



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년08월03일  
(11) 등록번호 10-1053795  
(24) 등록일자 2011년07월28일

(51) Int. Cl.

C09D 5/14 (2006.01) C09D 5/16 (2006.01)

A01N 59/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7011617

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년12월09일

심사청구일자 2008년08월28일

(85) 번역문제출일자 2005년06월20일

(65) 공개번호 10-2005-0090407

(43) 공개일자 2005년09월13일

(86) 국제출원번호 PCT/US2003/038922

(87) 국제공개번호 WO 2004/060062

국제공개일자 2004년07월22일

(30) 우선권주장

10/325,195 2002년12월20일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2001048884 A\*

JP평성10324808 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

아치 캐미컬스, 인크.

미합중국 06856-5204 코네티컷주 노르워크 사서  
함 5204 메리트 7가 501

(72) 발명자

월드론 크레이그

미국 코네티컷주 06716 월컷 코블필드 코트 10

마틴 로버 제이.

미국 코네티컷주 06468 먼로 터키 루스트 로드 65

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이범래, 장훈

전체 청구항 수 : 총 21 항

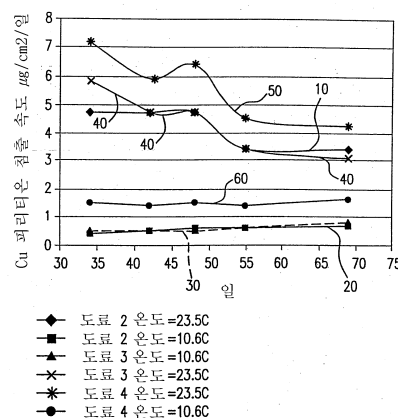
심사관 : 최영희

(54) 소형 입자 구리 피리티온

(57) 요약

본원에는 액상 분산제에 분산된 구리 피리티온의 소형 고체 입자를 포함하는 비분진 구리 피리티온 분산액을 포함하는 조성물이 기재되어 있으며, 상기 고체 입자 크기는 약 0.1 내지 약 10 $\mu$ m의 범위이고 중간 입자 크기는 3  $\mu$ m 미만이다. 분산액은 구리 피리티온 분진에 작업자가 노출되는 위험 없이 선풍용 도료에 대한 오염방지 첨가제로서 적합하게 사용된다. 소형 입자 구리 피리티온을 함유하는 도료는 대형 입자 구리 피리티온을 함유하는 도료와 비교하여, 냉수에서 향상된 오염방지 성능을 나타낸다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

오버슨 소니아 알.

미국 코네티컷주 06484 쉘톤 타워 레인 44

배넌 크리스토퍼 제이.

미국 코네티컷주 06040 맨체스터 탠너 스트리트 57

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

입자 크기가 0.1 내지 10 $\mu\text{m}$ 의 범위이고 중간 입자 크기가 2 $\mu\text{m}$  미만임을 특징으로 하는 소형 입자의 구리 피리티온을 포함하는 조성물로서, 상기 소형 입자의 구리 피리티온이 대형 구리 피리티온 입자와 비교하여, 5 내지 15 $^{\circ}\text{C}$ 의 냉수 환경에 노출되는 선박용 도료에서 향상된 항미생물 성능을 나타내고, 상기 소형 입자의 구리 피리티온이 상기 도료를 상기 냉수 환경에 노출시키면 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/1\text{일}$  이상의 속도로 침출되며, 상기 입자 크기들이 광 산란법에 의해 측정된 것인, 소형 입자의 구리 피리티온을 포함하는 조성물.

### 청구항 2

제1항에 기재된 조성물을, 도료의 총 중량을 기준으로 하여, 1 내지 5%의 오염방지(antifouling) 유효량으로 함 유함을 특징으로 하는 도료.

### 청구항 3

제1항에 기재된 조성물을 도료에 혼입시킴을 특징으로 하는, 냉수 환경에서 도료의 오염방지 효능을 향상시키는 방법.

### 청구항 4

액상 분산제에 분산된 구리 피리티온의 소형 고체 입자를 포함하는 비분진(non-dusting) 구리 피리티온 분산액을 포함하는 조성물로서, 상기 고체 입자의 입자 크기가 0.1 내지 10 $\mu\text{m}$ 의 범위이고 중간 입자 크기가 2 $\mu\text{m}$  미만이며, 상기 입자 크기들이 광 산란법에 의해 측정된 것인, 비분진 구리 피리티온 분산액을 포함하는 조성물.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 고체 입자의 입자 크기가 0.25 내지 7 $\mu\text{m}$ 의 범위인, 비분진 구리 피리티온 분산액을 포함하는 조성물.

### 청구항 6

삭제

### 청구항 7

제5항에 있어서, 상기 고체 입자의 중간 입자 크기가 0.5 내지 2 $\mu\text{m}$ 의 범위인, 비분진 구리 피리티온 분산액을 포함하는 조성물.

### 청구항 8

제4항에 있어서, 상기 액상 분산제가 물, 유기 용매 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 비분진 구리 피리티온 분산액을 포함하는 조성물.

### 청구항 9

제4항에 있어서, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 상기 고체 입자가 20 내지 99.95중량%의 양으로 존재하고, 상기 액상 분산제가 0.05 내지 80중량%의 양으로 존재하는, 비분진 구리 피리티온 분산액을 포함하는 조성물.

### 청구항 10

제4항에 있어서, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 상기 고체 입자가 20 내지 70중량%의 양으로 존재하고, 상기 액상 분산제가 30 내지 80중량%의 양으로 존재하는, 비분진 구리 피리티온 분산액을 포함하는 조성물.

### 청구항 11

제4항에 있어서, 계면활성제, 중합체 수지, 결합제 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 분진 억제제를, 분산액의 총 중량을 기준으로 하여, 0.05 내지 30%의 양으로 추가로 함유하는, 비분진 구리 피리티온

분산액을 포함하는 조성물.

## 청구항 12

(a) 구리 피리티온의 대형 고체 입자에 연마(grinding), 밀링, 분쇄(pulverizing), 초음파처리 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 힘(force)을 가함으로써, 목적하는 크기가 0.1 내지 10 $\mu$ m의 범위이고 중간 입자 크기가 2 $\mu$ m 미만인 구리 피리티온의 소형 고체 입자를 제공하는 단계 및

(b) 상기 구리 피리티온 입자를 액상 분산제에 분산시키는 단계를 포함함을 특징으로 하고, 상기 입자 크기들이 광 산란법에 의해 측정된 것인, 액상 분산제에 분산된 구리 피리티온의 소형 고체 입자의 비분진 분산액의 제조 방법.

## 청구항 13

제12항에 있어서, 상기 밀링이 볼 밀링, 제트 밀링, 공기 분류 밀링(ACM: air classifying milling), 네츄쉬(Netzsch) 밀링 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 기술에 의해 수행되는, 액상 분산제에 분산된 구리 피리티온의 소형 고체 입자의 비분진 분산액의 제조방법.

