



공개특허 10-2024-0140407



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0140407
(43) 공개일자 2024년09월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 5/16 (2006.01) *C08L 1/26* (2006.01)
C08L 83/06 (2006.01) *C08L 83/12* (2006.01)
C09D 183/06 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09D 5/1675 (2013.01)
C08L 1/26 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-0034764
(22) 출원일자 2023년03월16일
심사청구일자 2023년06월02일

- (71) 출원인
주식회사 케이씨씨
서울특별시 서초구 사평대로 344 (서초동)
- (72) 발명자
김용기
울산광역시 북구 신천로 105, 오토밸리로효성해링
턴플레이스아파트 112동 1201호
- 이윤수
경기도 성남시 수정구 위례동로 61, 위례자연랜드
미안이편한세상 5603-804
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 방오 도료 조성물

(57) 요 약

본 발명은 실란올기 함유 제1 폴리실록산 수지, 폴리알킬렌옥사이드기 함유 제2 폴리실록산 수지, 방오제 및 셀룰로오스 에스테르를 포함하는, 방오 도료 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C08L 83/06 (2013.01)
C08L 83/12 (2013.01)
C09D 183/06 (2013.01)

(72) 발명자

최병철

경기도 용인시 기흥구 마북로 186, 교동마을신창아
파트 102-1312

김민석

경기도 용인시 수지구 진산로 90, 진산마을삼성래
미안5차아파트 519-1302

명세서

청구범위

청구항 1

실란올기 함유 제1 폴리실록산 수지, 폴리알킬렌옥사이드기 함유 제2 폴리실록산 수지, 방오제 및 셀룰로오스 에스테르를 포함하는, 방오 도료 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제1 폴리실록산 수지는 25°C에서 점도가 2,000 내지 7,000 cps이고,

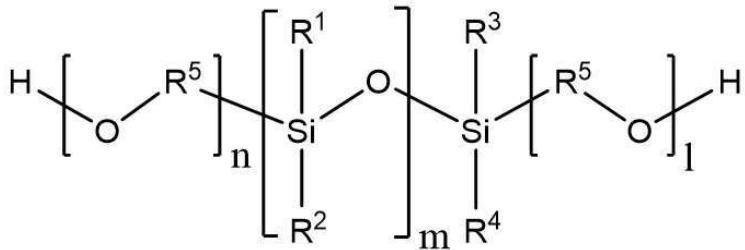
상기 제2 폴리실록산 수지는 25°C에서 점도가 100 내지 800 cps인, 방오 도료 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 제2 폴리실록산 수지는 하기 화학식 1로 표시되는, 방오 도료 조성물:

[화학식 1]



화학식 1에서,

R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 탄소수 2 내지 18의 알케닐기, 또는 탄소수 6 내지 18의 아릴기이며,

R^5 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

m 은 1 내지 50의 정수이며,

n 및 1은 각각 독립적으로 1 내지 20의 실수이다.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 셀룰로오스 에스테르는 중량평균분자량(Mw)이 12,000 내지 70,000 g/mol이고, 유리전이온도가 70 내지 140 °C이고, 25°C에서의 점도가 0.005 S 내지 0.5 S인, 방오 도료 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 제1 폴리실록산 수지 및 상기 제2 폴리실록산 수지의 총 100 중량부에 대하여, 5 내지 30 중량부의 방오제, 0.5 내지 5 중량부의 셀룰로오스 에스테르를 포함하고,

상기 제1 실록산 수지 및 상기 제2 실록산 수지를 중량비가 3.5:1 내지 7.0:1로 포함하는, 방오 도료 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 제조된 도막이 장기간 해수에 노출되어도 우수한 방오 성능 유지가 가능하고 표면 특성이 우수하여 슬립성 유지가 가능한 방오 도료 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수중에 침지되는 보트 및 선체 등의 인공 구조물은 녹조 및 갈조류, 따개비, 홍합 등과 같은 수중 생물이 표면에 부착하여 표면 오염(fouling)이 발생하기 쉽다. 보트 및 선체의 이러한 표면 오염은 해수를 통과하여 이동하는 동안 마찰을 증가시켜 인공 구조물의 속도를 저하시키고 이에 따라 연료비가 증대하는 문제가 있다. 이에, 보트 및 선체는 통상적으로 표면 보호를 위하여 방오 코팅층을 포함하는 것이 일반적이다. 이러한 방오 코팅은 방청 효과를 갖는 하도, 장기 해수 노출로부터 표면을 보호하는 상도 및 하도와 상도의 접착력 향상을 위한 중도를 포함한다. 또한, 이러한 방오 도료는 작용하는 원리에 따라 자기마모형 도료(SPC, self-polishing coating) 및 파울 방출 도료(FRC, Fouling release coating)로 구분된다.

