 NH이며;

Z는 N 또는 P이고;

R^2 는 C_2 또는 C_3-C_{12} 2가 탄화수소 기이며;

R^3 및 R^4 는 독립적으로 C_1-C_6 알킬기를 나타내고; 및

R^5 는 C_1-C_5 알킬 기임)

청구항 5

제 4 항에 있어서,

짝이온은 6개 내지 50개의 탄소 원자들을 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 6

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

코팅 조성물은 로진(resin) 물질을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

코팅 조성물은 20:80 내지 95:5의 중량비율의 로진 물질과 보조적 필름 형성 수지의 혼합물을 포함하는 결합제를 가지며,

상기 보조적 필름 형성 수지는 20 중량% ~ 100 중량%의 4차 암모늄-관능성, 4차 포스포늄-관능성, 또는 4차 암모늄-관능성 및 4차 포스포늄-관능성 필름 형성 중합체(A)[4차화기는 해수 중(seawater species)에 의해 가수분해, 해리 또는 대체될 수 있는 기들에 의해 블로킹(blocking)되어 해수 중에 가용성인 중합체를 남기며, 블로킹기는 6개 이상의 탄소 원자들을 포함하는 지방족, 방향족 또는 알카릴 탄화수소 기를 갖는 산의 음이온성 잔기임] 및 80 중량% 이하의 비(非)-가수분해 수-불용성(水-不溶性) 필름 형성 중합체(B)를 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 결합제는 55:45 내지 80:20의 중량비의 로진 물질과 보조적 필름 형성 수지의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 보조적 필름 형성 수지는 해수 중에 가용성인 중합체로 가수분해 또는 해리할 수 있는 30 중량% ~ 90 중량%의 필름 형성 중합체(A) 및 70 중량% ~ 10 중량%의 비-가수분해 수-불용성 필름 형성 중합체(B)를 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 비-가수분해 수-불용성 필름 형성 중합체(B)는 아크릴레이트 에스테르 중합체 또는 비닐 에테르 중합체인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 11

제 4 항에 있어서,

상기 결합제 중합체는 총 결합제 중합체를 기준으로 50 중량% 이하로 존재하는 비-중합성 가소제를 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 12

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

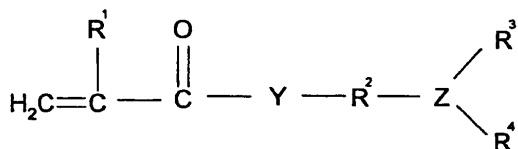
선체(boat hulls), 부이(buoys), 시추 플랫폼(drilling platform), 석유 제조 리그(oil production rig) 및 파이프와 같이 물 속에 잠기는 인조 구조체를 보호하는데 사용되는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