## 청구항 14

(a) 구리 피리티온의 대형 고체 입자를 액상 분산제에 분산시켜 상기 대형 고체 입자가 분산되어 있는 액상 분산액을 제공하는 단계 및

(b) 상기 구리 피리티온의 액상 분산액에 연마, 밀링, 분쇄, 초음파처리 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 힘을 가하여, 상기 분산액 중의 대형 입자의 크기를 목적하는 크기 범위인 0.1 내지 10 $\mu$ m 및 중간 입자 크기 2 $\mu$ m 미만으로 감소시키는 단계를 포함함을 특징으로 하고, 상기 입자 크기들이 광 산란법에 의해 측정된 것인, 액상 분산제에 분산되어 있는 구리 피리티온의 소형 고체 입자의 비분진 분산액의 제조방법.

## 청구항 15

제14항에 있어서, 상기 밀링이 볼 밀링, 제트 밀링, 공기 분류 밀링, 네츄쉬 밀링 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 기술에 의해 수행되는, 액상 분산제에 분산되어 있는 구리 피리티온의 소형 고체 입자의 비분진 분산액의 제조방법.

## 청구항 16

입자 크기가 0.1 내지 10 $\mu$ m의 범위이고 중간 입자 크기가 2 $\mu$ m 미만인 구리 피리티온의 고체 입자를 오염방지 유효량으로 도료에 첨가함을 포함하고, 상기 입자 크기들이 광 산란법에 의해 측정된 것인, 도료의 오염방지 특성을 향상시키는 방법.

## 청구항 17

제16항에 있어서, 상기 구리 피리티온의 고체 입자의 입자 크기가 0.25 내지 7 $\mu$ m의 범위인, 도료의 오염방지 특성을 향상시키는 방법.

## 청구항 18

액상 분산제에 분산된 구리 피리티온의 소형 고체 입자를 포함하는 비분진 구리 피리티온 분산액을 오염방지 유효량으로 도료에 첨가함을 특징으로 하며, 상기 고체 입자의 입자 크기가 0.1 내지 10 $\mu$ m의 범위이고 중간 입자 크기가 2 $\mu$ m 미만이며, 상기 입자 크기들이 광 산란법에 의해 측정된 것인, 도료의 오염방지 특성의 향상방법.

## 청구항 19

입자 크기가 0.1 내지 10 $\mu$ m의 범위이고 중간 입자 크기가 2 $\mu$ m 미만인 구리 피리티온 고체 입자의 오염방지 유효량과 도료 기재를 포함하고, 상기 입자 크기들이 광 산란법에 의해 측정된 것인, 오염방지 도료.

## 청구항 20

입자 크기가 0.25 내지 7 $\mu$ m의 범위인 구리 피리티온의 고체 입자의 오염방지 유효량과 도료 기재를 포함하는, 오염방지 도료.

## 청구항 21

냉수 해양 환경에서 구리 피리티온-함유 도료로부터 구리 피리티온의 침출 속도를 향상시키는 방법으로서, 입자 크기가 0.1 내지 10 $\mu\text{m}$ 의 범위이고 중간 입자 크기가 2 $\mu\text{m}$  미만인 구리 피리티온의 고체 입자를 도료에 혼입시킴으로써, 상기 도료를 냉수 해양 환경에 노출시 10.6℃의 냉수 온도에서 측정된 도료로부터 구리 피리티온의 침출 속도를 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/1\text{일}$  이상으로 제공함을 특징으로 하며, 이때 상기 입자 크기들이 광 산란법에 의해 측정된 것인, 냉수 해양 환경에서 구리 피리티온-함유 도료로부터 구리 피리티온의 침출 속도를 향상시키는 방법.

## 청구항 22

냉수 해양 환경에서 도료로부터 구리 피리티온의 향상된 침출 속도를 제공함을 특징으로 하는 구리 피리티온-함유 오염방지 도료로서, 상기 도료가 도료 기재와 오염방지 유효량의 구리 피리티온의 고체 입자를 포함하고, 상기 고체 입자의 입자 크기가 0.1 내지 10 $\mu\text{m}$ 의 범위이고 중간 입자 크기가 2 $\mu\text{m}$  미만이며, 상기 고체 입자가, 도료를 냉수 해양 환경에 노출시 10.6℃의 냉수 온도에서 측정하면, 도료로부터 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/1\text{일}$  이상의 속도로 침출되고, 상기 입자 크기들이 광 산란법에 의해 측정된 것인, 냉수 해양 환경에서 도료로부터 구리 피리티온의 향상된 침출 속도를 제공함을 특징으로 하는 구리 피리티온-함유 오염방지 도료.

## 명세서

[0001]

### 1. 발명의 분야

[0002]

본 발명은 일반적으로 소형 입자 구리 피리티온 조성물 및 당해 조성물의 제조방법에 관한 것이다. 바람직하게는 당해 조성물은 수성 또는 유기 용매 담체 중의 소형 입자의 분산액으로서 비분진(non-dusting) 형태로 제공된다. 또한, 소형 입자는 분말에 사람의 노출 및 분말의 취급을 방지하거나 최소화하기 위해 장치된 시설에서 사용하기 위한 고체 분말 형태로 제공된다. 소형 입자 구리 피리티온 조성물은 오염방지 도료(antifouling paint)(예: 선박용 도료)에서 오염방지제로서 사용하기에 적합하다. 이러한 소형 입자는 대형 구리 피리티온 입자에 비하여, 액상 매질과의 분산액에서 향상된 저장 안정성 뿐만 아니라 오염방지 도료로부터 향상된 침출 속도를 나타낸다.

[0003]

### 2. 관련 기술에 대한 설명

[0004]

피리티온은 사용되는 살생물제를 포함하여 광범위한 용도(예: 살진균제 및 살균제)에 유용한 익히 공지된 화합물이다. 아연, 주석, 카드뮴 및 지르코늄을 포함하는 피리티온의 중금속염 뿐만 아니라 마그네슘 및 알루미늄 염은 샴푸에 사용하기에 적합한 편평한 소판 형태로 제조되었으며, 이들은 미국 특허 제4,345,080호 및 제4,323,683호에 기재되어 있다.

[0005]

피리티온의 금속염의 소형 입자가 피부 및 모발에 사용하기 위한 것으로 기재되어 있다. 예시적으로, 미국 특허 제4,670,430호에는 입자의 미분 형태의 2-머캅토피리딘-N-옥사이드의 다가 금속염이 기재되어 있으며, 여기서 50% 이상의 입자는 0.2 $\mu\text{m}$  이하의 입자 크기를 갖는다. 미국 특허 제4,670,430호에는, 당해 입자의 미세한 입자가 샴푸 또는 린스 조성물에 혼입되는 경우, 이러한 염의 분산 안정성이 향상되고, 피부 및 모발로의 입자의 흡착성이 향상됨이 기재되어 있다. 모발 처리에서 금속 피리티온의 소형 입자 사용의 다른 예시가 미국 특허 제5,723,112호에 제공되어 있다. 미국 특허 제5,723,112호에는, (a) 표면활성제, (b) 불용성 미립 금속 피리티온의 미세한 입자(여기서, 입자의 90중량% 이상은 5 $\mu\text{m}$  이하의 크기를 갖는다) 및 (c) 소형 입자에 대한 중합체 양이온성 부착 보조제를 포함하는 향미생물성 모발 처리 조성물이 기재되어 있다.