[0003] 구체적으로, 자기마모형 도료(SPC)는 수지가 해수에서 가수분해되면서 방오제가 용출되어 방오 성능을 나타내는데, 가수분해되는 관능기에 따라 그 종류를 구분할 수 있다. 구체적으로, 금속 에스테르 구조를 포함하는 메탈계 자기마모형 도료(metal SPC)와 실릴 에스테르 구조를 포함하는 실릴계 자기마모형 도료(silyl SPC)로 구분할 수 있다.

[0004] 한편, 상기 파울 방출 도료(FRC)는 미끄러운 표면의 특성을 이용해서 따개비 등이 표면에 달라붙는 것을 최소화하는 실리콘 수지 및/또는 실리콘 오일을 포함하는 실리콘계 도료로서, 소수성, 및 고무와 같은 탄성 계수 등을 통하여 수중 생물의 부착을 방지하는 표면 특성을 가진 실리콘계 수지와, 수중 생물이 부착되더라도 해수에 씻겨 내려가면서 수중 생물이 쉽게 제거되는 슬립(slip)성을 갖는 실리콘 오일을 이용하여 방오 성능이 우수한 도막을 형성한다. 다만, 종래 파울 방출 도료는 시간이 지날수록, 해수의 흐름이 없거나 약한 선박의 정박 조건 및 저속 운항 조건에서는 도막 표면에 부착된 수중 생물의 제거 성능이 떨어져 급속도로 방오 성능이 저하된다 는 단점이 있었다. 이러한 문제점을 극복하기 위한 방법으로 파울 방출 도료에 방오제를 투입하여 장기 정박 및 저속 운항 조건에서 방오 성능을 확보하는 방안이 개발되었다.

[0005] 예를 들어, 한국 등록특허 제2078783호(특허문헌 1)에는 i) 폴리실록산계 바인더 시스템, ii) 적어도 1종의 친수성 변성 폴리실록산, 및 iii) 적어도 1종의 살생제를 포함하는 오염 조절 코팅 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 특허문헌 1의 조성물은 선박 운항 초반에 방오제의 용출이 급속도로 진행되어 방오 성능이 초기에 저하되는 단점이 있다.

[0006] 따라서, 제조된 도막이 장기간 해수에 노출되어도 따개비 등이 표면에 최소한으로 달라붙는 미끄러운 표면을 유지하고, 선박의 운항이 장기화되더라도 슬립성이 유지되는 동시에, 방오제가 천천히 장기간 방출됨으로써 장기 정박 및 저속 조건에서의 우수한 방오 성능이 오랜 기간 동안 지속 가능한 우수한 도료 조성물에 대한 연구개발이 필요한 설정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제2078783호 (공개일: 2017. 11. 20.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 이에, 본 발명은 제조된 도막이 장기간 해수에 노출되어도 표면 특성이 우수하여 따개비 등이 선체 표면에 최소한으로 달라붙고, 슬립성이 유지되며, 방오제가 천천히 방출됨으로서, 우수한 방오 성능 유지가 가능한 방오 도료 조성물을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 실란올기 함유 제1 폴리실록산 수지, 폴리알킬렌옥사이드기 함유 제2 폴리실록산 수지, 방오제 및 셀룰로오스 에스테르를 포함하는, 방오 도료 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따른 방오 도료 조성물은 제조된 도막이 장기간 해수에 노출되어도 표면 특성이 우수하여 땃개비 등이 표면에 최소한으로 달라붙고, 슬립성 및 방오제 용출 정도를 유지함으로써, 우수한 방오 성능 유지가 가능하여, 수중에 침지되는 인공 구조물의 도료로 매우 적합하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0012] 본 발명의 "중량평균분자량"은 당업계에 잘 알려진 방법에 의해 측정할 수 있으며, 예를 들어 GPC(gel permeation chromatograph)의 방법으로 측정한 값을 나타낼 수 있다.

[0013] 본 발명에 따른 방오 도료 조성물은 실란올기 함유 제1 폴리실록산 수지, 폴리알킬렌옥사이드기 함유 제2 폴리실록산 수지, 방오제 및 셀룰로오스 에스테르를 포함한다.

[0014] 상기 실란올기 함유 제1 폴리실록산 수지는, Si-O의 결합력이 높아 제조된 도막의 표면 에너지를 낮추고 탄성력을 부여하여 해양 생물의 부착력을 약화시켜 도막의 방오 성능을 향상시킬 수 있다. 그러나, 수지로서 이를 단독으로 포함하는 조성물은, 제조된 도막의 소수성(hydrophobic)이 지나치게 높아져 극성기를 가지는 방오제의 용출이 저하되고, 이로 인해 도막을 해수에 장기간 침지하면 해양 생물의 부착이 보다 용이해지고, 또한 도료를 구성하는 다른 유기 성분들과 상용성이 부족해지는 단점이 있다.