명세서

- [0001] 본 발명은 오염 방지 도료, 특히 선박용 오염 방지 도료에 관한 것이다.
- [0002] 물 속에 잠기는 선체(boat hulls), 부이(buoys), 시추 플랫폼(drilling platform), 석유 제조 리그(oil production rig) 및 파이프와 같은 인조 구조체들은 녹조류 및 갈조류와 같은 수생 생물, 만각류, 패류 등에 의해 오염되기 쉽다. 상기 구조체들은 통상 금속이지만, 콘크리트와 같은 다른 구조체를 포함할 수도 있다. 상기 오염물은 배가 항해하는 중에 마찰 저항을 증가시켜서 속도를 감소시키고 연료비용을 증가시키므로 선체에게 귀찮은 존재이다. 첫째로는 두꺼운 오염층의 파도 및 해류에 대한 저항은 구조체에 예측할 수 없고 잠재적으로 위험한 응력(stress)을 야기할 수 있기 때문에, 둘째로는 오염으로 인해 응력 균열(stress cracking) 및 침식과 같은 결점에 대해 구조체를 검사하기가 어렵기 때문에, 시추 플랫폼의 레그(legs) 및 석유 제조 리그와 같은 정적 구조체들에게 귀찮은 존재이다. 유효한 단면적은 오염에 의해 감소되어 그 결과 유속이 감소되기 때문에, 냉각수 유입구 및 배출구와 같은 파이프에게도 귀찮은 존재이다.
- [0003] 해양 생물들에 대한 살생제를 방출시킴에 의해 만각류 및 조류와 같은 해양 생물들의 정착(settlement) 및 증식을 억제하기 위해 선체의 탑 코트(top coat)로서 오염 방지 도료를 사용하는 것은 공지되어 있다.
- [0004] 통상적으로, 오염 방지 도료는 도료로부터 삼출되는 살생제 안료와 함께 비교적 비활성인 결합제를 포함했다. 그중에서 사용되는 결합제들은 비닐 수지 및 로진(rosin)이다. 비닐 수지는 해수-불용성이며, 비닐 수지계 도료는 침출되는 안료 입자들 사이에서 접촉하도록 높은 안료 농도를 사용한다. 로진은 해수에 약간 가용성인 경질의 취성 수지(hard brittle resin)이다. 로진계 오염 방지 도료는 가용성 매트릭스(soluble matrix) 또는 침식 도료로서 언급되었다. 살생제 안료는 사용시에 로진 결합제 매트릭스로부터 매우 점진적으로 침출되어 로진의 골격 매트릭스(skeletal matrix)를 남겨서 선체 표면이 벗겨져서 도막내 심부(深部)로부터 살생제 안료가 침출되도록 한다.
- [0005] 최근에, 많은 성공적인 오염 방지 도료는 살생물성 트리-유기주석 성분들이 화학결합되고 살생 성분들이 해수에 의해 점차적으로 가수분해되는 중합성 결합체에 기초한 "자기-연마형(self-polishing) 공중합체" 도료이었다. 상기 결합 시스템에서, 직쇄형 중합체 단위의 결기는 해수와의 반응에 의해 제1 단계에서 균열되어, 그 결과로서 중합체 골격이 수용성 또는 수-불용성(水-不溶性)이 된다. 제2 단계에서, 선박상의 도료 층 표면의 수용성 또는 수-불용성 골격이 벗겨지거나 침식된다. 상기 도료 시스템들은 GB-A-1 457 590에 기술되어 있다. 트리-유기주석을 사용하는 것은 입법에 의해 규제되고, 세계적으로 금지될 것이기 때문에, 오염 방지 조성물에 사용될 수 있는 대안적인 오염-방지 물질들이 필요한 실정이다.
- [0006] GB-A-2 273 934에는 유기주석계 오염 방지 시스템에 대한 대안으로서 결합제 시스템이 기술되어 있다. 가수분해가능한 중합성 결합체 중 하나는 중합성 주쇄에 결합된 4차 암모늄 기들을 포함한다. 상기 중합성 결합체는 할로겐화물-캡핑된 4차 암모늄 단량체(R 기들 중 하나는 (메트)아크릴아미드 관능기를 가짐)의 공중합에 의해 제조된다. 상기 중합성 결합체들은 할로겐화물-캡핑된 4차 암모늄 기로 인해 해수에 부분 가용성이다. 그러나, 전체 결합체가 처음부터 어느 정도 해수-가용성이기 때문에 도료가 비교적 신속하게 침식한다.
- [0007] 비-살생제 성분들을 방출하는 자기-연마형 공중합체 도료는 EP-A-69 559, EP-A-204 456, EP-A-529 693, EP-A-779 304, WO-A-91/14743, WO-A-91/09915, GB-A-231 070 및 JP-A-9-286933에 기술되어 있다.
- [0008] US-A-4,675,051에는 해수에 점차적으로 용해되고, 1개 이상의 1차 또는 2차 아민기를 함유하는 지방족 폴리아민과 로진의 반응에 의해 제조된 수지 형태의 결합제를 포함하는 선박용 오염-방지 도료가 기술되어 있다. EP-A-802 243에는 로진 화합물, 오르가니실일(organisilyl) 에스테르기 및 오염 방지제를 포함하는 코팅 조성물이 기술되어 있다.
- [0009] WO-A-02/02698에는 해수에 점차적으로 용해되는 오염 방지 도료가 기술되어 있다. 도료는 선박용 살생 특성들을 갖는 성분과 결합제를 포함한다. 결합제는 로진 물질 및 보조적 필름 형성 수지(auxiliary film-forming resin)를 포함한다. 보조적 필름 형성 수지는 비(非)-가수분해성 수-불용성 필름 형성 중합체 및 산-관능성 필름 형성 중합체를 포함하며, 이들의 산기는 4차 암모늄기 또는 4차 포스포늄기에 의해 블로킹(blocking)된다. 제1 단계에서, 블로킹기는 해수 중(seawater species)에 의해 가수분해, 해리 또는 교환(exchange)되며, 그 결과로서 중합체 골격은 해수에 가용성 또는 분산성이 된다. 제2 단계에서, 선박 상의 도료 층 표면에서 가용성 또는 분산성 골격은 벗겨지거나 침식된다.