[0006]

피리티온은 또한 다양한 도료에서 향미생물성 첨가제로서 사용되고 있다. 예시적으로, 피리티온 염(예: 아연 또는 나트륨 피리티온) 및 구리 염(예: 산화제1구리 또는 티오시안산제1구리)을 함유하는 다양한 도료는 당해 분야에, 예를 들면, 미국 특허 제5,057,153호에 기재되어 있는 바와 같이 공지되어 있다. 다른 예시로서, 미국 특허 제5,185,033호에는 구리 피리티온 또는 이황화피리티온 및 산화제1구리를 함유하는 도료 또는 도료 기재의 제조방법이 기재되어 있으며, 여기서 도료는 저장 동안에 겔화에 대해 안정성을 나타낸다. 또 다른 예시로서, 미국 특허 제5,246,489호에는 도료 또는 도료 기재 중의 구리 피리티온의 동일 반응계내 생성을 제공하는 방법이 기재되어 있으며, 이는 도료가 형성되는 동안에 또는 도료가 형성된 후에 피리티온의 금속염, 산화제1구리

및 조절된 양의 물을 도료에 혼입시킴을 특징으로 한다.

- [0007] 수많은 용도에서, 구리 피리티온은 다른 형태의 피리티온(예: 아연 피리티온)보다 여러 가지 이점을 제공한다. 예를 들면, 구리 피리티온은 도료 생성물에 첨가되는 경우 아연 피리티온보다 안정하며, 따라서 저장 동안에 겔화를 덜 유발하게 된다.
- [0008] 시판되는 구리 피리티온은 일반적으로 무수 분말로서 판매된다. 일반적으로, 이러한 상업용 무수 분말의 입자 크기는 약 0.8 내지 약 30 $\mu\text{m}$ 의 범위이며 중간 입자 크기는 3 내지 6 $\mu\text{m}$ 이다.
- [0009] 이러한 상업용 분말에 관한 주요 단점은 취급 동안에 분진을 발생시키며, 특히 구리 피리티온 분말은 래트에서 급성 흡입 독성을 시험하는 경우, 아연 피리티온 분말보다 독성인 것으로 나타나므로, 특수한 취급 장치를 필요로 한다는 것이다. 구리 피리티온 무수 분말과 연관된 이러한 분진 문제는 PCT 공보 제WO 00/54589호에서 다루고 있다. 당해 공보에는 액상 분산 매질 중의 고체 구리 피리티온의 분산액을 사용하여 분진 문제를 해결하는 것이 기재되어 있다.
- [0010] 본 발명자들은 이제, 사용시에 PCT 공보 WO 00/54589의 분산액이 분진 문제를 방지하지만, 이는 다른 문제를 갖는다는 것을 관찰했다. 특히, 당해 분산액을 사용하여 제조한 도료는 저온 환경에서 도료 밖으로 구리 피리티온의 감소된 침출 속도를 제공하는 경향이 있다. 이러한 감소된 침출은, 충분하지 않은 오염방지제가 도료로부터 침출되어 도료 표면에서 선박 오염을 방지할 가능성을 증가시킨다. 본 발명은 이러한 감소된 침출 속도 문제에 대한 한가지 해결책을 제공하여 구리 피리티온-함유 오염방지 도료에 대해 목적하는 저온 오염방지 효능을 보장한다.

[0011] 발명의 요약

- [0012] 한 측면에서, 본 발명은 입자 크기가 약 0.1 내지 약 10 $\mu\text{m}$ 의 범위이고 중간 입자 크기가 3 $\mu\text{m}$  미만인 구리 피리티온의 소형 입자를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 이러한 소형 입자는 대형 구리 피리티온 입자에 비해, 약 5 내지 약 15 $^{\circ}\text{C}$ 의 냉수 환경에 노출되는 선박용 도료에서 향상된 항미생물 성능을 나타낸다. 다른 측면에서, 본 발명은 구리 피리티온의 소형 입자를 함유하는 도료에 관한 것이다. 다른 측면에서, 본 발명은 피리티온의 소형 입자를 도료에 혼입시킴을 특징으로 하는, 냉수 환경에서 도료의 오염방지 효능을 향상시키는 방법에 관한 것이다.
- [0013] 다른 측면에서, 본 발명은 액상 분산제에 분산된 구리 피리티온의 소형 고체 입자를 포함하는 비분진 구리 피리티온 분산액을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 바람직하게는, 고체 입자의 입자 크기는 약 0.1 내지 약 10 $\mu\text{m}$ 의 범위이고 중간 입자 크기는 3 $\mu\text{m}$  미만이다. 임의로, 분산액은 표면활성제, 중합체 수지, 결합제 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 분진-억제제를 추가로 함유한다.
- [0014] 다른 측면에서, 본 발명은
- [0015] 구리 피리티온의 대형 고체 입자에 연마(grinding), 밀링, 분쇄(pulverizing), 초음파처리 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 힘(force)을 가함으로써 목적하는 크기가 약 0.1 내지 약 10 $\mu\text{m}$ 의 범위이고 중간 입자 크기가 3 $\mu\text{m}$  미만인 구리 피리티온의 소형 고체 입자를 제공하는 단계(a) 및
- [0016] 구리 피리티온 입자를 액상 분산제에 분산시키는 단계(b)를 포함함을 특징으로 하는, 액상 분산제에 분산된 구리 피리티온의 소형 고체 입자의 비분진 분산액의 제조방법에 관한 것이다.
- [0017] 또 다른 측면에서, 본 발명은
- [0018] 구리 피리티온의 대형 고체 입자를 액상 분산제에 분산시켜, 대형 고체 입자가 분산된 액상 분산액을 제공하는 단계(a)와
- [0019] 구리 피리티온의 상기 액상 분산액에 연마, 밀링, 분쇄, 초음파처리 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 힘을 가하여 상기 분산액 중의 상기 대형 입자 크기를 목적하는 크기 범위 약 0.1 내지 약 10 $\mu\text{m}$ 와 중간 입자 크기 3 $\mu\text{m}$  미만으로 감소시키는 단계(b)를 포함함을 특징으로 하는, 액상 분산제에 분산된 구리 피리티온의 소형 고체 입자의 비분진 분산액의 제조방법에 관한 것이다.
- [0020] 또 다른 측면에서, 본 발명은 입자 크기가 약 0.1 내지 약 10 $\mu\text{m}$ 의 범위이고 중간 입자 크기가 3.0 $\mu\text{m}$  미만인 구리 피리티온의 고체 입자를 오염방지 유효량으로 도료에 첨가함을 특징으로 하는, 도료의 오염방지 특성을 향상시키는 방법에 관한 것이다.