[0015] 또한, 상기 폴리알킬렌옥사이드기 함유 제2 폴리실록산 수지는, 구조적으로 친수성을 갖기 때문에, 도료를 구성하는 유기 성분들과 상용성이 우수하고, 또한 소수성도 가지고 있기 때문에 제조된 도막에 슬립성을 부여하여 수중 생물이 부착되더라도 선박이 운항하면서 해수에 미끌어지면서 수중 생물의 부착을 방지하는 역할을 한다. 그러나, 수지로서 이를 단독으로 포함하는 조성물은, 제조된 도막의 친수성(hydrophilic)이 지나치게 높아져 오히려 해양 생물의 부착이 용이해지면서, 이를 포함하는 선체들의 운항 중 방오 성능이 저하되고 도막의 강도 및 내수성도 저하되는 단점이 있다.

[0016] 이에, 본 발명에 따른 방오 도료 조성물은 실란올기 함유 제1 폴리실록산 수지와 폴리알킬렌옥사이드기 함유 제2 폴리실록산 수지를 함께 포함하여, 제조된 도막의 소수성 및 친수성이 적절함으로써, 낮은 표면 에너지, 탄성력 및 슬립성이 우수하고, 또한 방오제의 용출이 원활하여, 방오 성능이 우수할 수 있다.

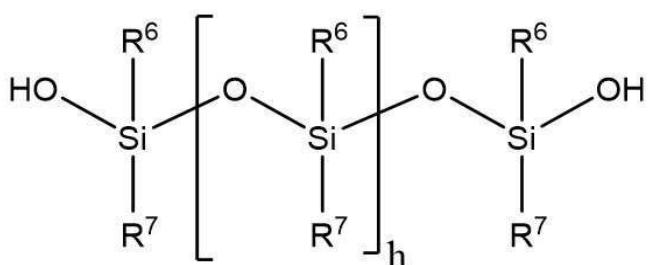
[0017] 실란올기 함유 제1 폴리실록산 수지

[0018] 제1 폴리실록산 수지는 조성물의 주수지로서, 이를 포함하는 조성물로부터 제조된 도막에 낮은 표면 에너지 및 탄성력을 부여하는 역할, 경화제와 가교 반응하여 도막을 형성하는 역할을 한다.

[0019] 일반적인 비닐 수지 또는 염화 고무 수지는 탄소-수소의 결합, 또는 탄소-염소 결합을 가지고 있는데, 상술한 결합의 결합력은 규소-산소 간의 결합력보다 낮기 때문에 수중 생물과도 결합을 형성하여 수중 생물이 부착될 수 있다. 반면, 상기 제1 폴리실록산 수지는 결합력이 높은 규소-산소의 결합을 갖기 때문에, 수중 생물과는 결합을 쉽게 형성하지 않아 수중 생물의 부착하기 어려운 효과가 있다.

[0020] 구체적으로, 상기 제1 폴리실록산 수지는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

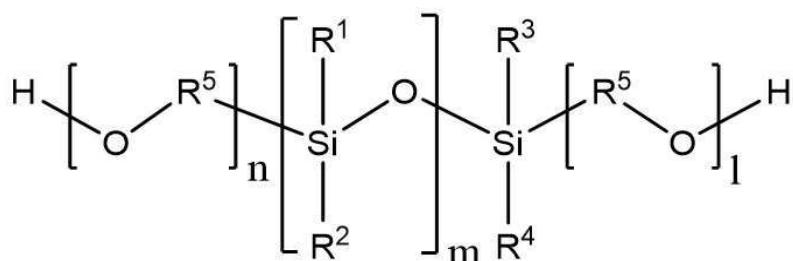
화학식 2



[0021]