- [0010] 산-관능성 중합체 상의 블로킹 기로서 사용되는 4차 암모늄기 또는 4차 포스포늄기의 구조는 도료가 용해 또는 침식하는 속도에 영향을 미친다. 장쇄 4차 암모늄 기가 도료의 분해를 느리게 하지만, 이들 기는 규모가 커짐에 의해 더 독성이 된다. 이 독성은 JP-A-2-120372에 기술된 방미(mildew-proofing) 코팅 조성물에 사용된다.
- [0011] 결과적으로, 블로킹된 관능기(블로킹 기가 해수 중에 의해 가수분해, 해리 또는 교환될 수 있음)를 포함하는 결합제 중합체가 필요하며, 남아 있는 중합체 골격은 해수 중에 가용성 또는 분산성이 되며, 상기 블로킹 기는 낮은 독성, 바람직하게는 비-살생성을 갖는다.
- [0012] 본 발명은 상기 문제점들/단점들에 대한 해결방안을 제시하는 중합체에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 상기 중합체의 제조 방법, 오염 방지 조성물에 있어서의 상기 중합체의 용도, 이 중합체를 포함하는 오염 방지 조성물, 및 선체, 부이, 시추 플랫폼, 석유 제조 리그 및 파이프와 같이 물속에 잠기는 인조 구조체를 보호하기 위해 사용되는 오염 방지 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0013] 본 발명의 결합제 중합체는 중합체의 주쇄에 (펜던트) 결합된 4차 암모늄 기 및/또는 4차 포스포늄 기를 포함하는 중합체이며, 상기 4차 암모늄 기 및/또는 4차 포스포늄 기는 이 기의 짝이온(counter-ion)들에 의해 중화, 즉 블로킹 또는 캡핑된다. 상기 짝이온들은 6개 이상의 탄소 원자들을 포함하는 지방족, 방향족 또는 알카릴 탄화수소기를 갖는 산의 음이온성 잔기로 구성된다.
- [0014] 본 발명은 또한, 장쇄 카르복실레이트-캡핑된 4차-관능성 암모늄 또는 포스포늄 중합체의 제조 방법에 관한 것으로서,
- [0015] 상기 방법은 하기 단계들을 포함한다:
- [0016] - 하기 화학식 I의 아민-관능성 또는 포스핀-관능성 단량체를 4차화하는 단계;

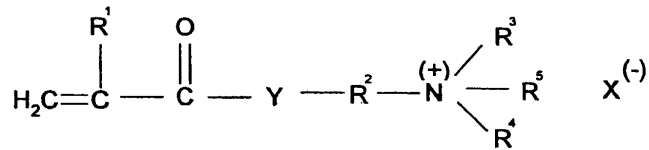
화학식 I



- [0017]
- [0018] (상기 화학식 I에서,
- [0019] Y는 O 또는 NH이며; Z는 N 또는 P이고; R¹은 수소 원자 또는 C₁-C₄ 알킬기, 바람직하게는 수소 또는 C₁-C₂ 알킬기이며;
- [0020] R²는 C₂ 또는 C₃-C₁₂ 2가 탄화수소 기, 바람직하게는 C₂ 또는 C₃-C₈ 2가 탄화수소 기, 보다 바람직하게는 C₂ 또는 C₃-C₄ 2가 탄화수소 기이며;
- [0021] R³ 및 R⁴는 독립적으로 C₁-C₆ 알킬기, 바람직하게는 메틸기 또는 선택적으로 치환된 페닐기를 나타낸다)
- [0022] - 6개 이상의 탄소 원자들을 포함하는 지방족, 방향족 또는 알카릴 탄화수소 기를 갖는 산으로부터 유도된 카르복실레이트기에 의해 4차화 암모늄 또는 포스포늄 단량체의 짝이온을 치환하는 단계(여기에서, 짝이온에 의해 캡핑된 4차화 단량체가 수득되며, 상기 짝이온은 6개 이상의 탄소 원자들을 포함하는 지방족 탄화수소 기를 갖는 산의 음이온성 잔기로 구성됨);
- [0023] - 1 종류 이상의 장쇄 산-캡핑된(long chain acid-capped) 4차 암모늄 단량체 및/또는 1 종류 이상의 장쇄 산-캡핑된 4차 포스포늄-관능성 단량체를 중합하는 단계.
- [0024] 화학식 I의 아민-관능성 또는 포스핀-관능성 단량체의 4차화는 단량체(I)을 탄산 디에스테르, 바람직하게는 6개 이하의 탄소 원자들을 갖는 탄산 디에스테르(예컨대, 디메틸 카르보네이트, 에티메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트 및 디프로필 카르보네이트)와 반응시킴으로써 수행될 수 있다. 디메틸 카르보네이트를 사용한 반응이 가장 바람직하다.
- [0025] 예를 들어, 탄산 디에스테르를 사용하여 화학식 I의 아민-관능성 단량체를 4차화하면 하기 화학식 II의 4차 암