- [0021] 또 다른 측면에서, 본 발명은 액상 분산제에 분산된 구리 피리티온의 소형 고체 입자를 포함하는, 비분진 구리 피리티온 분산액을 오염방지 유효량으로 도료에 첨가함을 특징으로 하는, 도료의 오염방지 특성을 향상시키는 방법에 관한 것이며, 상기 고체 입자의 입자 크기는 약 0.1 내지 약 10 $\mu\text{m}$ 의 범위이고 중간 입자 크기는 3.0 $\mu\text{m}$  미만이다.
- [0022] 또 다른 측면에서, 본 발명은 입자 크기가 약 0.1 내지 약 10 $\mu\text{m}$ 의 범위이고 중간 입자 크기가 3.0 $\mu\text{m}$  미만인 오염방지 유효량의 구리 피리티온의 고체 입자 및 도료 기재를 포함하는 오염방지 도료에 관한 것이다.
- [0023] 또 다른 측면에서, 본 발명은 입자 크기가 약 0.25 내지 약 7 $\mu\text{m}$ 의 범위이고 중간 입자 크기가 2 $\mu\text{m}$  미만인 오염방지 유효량의 구리 피리티온의 고체 입자 및 도료 기재를 포함하는 오염방지 도료에 관한 것이다.
- [0024] 또 다른 측면에서, 본 발명은 냉수 해양 환경에서 구리 피리티온-함유 도료로부터 구리 피리티온의 침출 속도를 향상시키는 방법에 관한 것이며, 상기 방법은 입자 크기가 약 0.1 내지 약 10 $\mu\text{m}$ 의 범위이고 중간 입자 크기가 3 $\mu\text{m}$  미만인 구리 피리티온의 고체 입자를 도료에 혼입시켜, 10.6 $^{\circ}\text{C}$ 의 냉수 온도에서 측정하는 경우, 도료를 냉수 해양 환경에 노출시키면 도료로부터 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/1\text{일}$  이상의 구리 피리티온의 침출 속도를 제공한다.
- [0025] 또 다른 측면에서, 본 발명은 구리 피리티온-함유 오염방지 도료로서,
- [0026] 냉수 해양 환경에서 도료로부터 구리 피리티온의 향상된 침출 속도를 제공하는 데 관한 것이며, 도료가 도료 기재 및 오염방지 유효량의, 구리 피리티온의 고체 입자를 포함하고, 고체 입자 크기가 약 0.1 내지 약 10 $\mu\text{m}$ 의 범위이고, 중간 입자 크기가 3 $\mu\text{m}$  미만이고, 고체 입자가, 10.6 $^{\circ}\text{C}$ 의 냉수 온도에서 측정하는 경우, 도료를 냉수 해양 환경에 노출시키면 도료로부터 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$  이상의 속도로 침출된다.
- [0027] 본 발명의 이들 및 다른 측면은 본 발명의 다음 상세한 설명을 읽으면 명백해질 것이다.

#### [0028] 도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 시간 경과에 따라 본 발명의 도료(도료 4)에 대해, 도료로부터의 구리 피리티온의 침출 속도에 대한 입자 크기 및 온도의 영향을 비교 도료(도료 2 및 3)와 비교하여 도시한 그래프이다.

#### [0030] 발명의 상세한 설명

- [0031] 이제, 놀랍게도, 본 발명자들에 의해, 구리 피리티온의 소형 입자가 현저하게 냉수 환경에서, 이러한 소형 입자를 함유하는 오염방지 도료로부터 향상된 침출 속도를 나타내는 것으로 밝혀졌다. 이렇게 향상된 침출 속도는, 대형 구리 피리티온 입자를 함유하는 도료에 비하여, 해당 환경에서의 도료의 오염방지 효능을 향상시킨다.
- [0032] 본원에서 사용된 "냉수 환경"라는 용어는 약 5 내지 약 15 $^{\circ}\text{C}$ 의 수온을 나타낸다. 본원에서 사용된 "소형 크기" 및 "소형 고체"라는 용어는, 구리 피리티온 입자에 대한 참조에서 사용되는 바와 같이, 입자 크기가 약 0.1 내지 약 10 $\mu\text{m}$ 의 범위이고 중간 입자 크기가 3.0 $\mu\text{m}$  미만인 것을 나타낸다. 바람직하게는 입자 크기는 약 0.25 내지 약 7 $\mu\text{m}$ 의 범위이고 중간 입자 크기는 2 $\mu\text{m}$  미만이다. 유리하게는, 소형 입자의 중간 입자 크기는 0.5 내지 3.0 $\mu\text{m}$ 의 범위, 더욱 유리하게는 0.5 내지 2 $\mu\text{m}$ 의 범위이다.
- [0033] 본 발명은 또한, 액상 분산제에 분산된 피리티온의 소형 입자를, 임의로 하나 이상의 분진 억제제의 존재하에 포함하는 비분진 조성물을 제공한다. 이러한 고체/액체 분산액은 취급이 용이하고, 공수 수준의 구리 피리티온의 흡입 노출 위험을 감소시키거나 제거한다. 또한, 구리 피리티온의 소형 입자는 분산액에서 및 도료에서, 저장 동안 및 사용 전에 물리적으로 안정하다. 이는 구리 피리티온 겔 또는 고점성 요변성 침전의 형성 가능성을 최소화하고, 따라서 구리 피리티온의 대형 입자를 함유하는 분산액 및 도료에 비하여, 분산액 및 도료에 대해 향상된 저장 수명을 제공한다.
- [0034] 본원에서 사용된 "분산액"이란 용어는 저점성 고체/액체 혼합물 및 고점성 고체/액체 조성물(예: 페이스트)을 둘 다 포함하려는 것이다. 일반적으로, 분산액은 실온에서 약 1,000 내지 약 100,000cps, 바람직하게는 실온에서 약 5,000 내지 70,000cps 범위의 점도를 갖고, 여기서 "cps"는 Centipoise를 나타낸다. 유리하게는, 분산액은 물, 유기 용매 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 액상 분산제 약 0.05 내지 약 80중량%(바람직하게는 약 30 내지 약 80중량%)에 분산된 고체 구리 피리티온 입자의 소형 입자를 약 20 내지 약 99.95중량%(바람직하게는 약 20 내지 약 70중량%) 포함한다. 임의로, 분산액은 표면활성제, 중합체 수지, 결합제 및



이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 분진 억제제 약 0.05 내지 약 30%를 추가로 함유한다. 이러한 중량%는 모두 분산액의 총 중량을 기준으로 한다.