- [0022] 화학식 2에서, R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로, C_{1-18} 의 알킬, C_{2-18} 의 알케닐 또는 C_{6-18} 의 아릴이고, h 는 1 내지 10,000의 정수이다.
- [0023] 구체적으로, R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로, C_{1-12} , C_{1-10} , C_{1-8} , C_{1-6} , C_{1-4} 또는 C_{1-2} 의 알킬이고, 이때, 상기 알킬 및 알케닐은 선형 또는 분지형일 수 있다.
- [0024] 또한, h 는 100 내지 5,000의 정수, 또는 200 내지 1,000의 정수일 수 있다.
- [0025] h 가 상기 범위 내일 경우, 조성물의 건조성, 경화성 및 장기 방오성이 향상되고, R^6 및 R^7 의 탄소수가 상기 범위 내일 경우, 제조된 도막의 슬립성이 향상된다.
- [0026] 또한, 상기 제1 폴리실록산 수지는 25°C에서의 점도가 2,000 내지 7,000 cps, 또는 2,000 내지 6,000 cps, 또는 3,500 내지 5,800 cps일 수 있다. 상기 제1 폴리실록산 수지의 점도가 상기 범위일 경우, 조성물의 건조성, 경화성 및 장기 방오성이 향상된다. 상기 제1 폴리실록산의 점도가 상기 범위 미만인 경우, 제조된 도막의 탄성이 낮아 방오 성능이 부족하고, 상기 범위 초과인 경우, 도료의 다른 성분들과의 상용성이 부족하여 도료의 작업성이 부족하거나 저장 안정성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0027] 폴리알킬렌옥사이드 함유 제2 폴리실록산 수지
- [0028] 제2 폴리실록산 수지는 제조된 도막에 표면 특성(친수 또는 소수)을 부여하고, 슬립성을 부여하여 방오 성능을 향상시키는 역할을 한다.
- [0029] 상기 제2 폴리실록산 수지는 말단에 규소에 결합된 적어도 하나의 폴리알킬렌옥사이드기를 포함한다. 상기 제2 폴리실록산 수지는, 친수성기인 폴리알킬렌옥사이드기와 수소성인 규소를 함유하고 있어, 도료의 다른 유기 성분 및 제1 폴리실록산 수지와 상용성이 우수하고, 제조된 도막에 슬립성을 부여하여 수중 생물의 부착을 방지하는 역할을 한다.
- [0030] 구체적으로, 상기 제2 폴리실록산 수지는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

화학식 1



[0031]

- [0032] 화학식 1에서, R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 탄소수 2 내지 18의 알케닐기, 또는 탄소수 6 내지 18의 아릴기이며,
- [0033] R^5 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,
- [0034] m 은 1 내지 50의 정수이며,
- [0035] n 및 1은 각각 독립적으로 1 내지 20의 실수이다.
- [0036] 구체적으로, R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 C_{1-12} , C_{1-10} , C_{1-8} , C_{1-6} , C_{1-4} 또는 C_{1-2} 의 알킬일 수 있다. 이때, 상기 알킬 및 알케닐은 선형 또는 분지형일 수 있다.
- [0037] R^5 는 구체적으로, C_{1-8} , C_{1-5} , C_{1-4} , 또는 C_{1-3} 의 알킬렌일 수 있다. 이때, 상기 알킬렌은 알킬기의 탄소 원자로부터

1개의 수소 원자가 제거되어 유도되는, 분자쇄, 적쇄 또는 고리형인 포화 탄화수소 라디칼을 지칭한다. 예를 들면, 상기 알킬렌은 메틸렌($-\text{CH}_2-$), 1,1-에틸렌($-\text{CH}(\text{CH}_3)-$), 1,2-에틸렌($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1,1-프로필렌($-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$), 1,2-프로필렌($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$), 1,3-프로필렌($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1,4-부틸렌($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 2,4-부틸렌($-\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 등을 들 수 있지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0038] m은 5 내지 40의 정수, 10 내지 35의 정수, 10 내지 30의 정수 또는 15 내지 25의 정수일 수 있다.

[0039] n 및 1은 각각 독립적으로 2 내지 10의 실수, 3 내지 8의 실수, 4 내지 7의 실수 또는 5 내지 6의 실수일 수 있다.

[0040] 또한, 상기 제2 폴리실록산 수지는 25°C에서 점도가 100 내지 800 cps일 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 폴리실록산 수지는 25°C에서의 점도가 200 내지 600 cps, 또는 250 내지 500 cps일 수 있다. 상기 제2 폴리실록산 수지의 점도가 상기 범위 내일 경우, 견조성, 경화성, 저장성 및 표면 레밸링성이 적절한 도막을 제조할 수 있다.

[0041] 상기 제1 폴리실록산 수지와 상기 제2 폴리실록산 수지는 전술한 바와 같이 함께 포함하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 제1 실록산 수지 및 제2 실록산 수지는 중량비가 3.5:1 내지 7.0:1, 또는 4.0:1 내지 6.5:1일 수 있으며, 상기 2종의 실록산 수지의 중량비가 상기 범위 내인 경우, 제조된 도막의 방오 성능이 우수할 수 있다. 상기 2종의 실록산 수지의 중량비가 상기 범위 미만인 경우, 즉 제2 폴리실록산 수지가 과량인 경우, 수중 생물의 부착이 용이하여 도막의 방오 성능이 저하되고, 도막의 강도 및 내수성이 저하될 수 있고, 상기 중량비가 상기 범위 초과인 경우, 즉 제1 폴리실록산 수지가 과량인 경우, 도료를 구성하는 다른 유기 성분들과의 상용성이 부족하고, 방오제의 용출이 급격하게 일어나 도막의 방오성이 저하될 수 있다.

방오제

[0043] 방오제는 제조된 도막의 방오성을 향상시키는 역할을 한다.