모노-관능성 단량체가 수득된다:

화학식 II



[0026]

[0027]

(상기 화학식 II에서, Y, R¹, R², R³ 및 R⁴는 위에서 정의된 바와 같으며; R⁵는 C₁-C₅ 알킬기, 바람직하게는, R⁵는 메틸기이며; X는 탄산 디에스테르의 음이온성 잔기이다)

[0028]

3차 아민 R^xR^yN(여기에서, R^x, R^y 및 R^z는 탄화수소 잔기를 나타냄)의 4차화를 위한 반응 조건은 EP-A-291 074에 기술된 바와 같다. 예를 들어, 화학식 I의 아민-관능성 단량체 및 탄산 디에스테르는 0.2 내지 5의 몰비율로 사용될 수 있다. 보통, 상기 반응은 20 °C 내지 200 °C의 반응 온도에서 용매의 존재 또는 부재하에 일어날 수 있다.

[0029]

바람직하게는, 반응은 약 90 psi 내지 100 psi(6.1 10⁵Pa 내지 6.8 10⁵Pa)의 증압하에 알콜, 바람직하게는 메탄올의 존재하에 115 °C 내지 135 °C의 온도에서 수행된다.

[0030]

4차 암모늄 또는 4차 포스포늄 단량체의 카보네이트 짝이온 치환은 6개 이상의 탄소 원자들을 포함하는 지방족, 방향족 또는 알카릴 탄화수소기를 갖는 산을 사용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 산은 탄산, 설펡산 또는 설펡산(sulfate acid)일 수 있다. 바람직하게는, 산은 6개 이상의 탄소 원자들, 보다 바람직하게는 8개 이상의 탄소 원자들을 포함한다. 산은 바람직하게는 50개 이하의 탄소 원자들, 보다 바람직하게는 30 개 이하의 탄소 원자들, 가장 바람직하게는 20 개 이하의 탄소 원자들을 포함한다.

[0031]

장쇄 산-캡핑된 4차 암모늄-관능성 또는 4차 포스포늄-관능성 단량체, 또는 4차 관능성 단량체의 혼합물의 중합은 여러 공단량체들, 선택적으로 공단량체들의 혼합물을 사용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 부가 공중합은 알킬, 알콕시알킬, 탄소환형 또는 헤테로환형 알콜의 에스테르 또는 아마이드, 또는 아민을 메틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 및 이소보르닐 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트와 같은 불포화 카르복시산과 반응시킴으로써 제조된 불포화 단량체에 의해 수행될 수 있다. 선택적으로, 불포화 공-단량체는 비닐계 화합물, 예를 들어 스티렌, 비닐 피롤리돈 또는 비닐 아세테이트일 수 있다.

[0032]

6개 이상의 탄소 원자들을 포함하는 지방족, 방향족 또는 알카릴 탄화수소기를 갖는 산으로부터 유도된 짝이온들을 갖는 4차 암모늄 기 및/또는 4차 포스포늄 기를 포함하는 중합체는 위에 기술된 바와 같이, 1 종류 이상의 장쇄 산-캡핑된 4차-관능성 단량체의 중합에 의해 제조될 수 있다. 선택적으로, 4차 암모늄 기 및/또는 4차 포스포늄 기를 함유하는 중합체를 6개 이상의 탄소 원자들을 포함하는 지방족, 방향족 또는 알카릴 탄화수소 기를 갖는 산과 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

[0033]

본 발명은 또한, 중합체의 주쇄에 결합된 4차 암모늄 기 및/또는 4차 포스포늄 기를 포함하는 중합체의 용도에 관한 것으로서, 상기 4차 암모늄 기 및/또는 4차 포스포늄 기는 짝이온들에 의해 중화되며, 상기 짝이온들은 오염-방지 코팅 조성물 중에 6개 이상의 탄소 원자들을 포함하는 지방족, 방향족 또는 알카릴 탄화수소 기를 갖는 산의 음이온성 잔기로 구성되어 있다.

[0034]

본 발명은 또한, 중합체의 주쇄에 결합된 4차 암모늄 기 및/또는 4차 포스포늄 기를 포함하는 중합체, 및 해양 생물성을 갖는 성분을 포함하는 오염 방지 코팅 조성물에 관한 것으로서, 상기 4차 암모늄 기 및/또는 4차 포스포늄 기는 짝이온들에 의해 중화되며, 상기 짝이온은 6개 이상의 탄소 원자들을 포함하는 지방족, 방향족 또는 알카릴 탄화수소 기를 갖는 산의 음이온성 잔기로 구성되어 있다.