- [0035] 본원에서 사용된 "비분진" 및 "분진-유리"라는 용어는 공수 구리 피리티온 입자가 실질적으로 유리된, 유리하게는 99중량% 이상 유리된 조성물을 언급한다. "분진 억제제"라는 용어는 화합물을 함유하지 않는 조성물과 비교하여, 공수 구리 피리티온 입자 형태로 분진 형성의 방지 또는 억제를 보조하는 화합물을 언급한다. "공수 입자(airborne particle)"는 문헌에서 발견되는 "공수 미립 물질에 대한 선별 표준(Sampling Criteria for Airborne Particulate Matter)"이라는 제목의 논문에서 상세히 설명되어 있다[참조: "1999 Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices" published by the American Conference of Governmental Industrial Hygienists]. 당해 문헌에는, 고체 입자 또는 소적의 현탁액으로서 흡입된 공기에 존재하는 화학 물질에 대해, 공수 입자와 연관된 잠재적 위험은 관련 입자 크기 뿐만 아니라 입자의 매스 농도의 함수임을 나타낸다.
- [0036] 상기한 바와 같이, 본 발명은 물, 유기 용매 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 액상 분산제에 분산된 구리 피리티온의 소형 고체 입자의 비분진 구리 피리티온 분산액을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 임의로, 분산액은 표면활성제, 중합체 수지, 결합제 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 분진 억제 화합물을 추가로 함유한다. 이들 성분은 각각 본원에서 더욱 상세하게 기재되어 있다.
- [0037] 구리 피리티온은 무수 분말 형태로 시판된다[제조원: 미국 코네티컷주 노워크에 소재하는 아치 케미칼스 인코포레이티드(Arch Chemicals, Inc.)]. 이러한 형태의 구리 피리티온은 본 발명의 방법에서 출발 물질로서 사용할 수 있다.
- [0038] 또는, 구리 피리티온은 미국 특허 제5,650,095호, 제5,540,860호 및 제5,238,490호에 기재되어 있는 바와 같이, 당해 분야에 공지된 통상적인 방법에 의해 제조할 수 있다. 간단하게, 구리 피리티온은 구리 염 및/또는 산화구리와 피리티온 염을 수성 또는 유기 담체 매질에서 반응시켜 제조할 수 있다. 적합한 피리티온 염은 유기 또는 수성 담체에 가용성인 것이며, 예를 들면, 피리티온의 나트륨, 칼슘, 칼륨 및 마그네슘 염, 피리티온 산 또는 비금속 염, 예를 들면, 에탄올아민 염, 키토산 염, 및 피리티온의 디설파이드 염("OMADINE MDS"로서 시판됨. 제조원: 아치 케미칼스 인코포레이티드)이다. 피리티온 염은 바람직하게는, 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여, 약 1 내지 약 40중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 25중량%, 가장 바람직하게는 약 15 내지 25중량%의 양으로 사용하여 목적하는 구리 피리티온을 제조한다.
- [0039] 구리 피리티온을 제조하는 데에 사용되는 구리 염은 적합하게는, 반응물에 사용된 담체에 가용성인 구리를 함유하는 염이다. 예를 들면, 물이 담체인 경우, 유용한 구리 염은 염화구리 이수화물, 황산구리, 탄산구리, 질산구리, 아세트산구리 뿐만 아니라 이들의 배합물을 포함한다. 상기 구리 염은 개별적으로 또는 배합되어, 또는 산화구리와 배합되어 사용할 수 있다.
- [0040] 구리 피리티온의 제조에 사용되는 구리 염, 산화구리 및/또는 구리 염/산화구리 배합물은 바람직하게는, 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여, 약 1 내지 약 50중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 30중량%, 가장 바람직하게는 약 15 내지 20중량%의 양으로 사용된다.
- [0041] 구리 피리티온을 제조하기 위해 반응 혼합물에 유용한 담체는 물, 유기 용매 및 이들의 배합물을 포함한다. 유용한 유기 용매는 알콜(예: 메탄올 및 에탄올), 아민(예: 디에탄올아민), 에테르, 에스테르 등을 포함한다.
- [0042] 비분진 소형 입자 크기 구리 피리티온 조성물은 위에 기재되어 있는 바와 같이 제조된 구리 피리티온과 수성 또는 유기 분산제를 배합하고, 임의로 분진 억제제를 혼합시켜 제조한다. 구리 피리티온 성분의 입자 크기의 감소는 구리 피리티온 분산액을 제조하기 전, 제조와 동시에 또는 제조한 후에 일어날 수 있다. 예시적으로, 소형 입자 크기 구리 피리티온은 구리 피리티온을 제조하는 침전 동안에, 무수 분말을 목적하는 크기로 밀링하여 분산액을 제조하기 전, 또는 분쇄력을 발생시키는 장치(예: 밀)를 사용하는 분산액의 제조 동안에 제조하여 구리 피리티온 입자 크기를 감소시킬 수 있다. 다른 대안으로서, 구리 피리티온 입자의 입자 크기는 분산액을 입자 크기 감소 밀로 통과시킴과 같이, 분산액을 분쇄력에 적용함으로써 분산 단계를 수행한 후에 감소시킬 수 있다. 적합한 입자 크기 감소 밀은 제트, 공기 분류(ACM: air classifying), 네츄쉬(Netzsch), 볼 또는 이러한 밀의 병용을 포함한다. 다른 대안으로서, 초음파에 의해(예: 초음파처리 장치) 분쇄력을 생성하는 장치를 사용하여 분쇄력을 제공할 수 있다.
- [0043] 초음파처리를 사용하는 경우, 사용된 음파 에너지는 바람직하게는 약 20 내지 약 250,000Hz(250kHz), 더욱 바람직하게는 약 5 내지 약 105kHz, 가장 바람직하게는 약 16 내지 약 20 kHz의 주파수를 갖는다. 주파수의 병용이



또한, 특정한 초음파처리 장치의 배향에 따라 사용될 수 있다. 반응 혼합물에 적용된 음파 에너지로부터 초래되는 에너지 수준 출력은 바람직하게는 약 20 내지 약 5000Watt, 더욱 바람직하게는 약 100 내지 약 1000Watt, 가장 바람직하게는 약 400 내지 약 600Watt 범위이다. 본 발명의 방법에 사용하기에 적합한, 적당한 초음파처리 장치의 예는 Nearfield NAP 모델 3606 음향 처리기[미국 코네티컷주 우드베리 소재의 어드밴스트 소닉 프로세싱 시스템즈(Advanced Sonic Processing Systems)에서 시판됨]이지만, 어떠한 초음파분해 장치도 본 발명의 방법에 사용할 수 있다.