[0044] 상기 방오제는 통상적으로 방오 도료 조성물에 첨가할 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 아산화구리(Cu_2O), 4,5-디클로로-2-프로필이소티아졸-3(2H)-온, 아연 에틸렌-1,2-비스-디티오카바메이트(zinc ethylene-1,2-bis-dithiocarbamate), 아연 피리티온(zinc pyrithione), 구리 피리티온(copper pyrithione), 4-브로모-2-(4-클로로페닐)-5-(트리플루오로메틸)-1H-피롤-3-카보니트릴(4-bromo-2-(4-chlorophenyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile) 및 메데토미딘(medetomidine)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 방오제는 구리 피리티온(copper pyrithione) 및 아연 피리티온(zinc pyrithione)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0045] 또한, 상기 방오제는 제1 폴리실록산 수지 및 제2 폴리실록산 수지의 총 100 중량부에 대하여, 5 내지 30 중량부, 또는 10 내지 25 중량부로 조성물에 포함될 수 있다. 방오제의 함량이 상기 범위 내일 경우, 도막의 방오 성능이 우수할 수 있다. 방오제의 함량이 상기 범위를 벗어나는 경우, 도막의 방오 성능이 저하될 수 있다.

셀룰로오스 에스테르

[0047] 셀룰로오스 에스테르는 제조된 도막 내부로부터 방오제가 용출되는 속도를 조절하여 장기 방오 성능을 향상시키는 역할을 한다.

[0048] 전술한 방오제가 제1 실록산 수지 및 제2 실록산 수지와 혼합하여 사용하게 되는 경우, 상용성이 부족하기 때문에 도료를 제조하기 어려울 수 있으며, 도료로 제조되더라도, 실록산 수지와 방오제 사이의 인력이 작기 때문에, 이를 도장한 선박을 해수에 침적시 농도 차이에 의해서 방오제가 선박 운항 초반에 급격하게 용출되는 문제가 있다.

[0049] 반면, 상기 셀룰로오스 에스테르는 제2 실록산 수지와 상용성이 있으면서, 방오제와 높은 인력을 형성하여, 방오제가 한꺼번에 용출되는 것을 방지할 수 있다. 이에, 상기 셀룰로오스 에스테르를 포함하는 조성물을 도장할 경우, 선박을 해수에 침적시 농도 차이가 존재하더라도 방오제의 용출 속도를 조절할 수 있다.

[0050] 상기 셀룰로오스 에스테르는 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 트리아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 프탈레이트, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로오스 부티레이트, 셀룰로오스 트리부티레이트, 셀룰로오스프로피오네이트, 셀룰로오스 트리프로피오네이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 카르복시메틸셀룰로오스 아세테이트, 카르복시메틸셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 카르복시메틸셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 및 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 석시네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수

있다. 구체적으로, 상기 셀룰로오스 에스테르는 셀룰로오스 아세테이트(CAB)를 포함할 수 있다.

[0051] 또한, 상기 셀룰로오스 에스테르는 중량평균분자량(M_w)이 12,000 내지 70,000 g/mol, 또는 12,000 내지 32,000 g/mol일 수 있다. 또한, 상기 셀룰로오스 에스테르는 유리전이온도가 70 내지 140°C, 또는 85 내지 136 °C일 수 있다. 셀룰로오스 에스테르의 중량평균분자량 및/또는 유리전이온도가 상기 범위 내일 경우, 폴리실록산 수지와의 상용성이 우수하고 방오제의 용출 속도를 효과적으로 조절하는 장점이 있다. 반면, 상기 셀룰로오스 에스테르의 중량평균분자량 및/또는 유리전이온도가 상기 범위 미만인 경우, 방오제의 용출 속도 조절이 부족하여 도막의 장기 방오 성능이 저하될 수 있고, 상기 범위 초과인 경우 폴리실록산 수지와의 상용성이 저하될 수 있다.

[0052] 상기 셀룰로오스 에스테르는 25°C에서의 점도가 0.005S 내지 0.5S, 또는 0.008S 내지 0.3S일 수 있다. 구체적으로, 셀룰로오스 에스테르는 25°C에서의 점도가 상기 범위 내인 경우, 폴리실록산 수지와의 상용성이 우수하고 이를 포함하는 도료 조성물의 작업성이 우수할 수 있다. 반면, 상기 셀룰로오스 에스테르의 25°C에서의 점도가 상기 범위 미만인 경우, 도료 조성물의 흐름성이 저하될 수 있고, 상기 범위 초과인 경우, 도료 조성물 내 다른 성분들과의 상용성이 부족할 수 있다.