[0035]

본 발명에 따른 도료가 해수 중에 용해 또는 침식하는 속도는 이탈 기(released group)들의 독성과 관련된 문제점 없이 블로킹 기의 구조에 의해 조정될 수 있다. 바람직하게는, 블로킹 기는 6개 내지 50개의 탄소 원자들, 보다 바람직하게는 6개 내지 20개의 탄소 원자들을 포함하는 지방족 탄화수소 기를 갖는 1개 이상의 산의 음이온성 잔기를 포함한다.

- [0036] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 도료는 4차 암모늄 기 및/또는 4차 포스포늄 기를 포함하는 중합체 및 해양 살생물성을 갖는 성분에 더해 로진 물질을 포함하며, 상기 4차 암모늄 기 및/또는 4차 포스포늄 기는 6개 이상의 탄소 원자들을 포함하는 지방족, 방향족 또는 알카릴 탄화수소 기를 갖는 산의 음이온성 잔기로 구성된 짝이온들에 의해 중화된다.
- [0037] 로진은 아주 양호한 필름 형성제는 아니지만, 로진계 오염 방지 도료에 다른 필름 형성 수지들을 첨가하는 것이 공지되어 있다. 결과적으로, 로진 물질을 포함하는 본 발명에 따른 오염 방지 코팅 조성물은 비-가수분해성 수-불용성 필름 형성 중합체를 추가로 포함한다. 로진 물질과 장쇄 산-캐핑된 4차-관능성 중합체, 및 선택적으로 1개 이상의 다른 필름 형성 수지들 사이의 비율은 해양 살생물성들을 갖는 성분들이 도료로부터 침출된 이후에 로진계 도료 매트릭스의 신뢰할 수 있는 침식 및/또는 도료막의 강도에 영향을 미친다.
- [0038] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 오염 방지 도료는 20:80 내지 95:5의 중량비율의 로진 물질과 보조적 필름 형성 수지의 혼합물을 포함하는 결합제를 가지며, 상기 보조적 필름 형성 수지는 20 중량% ~ 100 중량%의 4차 암모늄-관능성 및/또는 4차 포스포늄-관능성 필름 형성 중합체(A)[4차화기는 해수 중에 의해 가수분해, 해리 또는 대체될 수 있는 기들에 의해 블로킹되어 해수 중에 가용성인 중합체를 남기며, 블로킹 기는 6개 이상의 탄소 원자들을 포함하는 지방족, 방향족 또는 알카릴 탄화수소 기를 갖는 산의 음이온성 잔기임] 및 80 중량% ~ 20 중량%의 비-가수분해 수-불용성 필름 형성 중합체(B)를 포함한다.
- [0039] 해양 살생물성을 갖는 성분 및 장쇄 산-캐핑된 4차-관능성 중합체를 포함하는 조성물에 첨가될 수 있는 로진 물질은 바람직하게는 로진, 보다 바람직하게는 목재 로진(wood rosin) 또는 선택적으로 톨 로진(tall rosin) 또는 검 로진(gum rosin)이다. 로진의 주요 화학성분은 아비에트산(abietic acid)이다. 로진은 상업적으로 시판될 수 있으며, 바람직하게는 WW(무색투명, water white) 로진으로 시판된다. 로진 물질은 로진 유도체, 예를 들면 말레인화 또는 푸마르화 로진, 수소화 로진, 포르밀화 로진 또는 중합화 로진, 또는 로진 금속염, 가령 로진산 칼슘, 로진산 마그네슘, 로진산 구리 또는 로진산 아연일 수 있다.