[0044] 구리 피리티온은 바람직하게는 분산액에 약 20 내지 95중량%, 더욱 바람직하게는 약 30 내지 70중량%, 더욱더 바람직하게는 약 30 내지 50중량%, 가장 바람직하게는 약 35 내지 약 60중량%의 양으로 사용된다. 모든 중량%는 분산액의 총 중량을 기준으로 한다. 구리 피리티온의 특히 유용한 양은 약 45중량%이다.

[0045] 본 발명 조성물의 임의의 분진 억제 성분은 바람직하게는 하나 이상의 표면활성제, 하나 이상의 중합체 수지, 하나 이상의 결합제 또는 이들의 배합물이다. 사용되는 경우, 이 성분은 본 발명 조성물의 약 0.05 내지 약 30 중량%를 구성한다. 사용되는 경우, 분진 억제제는, 분산액의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 0.05 내지 약 10중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 약 5중량%, 가장 바람직하게는 약 0.5 내지 약 2중량%의 총량으로 사용된다.

[0046] 본 발명의 분산액에서 분진 억제 성분으로서 사용하기에 적합한 수지는 아크릴 수지, 비닐 수지, 알키드 수지, 에폭시 수지, 폴리우레탄 수지, 천연 수지, 로진, 폴리에스테르 수지, 플라스틱졸 및 이들의 배합물을 포함한다. 비닐 수지가 본 발명의 조성물에 특히 유용하다.

[0047] 본 발명의 분산액에 분진 억제 성분으로서 사용하기에 적합한 플라스틱졸은 본원에서 참조로 이의 전체가 인용된 미국 특허 제5,319,000호에 기재되어 있는 바와 같이, 수지 및 담체(예: 가소제)를 포함하며, 이는 가소제 및 수지-상용성 첨가제를 함유하는 시판 플라스틱졸을 포함한다. 플라스틱졸의 수지 성분의 바람직한 양은, 플라스틱졸의 총 중량을 기준으로 하여, 일반적으로 약 0.2 내지 약 30중량%의 범위이다.

[0048] 본 발명의 분산액에 분진 억제 성분으로서 사용하기에 적합한 결합제는 결합기술 분야에 공지된 저용융 중합체 또는 왁스를 포함한다. 예시적 결합제는 로진, 예를 들면, 상품명 "타콜린(TACOLYN)" 또는 "피코텍스(PICOTEX)"(비닐 톨루엔 및 알파-메틸스티렌의 공중합으로부터 제조된 탄화수소 수지 단량체)로 판매되는 로진, 아크릴레이트(예: 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 등), 크산테이트 또는 구아 검, 폴리비닐 알콜, 에틸 아세테이트 및 이들의 배합물을 포함한다. 결합제 성분의 유용한 양은, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 20중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.5 내지 약 10중량%, 가장 바람직하게는 약 0.5 내지 약 5중량% 범위이다.

[0049] 위에 지시된 바와 같이, 본 발명 조성물의 임의의 분진 억제제 성분은 개별적으로(예: 분진 억제 성분으로서 표면활성제만 또는 중합체 수지만) 사용할 수 있다. 또는, 하나 이상의 상기 분진 억제제의 배합물은 분진 억제 성분으로서 사용할 수 있다. 또한, 하나 이상의 상기 분진 억제제(예: 표면활성제)를 하나 이상의 다른 분진 억제제(예: 중합체 수지)와 함께 사용하여 본 발명의 분진 억제 성분을 제조할 수 있다.

[0050] 위에 지시된 바와 같이, 본 발명의 분산액에서 구리 피리티온은 소형 입자 분말의 형태(예: 분산액), 또는 대신에 소형 입자로 구성된 대형 비흡입성 과립(예: 4 $\mu$ m 이상의 과립)의 형태를 취할 수 있다. 일반적으로, 시판되는 구리 피리티온 분말에 대한 입자 크기는 약 0.80 내지 약 30 $\mu$ m의 범위이고 중간 입자 크기는 3 내지 6 $\mu$ m이다.

[0051] 본 발명의 특히 유리한 분산액에서, 분진 억제제는 바람직하게는 하나 이상의 표면활성제 및/또는 하나 이상의 중합체 수지 및/또는 하나 이상의 결합제이며, 비분진 소형 입자 구리 피리티온 분산액은 일반적으로 다음과 같이 제조된다:

[0052] 선택된 중합체 수지 및/또는 표면활성제는 먼저 혼합 용기에 도입하고, 도료 및 도장 분야에 익히 공지된 고속 분산기형 믹서를 사용하는 저속 혼합(일반적으로 약 500 내지 800rpm)으로 선택된 용매에 용해시킨다. 이어서 구리 피리티온 분말을 첨가하고, 혼합 속도는 1,000 내지 3,000rpm으로 증가시킨다. 균질한 분산액 또는 페이스트가 생성될 때까지 일반적으로 약 1 내지 약 30분 동안 계속해서 혼합한다. 다음에, 이 분산액을 연마 밀(예: 네츠쉬 제타 밀(Netzsch Zeta Mill))에 도입시키고, 목적하는 소형 입자 크기가 수득될 때까지 10분 내지 8시간 동안 혼합한다.

[0053] 소형 입자 구리 피리티온 분산액을 제조하는 다른 방법은 분말을 건조시키고 목적하는 소형 입자를 일차 수득할 수 있는 제트 밀 또는 공기 분류 밀을 사용하여 소형 입자 크기로 일차 분말을 밀링하는 것이다. 다음에, 이러

한 소형 입자 분말을 선택된 중합체 수지 및/또는 표면활성제에 혼합 용기에서 선택된 용매와 함께 첨가하고, 도료 및 도장 분야에 익히 공지된 고속 분산기형 믹서를 사용하여 혼합한다. 혼합 속도는 1,000 내지 5,000rpm 이다. 균질한 분산액 또는 페이스트가 생성될 때까지 일반적으로 약 5 내지 약 50분 동안 계속해서 혼합한다.

[0054] 구리 피리티온 습윤 여과 케이크를 사용하여 유기 용매계 분산액을 제조하는 경우, 잔류수를 최종 조성물로부터 제거해야 한다. 한 가지 양태에서, 상기 혼합 단계는 유기 용매로부터 물을 제거하기 위해 사용되는 딘-스타크(Dean-Stark) 트랩 연결부 또는 다른 장치로 밀폐된 플라스크 또는 반응기에서 수행한다. 물이 분산액으로부터 더이상 제거되지 않을 때까지 혼합물을 약 95 내지 105℃ 이상으로 가열할 수 있다. 그렇지 않으면, 혼합을, 진공하에 낮은 필요한 가열 온도를 사용하여 또는 가열 온도를 필요로 하지 않고 수행할 수 있다. 다음에, 이 분산액을 필요한 경우, 네츄럴 제타 밀과 같은 연마 밀에 도입하여 입자 크기를 감소시키고, 목적하는 소형 입자 크기가 수득될 때까지 15분 내지 5시간 동안 혼합한다.