[0053] 또한, 상기 셀룰로오스 에스테르는 제1 폴리실록산 수지 및 제2 폴리실록산 수지의 총 100 중량부에 대하여, 0.5 내지 5.0 중량부, 또는 1.0 내지 3.2 중량부로 조성물에 포함될 수 있다. 상기 셀룰로오스 에스테르의 함량이 상기 범위를 만족할 경우, 방오제의 용출이 원활하여 도막의 방오 성능이 장기간 유지될 수 있다. 한편, 셀룰로오스 에스테르의 함량이 상기 범위 미만인 경우, 방오제와 충분한 인력을 형성할 수 없어 방오제의 용출 속도를 조절할 수 없고, 상기 범위 초과인 경우, 조성물의 점도가 높아 작업성이 저하될 수 있다.

[0054] 상기 방오 도료 조성물은 용제를 추가로 포함할 수 있다.

용제

[0056] 상기 용제는 조성물의 점도를 조절하는 역할, 및 제조된 도막의 외관 특성 및 건조 속도를 조절하는 역할을 한다.

[0057] 상기 용제는 예를 들어, 틀루엔 및 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용제; 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 메틸부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸이소아밀케톤, 에틸프로필케톤 및 아세틸아세톤 등의 케톤계 용제; 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, n-프로필아세테이트, n-부틸아세테이트, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 메톡시 프로판올 및 에틸에톡시프로피오네이트 등의 에스테르계 용제; 및 2-에틸 헥산올, iso-부탄올, n-부탄올, 프로판올 및 1-메톡시-2-프로판올 등의 알코올계 용제;를 들 수 있으며, 조성물에 포함되는 수지의 특성이나 휘발 속도에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0058] 또한, 상기 방향족 탄화수소계 용제의 시판품으로는 코코졸 #100, 코코졸 #150 등을 들 수 있다.

[0059] 상기 용제는 제1 폴리실록산 수지 및 제2 폴리실록산 수지의 총 100 중량부에 대하여, 20 내지 45 중량부, 또는 25 내지 40 중량부로 조성물에 포함될 수 있다. 상기 용제의 함량이 상기 범위 미만일 경우, 도료의 점도가 높아 작업성이 저하될 수 있고, 상기 범위 초과인 경우, 도료의 건조 시간이 오래 걸려 도막의 외관이 저하될 수 있다.

첨가제

[0061] 상기 방오 도료 조성물은 강도 보강제, 안료, 경화제 및 경화 촉매로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[0062] 상기 첨가제는 제1 폴리실록산 수지 및 제2 폴리실록산 수지의 총 100 중량부에 대하여, 4 내지 32 중량부로 조성물에 포함될 수 있다.

[0063] 상기 강도 보강제는 제조된 도막의 기계적 물성을 부여하는 역할을 한다. 또한, 상기 강도 보강제는 통상적으로 도료 조성물에 사용되는 것이라면 특별히 제한하지 않는다. 예를 들어, 상기 강도 보강제는 흄드 실리카일 수 있다.

[0064] 이때, 상기 강도 보강제는 제1 폴리실록산 수지 및 제2 폴리실록산 수지의 총 100 중량부에 대하여, 1 내지 7 중량부, 또는 1 내지 5.5 중량부로 조성물에 포함될 수 있다.

[0065] 상기 안료는 제조된 도막에 색상을 부여하는 역할을 한다. 예컨대, 상기 방오 도료 조성물은 도막에 메탈릭 효과를 부여하기 위한 이펙트 안료, 도막 형성 물질과 조합하여 색상 및 은폐 효과를 부여하는 착색 안료, 또는

이들의 조합이 사용될 수 있다. 이때, 이펙트 안료의 예로는, 수성화 처리된 알루미늄 플레이크, 마이카 안료, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다. 상기 착색 안료의 예로는, 옥사이드계의 무기 안료, 아조(azo), 배트(vat) 안료를 함유하는 폴리사이클릭계의 유기 안료, 안트라퀴논계의 유기 안료, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0066] 이때, 상기 안료는 제1 폴리실록산 수지 및 제2 폴리실록산 수지의 총 100 중량부에 대하여, 1 내지 10 중량부로 조성물에 포함될 수 있다.

[0067] 상기 경화제는 제1 폴리실록산 수지의 말단 또는 측쇄의 수산기와 반응하여 도막을 형성하는 역할을 한다. 또한, 상기 경화제는 통상적으로 방오 도료 조성물에 사용되는 것이라면 특별히 제한하지 않는다. 예를 들어, 상기 경화제는 실리케이트계 올리고머, 옥심계 실란, 실란계 커플링제 등을 들 수 있다.

[0068] 이때, 상기 경화제는 제1 폴리실록산 수지 및 제2 폴리실록산 수지의 총 100 중량부에 대하여, 1 내지 10 중량부로 조성물에 포함될 수 있다.