- [0040] 비-가수분해 수-불용성 필름 형성 중합체(B)는 비닐 에테르 중합체, 예를 들면 폴리(비닐 알킬 에테르) 또는 비닐 알킬 에테르와 비닐 아세테이트 또는 비닐 클로라이드의 공중합체, 아크릴레이트 에스테르 중합체, 가령 알킬기 중에 1개 내지 6개의 탄소 원자들을 함유하는 1개 이상의 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 공중합체 또는 단일중합체일 수 있으며, 아크릴로니트릴 또는 스티렌과 같은 공단량체, 또는 폴리비닐 아세테이트 또는 비닐 아세테이트 비닐 클로라이드 공중합체와 같은 비닐 아세테이트 중합체를 함유할 수 있다. 중합체(B)는 선택적으로 폴리아민, 특히 상표명 "산티사이저(Santiciser)"로 시판되는 폴리아미드 또는 지방산 이량체의 폴리아미드와 같은 가스 효과를 갖는 폴리아미드일 수 있다.
- [0041] 본 발명자들은 비-가수분해 수 불용성 필름 형성 중합체(B)가 조성물 중에 존재하는 경우에 본 발명의 도료가 필름 형성 특성과 침식 특성들의 최적의 조합을 가진다는 사실을 발견하였다. 가장 바람직하게는, 로진 대 총 보조적 필름 형성 수지의 중량비는 25:75, 50:50 또는 55:45 내지 80:20이다. 가수분해하거나 또는 해리하는 필름 형성 중합체(A)는 바람직하게는 30 중량% 이상, 가장 바람직하게는 50 중량% 이상, 80 중량% 또는 90 중량% 이하의 보조적 필름 형성 수지를 형성하며, 비-가수분해 수-불용성 중합체(B)는 잔여물이다.
- [0042] 보조적 필름 형성 수지들을 형성하는 중합체들과 로진은 도료 용매의 전부 또는 일부를 형성하는 통상적인 용매 중에, 예를 들면 방향족 탄화수소(예컨대, 크실렌, 톨루엔 또는 트리메틸-벤젠), 알콜(예컨대, n-부탄올), 에테르 알콜(예컨대, 부톡시에탄올 또는 메톡시프로판올), 에스테르(예컨대, 부틸 아세테이트 또는 이소아밀 아세테이트), 에테르-에스테르(예컨대, 에톡시에틸 아세테이트 또는 메톡시프로필 아세테이트), 케톤(예컨대, 메틸 이소부틸 케톤 또는 메틸 이소아밀 케톤), 지방족 탄화수소[예컨대, 백등유(white spirit)] 또는 이들 용매들 중 2개 이상의 혼합물 중에 혼합될 수 있다.
- [0043] 본 발명에 따른 오염 방지 도료는 로진과 함께 또는 로진 없이, 비-중합성 가스제를 포함할 수 있다. 상기 가스제는 결합체 중합체의 총 중량을 기준으로 50 중량% 이하, 가장 바람직하게는 10 중량% 이상, 35 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다. 상기 가스제의 예로는 프탈레이트 에스테르, 가령 디부틸 프탈레이트, 부틸 벤질 프탈레이트 또는 디옥틸 프탈레이트, 포스페이트 트리에스테르, 가령 트리크레실 또는 트리스(이소프로필)페닐 포스페이트 또는 염화 파라핀이 있다.
- [0044] 해양 살생물성을 갖는 성분은 보통 수생 생물용 살생제 또는 안료 또는 이들의 혼합물이다. 상기 살생제 및/또는 안료는 종래의 도료-혼합 기술들을 사용하여 결합체와 혼합될 수 있다. 해양 살생물성을 갖는 성분이 안료인 경우, 도료중 안료의 일부 또는 전부일 수 있다. 코팅 조성물은 바람직하게는, 15 % 내지 55 %의 안료 부피