[0055] 본 발명의 비분진 소형 입자 구리 피리티온 조성물은 분산액으로 제조할 수 있으며, 이는 고점성 페이스트 형태를 취한다. 분산체로서 물과 함께 제조하는 경우, 본 발명의 조성물은 실온에서 일반적으로 약 1,000 내지 약 75,000cps 범위의 점도를 갖는다. 유기 용매를 사용하여 제조된 본 발명의 비분진 소형 입자 구리 피리티온 조성물은 실온에서 일반적으로 약 5,000 내지 약 100,000cps(바람직하게는 5,000 내지 약 70,000cps) 범위의 점도를 갖는다.

[0056] 본 발명의 비분진 소형 입자 구리 피리티온 조성물은 선행 기술의 구리 피리티온 조성물보다 중요한 이점을 제공한다. 본 발명의 비분진 소형 입자 구리 피리티온 조성물은 도료(paint), 피복물(coating), 또는 개인 보호 조성물(예: 비누, 샴푸, 약제 등)을 사용하여 용이하게 가공 및 혼합된다. 본 발명의 분진 억제 특성은 국소 환경에서 공수 구리 피리티온 분진의 존재를 상당히 감소시킨다. 결과로서, 본 발명의 비분진 소형 입자 구리 피리티온 조성물은 독성의 공수 구리 피리티온 분말을 흡입하는 두려움 없이, 위험을 감소시키면서, 용이하게 취급할 수 있다. 또한, 소형 입자 구리 피리티온 분산액을 환류시키고 용매가 증발되는 경우, 분산액 중의 분진 억제 성분은 구리 피리티온 위에 필름을 형성하고, 이는 분진을 최소화한다는 것이 밝혀졌다. 또한, 구리 피리티온의 소형 입자는, 고점성 요변성 침전 없이 분산액에 더 잘 현탁된 채로 유지되는 것으로 여겨지고, 따라서 본 발명 조성물의 저장 수명을 증가시킨다.

[0057] 선박용 도료에 이를 첨가하는 경우, 본 발명은 선행 기술의 구리 피리티온 조성물보다 상당한 이점을 제공한다. 본 발명의 비분진 소형 입자 구리 피리티온 조성물을 도료에 첨가하는 경우, 이 도료로부터 생성된 수득된 필름 도막은 도막의 표면에서 다량의 구리 피리티온을 침출시킨다. 이는 구리 피리티온이 0.50ppm 미만의 수용성을 가지므로, 유리하다. 특정한 선박 오염방지 도막에서 구리 피리티온이 충분히 높은 농도로 침출되지 않는 경우, 선박 오염 유기체가 막의 표면에 침전된다.

[0058] 살생물제의 침출 속도를 측정하는 데에 사용되는 ASTM 실험실 방법으로부터의 데이터는 구리 피리티온 침출 속도가 온도에 의존함을 나타낸다. 물의 온도가 높을수록 침출 속도는 높아진다. 이러한 침출 속도 시험을 저자가 아주 놀랍게도 수행하는 경우, 구리 피리티온 침출 속도는 도료에 첨가된 구리 피리티온의 입자 크기에도 의존하였다. 구리 피리티온의 입자 크기가 작을수록, 모든 시험 온도에서 막으로부터의 구리 피리티온의 침출 속도는 높아진다.

## 실시예

[0059] 본 발명은 다음 실시예에 의해 추가로 기술되지만, 이러한 실시예로 제한하려는 것은 아니다. 달리 명백히 언급하지 않는 한, 모든 부 및 비율은 중량에 의한 것이며, 모든 온도는 섭씨 온도이다. 달리 명백히 언급하지 않는 한, 모든 중량%는 각 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

[0060] 비교 실시예 A

[0061] 크실렌 중의 구리 피리티온(CuPT) 분산액의 제조

[0062] 본 발명의 분산액과 비교로서, 13g의 "라로플렉스(LAROFLEX) MP25" 중합체 수지[비닐 클로라이드-이소부틸 비닐 에테르 공중합체. 제조원: 미국 노스 캐롤리나주 샬럿에 소재하는 바스프 코퍼레이션(BASF Corporation)]를 크실렌 832g에 용해시킨다. 중합체를 용해시킨 후, 862g의 구리 피리티온[제조원: 아일랜드에 소재하는 아치

케미칼스 에이씨비브이 스위즈(Arch Chemicals ACBV Swords)](49중량%)를 서서히 지속적으로 혼합하면서 고속 분산기를 사용하여 1000 내지 2000rpm의 속도로 첨가한다. 혼합물을 저속(1000rpm) 및 저전단으로 0.5시간 동안 교반시켜, 균질한 혼합물이 수득될 때까지 적당히 혼합한다. 이 분산액의 제조에 사용되는 구리 피리티온 분말을, 분산액에 첨가하기 전 및 첨가한 후에, 호리바(Horiba) 레이저 광 산란 입자 크기 분석기에서 분석하여 아래의 데이터를 수득한다.

### 표 1

시판되는 구리 피리티온을 사용한 중간 입자 크기

구리 피리티온 (아치 케미칼스)	중간 입자 크기( $\mu\text{m}$ )	평균 입자 크기( $\mu\text{m}$ )
혼합 전	3.40	3.09
혼합 후	3.36	3.05

상기 표에서 데이터로부터 관찰되는 바와 같이, 분산액에서 구리 피리티온 분말의 저전단 혼합은 구리 피리티온의 입자 크기를 변화시키지 않는다.

### 실시예 1

크실렌 중의 소형 입자 크기 구리 피리티온 분산액의 제조

300g의 샘플을 실시예 1의 분산액으로부터 취하고, 크실렌 용매를 첨가함으로써 샘플을 42.8% 구리 피리티온의 농도로 희석시킨다. 다음에, 희석된 샘플을 미니 제타 네츠쉬 밀로 150분 동안 2000rpm으로 통과시킨다. 수득된 구리 피리티온 분산액을 호리바 레이저 광 산란 입자 크기 분석기에서 분석하여 아래의 데이터를 수득한다.

### 표 2

크실렌 중의 구리 피리티온 분산액을 네츠쉬 밀링하기 전 및 밀링한 후의 중간 입자 크기

구리 피리티온 분산액 (아치 케미칼스)	중간 입자 크기( $\mu\text{m}$ )	평균 입자 크기( $\mu\text{m}$ )
네츠쉬 밀링 전	3.36	3.05
네츠쉬 밀링 후	0.98	1.06

네츠쉬 밀링된 분산액은 실시예 1에서 제조된 분산액보다 우수한 저장 수명 안정성을 나타낸다.