[0069] 상기 경화 촉매는 조성물의 경화를 촉진하는 역할, 조성물의 경화시간을 조절하는 역할, 및 균일한 두께의 도막을 형성하는 역할을 한다. 예를 들어, 상기 경화 촉매는 유기 금속계 촉매일 수 있다. 상기 유기 금속계 촉매는 예를 들어, 옥틸산 납과 같은 납계 촉매; 옥틸산 아연과 같은 아연계 화합물; 디부틸주석 디라우레이트, 디옥틸주석 디라우레이트와 같은 주석계 화합물; 옥틸산 칼슘, 네오데칸산 칼슘과 같은 칼슘계 화합물; 바륨계 화합물; 비스무트계 화합물; 등을 들 수 있다.

[0070] 또한, 상기 경화 촉매의 사용량은 특별히 제한하지 않으나, 다만, 상기 경화 촉매로 납계 촉매를 사용할 경우, 도료 조성물 총 중량을 기준으로 600ppm 이하의 양으로 사용해야 하며, 주석계 촉매(예를 들어, 디부틸주석 디라우레이트)를 사용할 경우, 도료 조성물 총 중량을 기준으로 1,000ppm 이하의 양으로 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 경화 촉매는 제1 폴리실록산 수지 및 제2 폴리실록산 수지의 총 100 중량부에 대하여, 1 내지 5 중량부로 조성물에 포함될 수 있다.

[0071] 상기 방오 도료 조성물은 25°C에서의 점도가 70 내지 140 KU, 80 내지 120 KU, 또는 85 내지 100 KU일 수 있다. 상기 방오 도료 조성물의 25°C에서의 점도가 상기 범위 내일 경우, 조성물의 작업성 및 흐름성이 향상된다.

[0072] 또한, 상기 방오 도료 조성물은 고형분 함량이 조성물 총 중량을 기준으로 60 내지 100 중량%, 70 내지 90 중량%, 또는 75 내지 80 중량%일 수 있다. 방오 도료 조성물의 고형분 함량이 상기 범위 내일 경우, 조성물의 작업성, 흐름성 및 표면 레벨링성이 향상된다.

[0073] 상술한 바와 같은 본 발명에 따른 방오 도료 조성물은 제조된 도막이 장기간 해수에 노출되어도 표면 특성이 우수하고 따개비 등이 표면에 최소한으로 달라붙는 슬립성을 유지함으로써 우수한 방오 성능 유지가 가능하여, 수중에 침지되는 인공 구조물의 도료로 매우 적합하다.

[0074] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이를 실시예는 본 발명의 이해를 돋기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이를 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

[0076] 실시예 1 내지 16 및 비교예 1 내지 6. 방오 도료 조성물의 제조

[0077] 표 1 및 2에 기재된 바와 같은 조성으로 성분들을 혼합하여 방오 도료 조성물을 제조하였다.

표 1

조성	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
제1 폴리실록산 수지-1	84	80	86.5	-	-	84	84	84
제1 폴리실록산 수지-2	-	-	-	84	-	-	-	-
제1 폴리실록산 수지-3	-	-	-	-	84	-	-	-
제2 폴리실록산 수지-1	16	20	13.5	16	16	-	-	16
제2 폴리실록산 수지-2	-	-	-	-	-	16	-	-
제2 폴리실록산 수지-3	-	-	-	-	-	-	16	-
방오제	17	17	17	17	17	17	17	10
셀룰로오스 에스테르-1	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
강도 보강제	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
안료	5	5	5	5	5	5	5	5

경화제	5	5	5	5	5	5	5	5
경화 촉매	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
용제-1	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3
용제-2	25	25	25	25	25	25	25	25

표 2

조성	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16
제1 폴리실록산 수지-1	84	84	84	84	84	84	84	84
제2 폴리실록산 수지-1	16	16	16	16	16	16	16	16
방오제	25	17	17	17	17	17	17	17
셀룰로오스 에스테르-1	1.7	1	3.2	-	1.7	1.7	1.7	1.7
셀룰로오스 에스테르-2	-	-	-	1.7	-	-	-	-
강도 보강제	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	1	5.5
안료	5	5	5	5	5	5	1	10
경화제	5	5	5	5	5	5	5	5
경화 촉매	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
용제-1	8.3	8.3	8.3	8.3	7.5	13.5	8.3	8.3
용제-2	25	25	25	25	17.5	31.5	25	25