농도(pigment volume concentration)를 가진다.

- [0045] 해양 살생물성을 갖는 성분이 안료인 경우, 안료는 0.5 중량ppm 내지 10 중량ppm의 해수 중의 용해도를 갖는 금속함유 안료와 같은 금속함유 안료를 포함할 수 있다. 수성 살생제로서 거동하는 상기 안료들의 예로는 구리 또는 아연 화합물들, 가령 구리 산화물, 구리 티오시아네이트, 구리 설페이트, 아연 에틸렌 비스(디티오카르바메이트), 아연 디메틸 디티오카르바메이트, 아연 피리티온, 구리 피리티온, 아연 디에틸 디티오카르바메이트, 구리 레지네이트 또는 구리 에틸렌 비스(디티오카르바메이트)가 있다. 0.5 ppm 내지 10 ppm의 해수 중의 용해도를 갖는 다른 난용성 안료들로는 황산바륨, 황산칼슘, 돌로마이트 및 산화아연이 있다. 난용성 안료들의 혼합물들이 사용될 수 있으며; 예를 들면 산화구리, 구리 티오시아네이트 또는 아연 에틸렌 비스(디티오카르바메이트)(매우 유효한 살생제 안료임)는 산화아연(살생제로서 유효하진 않지만, 해수 중에 약간 더 신속하게 용해함)과 혼합될 수 있다. 구리 금속은 플레이크(flake) 또는 분체 형상으로 수생 살생제로서 존재할 수 있다.
- [0046] 오염 방지 코팅 조성물은 안료가 아닌 살생제인 해상 살생물성을 갖는 성분인 해양생물용 비-금속함유 살생제를 함유할 수 있다. 상기 화합물들의 예로는 테트라메틸 티우람 디설파이드, 메틸렌 비스(티오시아네이트), 캡탄(captan), 피리디늄 트리페닐보론, 치환 이소티아졸론, 가령 4,5-디클로로-2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온, 2-메틸티오-4-t.부틸아미노-6-시클로프로필아미노-s-트리아진, N-3,4-디클로로페닐-N',N'-디메틸-우레아("디우론(Diuron)"), 2-(티오-시아노메틸티오)벤조티아졸, 2,4,5,6-테트라클로로-이소프탈로니트릴, 디클로로플루아니드, 톨일플루아니드, 2-(p-클로로페닐)-3-시아노-4-브로모-5-트리플루오로메틸 피롤, 3-부틸-5-(디브로모메틸리덴)-2(5H)-푸라논 및 2,3,5,6-테트라클로로-4-(메틸-설폰닐)피리딘이 있다. 상기 비-금속함유 살생제는 구리가 없는, 또는 금속이 없는 또는 안료가 없는 오염-방지 코팅제에서 코팅제의 살생제로서만 사용될 수 있다.
- [0047] 임의로, 오염 방지 조성물은 1개 이상의 산-관능성 살생제, 예를 들면 (9E)-4-(6,10-디메틸옥타-9,11-디에닐)푸란-2-카르복시산 및 p-(설포옥시)신남산(조스터산(zosteric acid))을 포함한다. 상기 비-금속함유 산-관능성 살생제(들)(의 혼합물)은 구리가 없는, 또는 금속이 없는 또는 안료가 없는 오염-방지 코팅제에서 코팅제의 살생제로서만 사용될 수 있다.
- [0048] 해양 살생물성을 갖는 성분(보통, 수생 생물용 살생제 또는 안료 또는 이들의 혼합물임)에 더해, 코팅 조성물은 (다른) 안료들을 함유할 수 있다. 예를 들어, 해수와 반응성이 아니고, 해수 중에 매우 불용성(용해도 0.5 중량ppm 이하)인 안료들은 가령 이산화티탄 또는 산화철, 또는 유기 안료, 가령 프탈로시아닌 또는 아조 안료이다. 상기 매우 불용성인 안료는 도료의 총 안료 성분의 중량을 기준으로 60 중량% 이하, 가장 바람직하게는 40 중량% 이하로 사용된다.
- [0049] 코팅 조성물은 다른 첨가제들, 예컨대 종래의 증점제, 특히 디소트로프(thixotropes), 가령 실리카 또는 벤토나이트 및/또는 안정화제, 예를 들면 제올라이트 또는 지방족 또는 방향족 아민, 가령 디히드로아비에틸아민을 추가로 함유할 수 있다.
- [0050] 본 발명은 이하의 실시예들을 참고로 설명될 것이다. 이들은 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐 어떤 방법으로든 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 간주되지 않는다.
- [0051] **실시예 1**
- [0052] 트리메틸암모늄 프로필메타크릴아미드의 메틸 카르보네이트 염을 하기 방법으로 팔미트산을 사용하여 중화시켰다.
- [0053] 트리메틸암모늄 프로필메타크릴아미드 메틸카르보네이트염(61.18 g, 0.235 몰)의 메탄올 용액(300 ml)에 고정 팔미트산(60.26 g, 0.235 몰)을 첨가했다. N₂의 분위기하에서 버블링(bubbling) 현탁액(CO₂ 기체 발생)을 실온에서 한밤동안 교반하였다. 수득된 용액을 35 °C로 1시간 더 가열하여 완전히 반응시켰다. 감압하에 용매를 증발제거하여 ¹H-NMR에 의해 목적 생성물로 확인된 회백색 고체/반-고체를 수득하였으며, 이를 추가 정제없이 사용하였다.
- [0054] 상기 실험은 상기 반응에 일정하게 적용되는 조건들하에서 수행하였다. 상기 반응 조건들을 변화시키는 것이 가능하다. 예를 들어, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 또는 이들과 크실렌과의 혼합물과 같은 대체 용매들을 사용하여, 중합 단계에 (분리없이) 직접 운반될 수 있는 단량체 용액을 수득하였다. 그리고, 보다 짧은

은 시간동안 높은 온도에서 반응을 실시할 수 있다.

실시예 2

실시예 1에서 제조한 트리메틸암모늄 프로필메타크릴아미드 팔미테이트염을 이소보르닐메타크릴레이트(iBoMA)와 중합(20:80)하여, 50 % 중합체 고용체를 수득하였다.