### 실시예 2

A부 - 물 중의 소형 입자 구리 피리티온 분산액의 제조

3g의 "DARVAN" 분산제[공중합체(나프탈렌 설펜산/포름알데히드)의 나트륨 염. 제조원: 알.티. 반더빌트 캄파니 인코포레이티드(R.T. Vanderbilt Company, Inc.)]를 물 75g에 분산시킨다. Darvan을 용해시킨 후, 77g의 구리 피리티온 분말을 고속 분산기를 사용하여 서서히 계속 혼합하면서 첨가한다(1000 내지 2500rpm). 저속으로 (rpm) 저전단으로 계속해서 교반하여, 균질한 혼합물이 수득될 때까지 적당히 혼합한다. 다음에, 분산액을(총 155g) 미니 제타 네츠쉬 밀로 90분 동안 2000rpm으로 밀링한다. 수득된 구리 피리티온 분산액을 호리바 레이저 광 산란 입자 크기 분석기에서 분석하여 아래의 데이터를 수득한다.

### 표 3

물 중의 구리 피리티온 분산액을 네츠쉬 밀링하기 전 및 밀링한 후의 중간 입자 크기

구리 피리티온 분산액 (아치 케미칼스)	중간 입자 크기( $\mu\text{m}$ )	평균 입자 크기( $\mu\text{m}$ )
네츠쉬 밀링 전	3.80	3.93
네츠쉬 밀링 후	1.84	2.11

[0074] B부 - 선박 오염방지("AF") 도료에서 소형 입자 구리 피리티온 분산액의 평가

[0075] 아래 성분을 함유하는 네 가지 선박 AF 도료를 제조한다.

**표 4**

[0076] 물 중의 구리 피리티온 분산액을 네즈쉬 밀링하기 전 및 밀링한 후의 중간 입자 크기

도료 번호	산화구리(중량%)	구리 피리티온(중량%)	아크릴성 중합체(중량%)
1	40	0	15
2	40	3.0	15
3	40	3.0	15
4	40	3.0	15

[0077] 상기 네 가지 도료는 고속 분산기 상에서 저전단 혼합을 사용하여 2000rpm으로 30분 동안 제조한다.

[0078] 각각의 도료에서 구리 피리티온의 입자 크기는 아래 표에 기재한다.

도료 번호	사용된 구리 피리티온	중간 입자 크기( $\mu\text{m}$ )	평균 입자 크기( $\mu\text{m}$ )
1	없음	-	-
2	분말	3.40	3.09
3	실시에 A 분산액	3.36	3.05
4	실시에 1 분산액	0.98	1.06

[0080] 상기 네 가지 도료를 원통형 기재에 적용하고, 건조시킨 후, 도장된 기재를 합성 해수를 함유하는 탱크에 둔다. 샘플은 구리 방출 속도에 사용되는 변형된 ASTM 침출 속도 방법에 따라 시험한다. 합성 해수 중의 구리 피리티온 농도는 아치 케미칼스 인코포레이티드에서의 분석 구획에서 승인된 고압 액체 크로마토그래피(HPLC) 방법을 사용하여 측정한다.

[0081] 상기 침출 속도 비교 시험으로부터의 결과는 본 발명의 소형 입자 구리 피리티온이 상이한 온도에서 상당히 높은 침출 속도 가능성을 가짐을 입증한다. 도 1에 나타난 그래프는 상이한 수온에서 세 가지 구리 피리티온 도료의 침출 속도 데이터를 비교하는 커브 세트를 도시한다. 본 발명의 범위내에 소형 입자 크기를 갖는 구리 피리티온을 함유하는 도료, 즉 실시에 1의 분산액을 함유하는 도료 4는, 비교 실시에 A의 분산액을 함유하는 도료 3에 비하여, 높은 침출 속도를 나타냄이 관찰된다.

[0082] 도 1에 나타난 결과는 선박용 도료로부터 구리 피리티온의 침출 속도가 선박용 도료가 노출되는 수온에 따라 변함을 입증한다. 수온이 감소하는 경우, 침출 속도는 상당히 감소한다. 이는, 수온이 낮은 경우, 충분하지 않은 구리 피리티온이 도막으로부터 침출되어 선박 오염을 방지하기 때문에 문제가 된다.

[0083] 도 1에서, 커브(10) 및 커브(20)은 각각 23.5℃ 및 10.6℃의 온도에서 도료 2에 관한 것이다. 커브(30) 및 커브(40)은 각각 10.6℃ 및 23.5℃의 온도에서 도료 3에 관한 것이다. 커브(50) 및 커브(60)은 각각 23.5℃ 및 10.6℃의 온도에서 도료 4에 관한 것이다.

[0084] 도 1에 나타난 결과는 또한, 선박용 도료로부터의 구리 피리티온의 침출 속도 또한 도료에 첨가된 구리 피리티온의 입자 크기에 의존함을 입증한다. 유리하게는, 도료 4에 함유된 구리 피리티온의 소형 입자는, 도료 3에 함유된 대형 입자에 의해 제공된 것에 비하여, 특히 10.6℃의 낮은 수온에서 상당히 높은 침출 속도를 제공한다. 실시에 1(도료 4)로부터 구리 피리티온의 높은 침출 속도는, 비교 실시에 A(도료 3)로부터의 것에 비하여, 실시에 1 분산액이, 비교 실시에 A의 분산액에 의해 제공된 오염방지 효능에 비하여, 도료에 향상된 오염방지 효능을 제공함을 지시한다.

[0085] 실시에 3

[0086] 제안된 냉수 노출

- [0087] 실시예 2의 B부에서 제조된 네 가지 선박 AF 도료를 다음 프로토콜을 사용하여 오염방지 효능에 대해 시험한다.
- [0088] 네 가지 도료 각각의 샘플을 6in ×16in의 치수를 갖는 유리섬유 패널에 도장한다. 4개의 도장된 패널을 메인 (포틀랜드)의 연안에서 해수에 5개월 동안 담그어 냉수 환경에서 도료의 오염방지 효능을 비교하기 위한 기준을 제공한다. 해수 온도는 시험 기간 동안에 6 내지 17℃로 변하며, 평균 수온은 11℃이다.
- [0089] 시험 기간 후에, 4개의 도장된 패널을 해수로부터 제거하여 따개비 및 미생물 성장에 대해 육안 검사한다. 당해 검사의 결과는 다음의 비교 표를 제공한다.

[0090] 5개월 노출 데이터

[0091]

도료 번호	산화구리(중량%)	구리 피리티온(중량%)	패널상의 전체 오염(중량%)
1	40	0	85
2	40	3.0	75
3	40	3.0	75
4	40	3.0	5

[0092] 비교의 결과는 실시예 1(도료 4)로부터 구리 피리티온의 향상된 오염방지 효능을, 비교 실시예 A(도료 3)으로부터의 것과 비교하여 확인시킨다.

[0093] 본 발명은 이의 양태와 함께 기재되었지만, 많은 대안, 변형 및 변화가 당해 분야의 숙련가에게 상기 기술에 비추어 명백함은 확실하다. 따라서, 첨부된 청구의 범위의 정신 및 넓은 범위에 해당하는 바와 같은 대안, 변형 및 변화를 모두 포함하려는 것이다.

## 도면

도면1