(3:1) 크실렌:부탄올(50 g) 중의 트리메틸암모늄 프로필메타크릴아미드 팔미테이트(103.57 g, 0.235 몰), iBoMA(208.96 g, 0.940 몰) 및 2,2'-아조비스-(2-메틸부티로니트릴) AMBN 개시제(2.26 g, 0.118 몰, 1 몰%)를 포함하는 공급물 용액을 제조하였다. 85 °C에서 (3:1) 크실렌:부탄올(265 g)을 함유하는 반응용기에 기계적 교반 및 N₂의 분위기 하에 상기 공급물 용액을 3 1/2h동안 적상 첨가하였다. 단량체 첨가를 완료한 후, 온도를 95 °C로 높이고, AMBN의 부스터 양(booster amount)(1.13 g, 0.0059 몰, 1/2 몰%)을 첨가하였다. 이 높은 온도에서 반응을 1시간동안 유지하였다. 중합체 용액을 냉각하면서 저장 용기에 옮겼다.

상기 실험은 상기 반응에 일정하게 사용된 조건하에 수행되었지만, 상기 조건들을 변형시킬 수도 있다. 통상적인 도료 용매들을 포함하는 다른 용매들 또는 용매 혼합물들도 대체물질로 사용될 수 있다. 다른 공단량체의 예로는 메틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 스티렌 및 다른 비닐계 단량체들이 있다. 단량체들의 비율도 또한 변화될 수 있다. 통상적으로, 4차-관능성 산-캡핑된 단량체는 15 몰% 내지 30 몰%의 양으로 존재할 것이다. 중합체 용액들의 점도는 물질들이 예를 들어 30 % 이상, 또는 45 % 이상, 및 예를 들어 75 % 이하의 고형율(percentage solids)로 배합될 수 있도록 한다. 또한, α, α'-아조이소부티로니트릴(AIBN)과 같은 대체 개시제들도 사용될 수 있다.

실시예 3

고속 분산기를 사용하여 하기의 물질들(중량%)을 혼합하여 본 발명에 따른 구리함유 오염 방지 도료를 제조하였다.

표 1

성분명	설명	건조 필름 부피	중량 %
팔미테이트-캡핑된 수지	수지 용액	21.61	16.37
히드로퀴논	억제제	0.24	0.10
티크소겔(Tixogel)MP®	유기클레이 겔화제	2.42	1.36
실리카-와커(Silica-Wacker) HDK-N20®	디스트로프	1.47	1.01
크실렌	용매	—	3.05
한사-스칼렛RN-C®	안료	5.10	2.27
코퍼 오마딘(Copper Omadine)®	살생제	6.77	3.89
산화아연	안료	6.76	11.63
산화구리	살생제	20.25	36.73
루토날(Lutonal) A25® (폴리비닐 에틸 에테르)	가소제	11.93	3.54
메틸 이소-아밀 케톤	용매	—	2.27

실시예 4

고속 분산기를 사용하여 하기의 물질들(중량%)을 혼합하여 본 발명에 따른 구리가 없는 오염 방지 도료를 제조하였다.

표 2

성분명	설명	건조 필름 부피	중량 %
팔미테이트-캡핑된 수지	수지 용액	43.24	36.29
크실렌	용매	—	5.09
벤톤(Bentone)SD1®	유기클레이 겔화제	1.01	0.52
실리카-와커HDK-N20®	딕소트로프	0.68	0.52
안티-테라(Anti-Terra)203®	분산제	0.76	0.46
이르가롤(Irgarol)1051®	살생제	12.94	4.93
산화 아연	안료	21.45	40.88
징크 오마딘(Zinc Omadine)®	살생제	6.33	3.91
루토날A25® (폴리비닐 에틸 에테르)	가소제	10.81	3.56
이산화티탄 [루틸(Rutile)]	안료	2.77	3.84

[0064]

[0065] 실시예 5

[0066] 고속 분산기를 사용하여 하기의 물질들(중량%)을 혼합하여 본 발명에 따른 아연이 없는 오염 방지 도료 및 구리가 없는 오염 방지 도료를 제조하였다.

표 3

성분명	설명	건조 필름 부피	중량 %
팔미테이트-캡핑된 수지	수지 용액	34.61	28.87
크실렌	용매	—	4.63
텍소겔MP®	유기클레이 겔화제	1.43	1.01
실리카-와커HDK-N20®	딕소트로프	0.35	0.30
시이-나인(Sea-Nine)211®	살생제	6.89	9.94
프리벤톨(Preventol)A5®	살생제	8.69	5.12
산화철[베이페록스 레드 (Bayferrox Red)130BM®]	안료	3.32	6.53
루토날A25® (폴리비닐 에틸 에테르)	가소제	8.65	3.23
돌로마이트 마이크로돌H 엑스트라®	충진제	36.06	40.36

[0067]