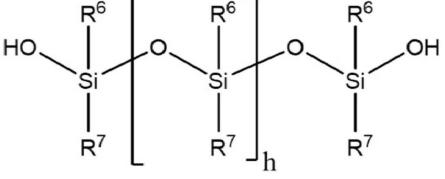
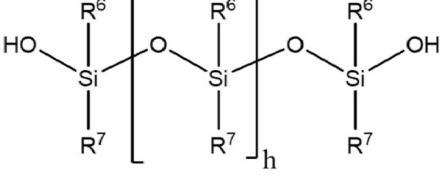
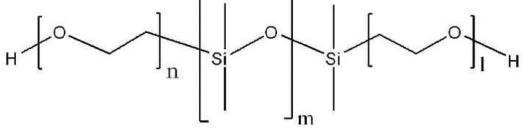
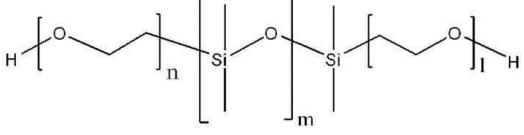
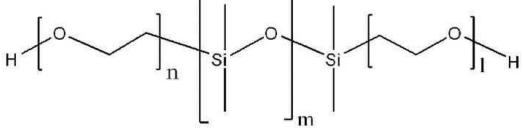
표 3

조성	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
제1 폴리실록산 수지-1	100	-	84	84	-	-
제2 폴리실록산 수지-1	-	100	16	16	-	-
방오제	17	17	-	17	17	17
셀룰로오스 에스테르-1	1.7	1.7	1.7	-	1.7	1.7
비닐 수지	-	-	-	-	100	0
염화 고무 수지	-	-	-	-	-	100
강도 보강제	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
안료	5	5	5	5	5	5
경화제	5	5	5	5	5	5
경화 촉매	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
용제-1	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3
용제-2	25	25	25	25	25	25

[0084] 비교예 및 실시예에서 사용한 각 성분들의 물성, 제조사 및 제품명 등은 표 4에 나타냈다.

표 4

성분	제조사, 제품명, 구조식	비고
제1 폴리실록산 수지-1	 $\text{HO} \begin{array}{c} \\ \text{Si} \\ \\ \text{R}^6 \end{array} - \left[\begin{array}{c} \\ \text{O} \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{R}^6 \end{array} - \text{O} - \begin{array}{c} \\ \text{Si} \\ \\ \text{R}^7 \end{array} \right]_h \begin{array}{c} \\ \text{O} \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{R}^6 \end{array} - \text{Si} \begin{array}{c} \\ \text{R}^7 \end{array} - \text{OH}$	점도(25°C): 4,250cps

제1 폴리실록산 수 지-2		점도(25°C): 3,500cps
제1 폴리실록산 수 지-3		점도(25°C): 5,800cps
제2 폴리실록산 수 지-1		n 및 l은 각각 5.5이고, m은 21임(25°C에서의 점도: 380cps).
제2 폴리실록산 수 지-2		n 및 l은 각각 2.5이고, m은 11임(25°C에서의 점도: 250cps).
제2 폴리실록산 수 지-3		n 및 l은 각각 7.5이고, m은 31임(25°C에서의 점도: 500cps).
방오제	제조사: ARXADA, 제품명: COPPER OMADINE	
셀룰로오스 에스테 르-1	셀룰로오스 아세테이트 부티레이트(CAB)	25°C에서의 점도: 0.01S, Mw: 16,000g/mol
셀룰로오스 에스테 르-2	셀룰로오스 아세테이트 부티레이트(CAB)	25°C에서의 점도: 0.3S, Mw: 30,000g/mol
비닐 수지	제조사: BASF, 제품명: LAROFLEX MP 25	
염화 고무 수지	제조사: COVESTRO, 제품명: PERGUT S10	
강도 보강제	제조사: EVONIK, 제품명: AEROSIL R-972	
안료	-	산화철
경화제	제조사: SILBOND, 제품명: SILBOND CONDENSED	
경화 촉매	제조사: NITTO KASEI, 제품명: NEOSTANN U-810	
용제-1	아세틸 아세톤(acetyl acetone)	
용제-2	크실렌(xylene)	

[0087] 시험예: 상도 도료 조성물의 방오성 평가

비교예 1의 도료 조성물은 각 성분들간 상용성이 부족하여 혼합되지 않아 도장이 불가능했고, 실시예 1 내지 15 및 비교예 2 내지 6의 도료 조성물을 이용하여 방오성 평가를 진행하였다.

시편에 중도 도료 조성물(제조사: KCC, 제품명: Lo-Frick T200)을 35μm의 두께로 벌 도장하고, 150°C에서 25분 동안 1차 경화시켰다. 이후 실시예 및 비교예의 상도 도료 조성물을 150μm의 두께로 벌 도장하고, 80°C의 건조로에서 3분 동안 도료 내에 잔존하는 물을 증발시켰다(건조). 이후 150°C에서 25분 동안 2차 경화시켜 최종 도막을 형성하였다. 최종 도막의 물성을 하기와 같은 방법으로 측정하여 그 결과를 표 5에 나타냈다.

[0090] (1) 정체 방오성

도막 두께 150μm를 기준으로 도장된 시편을 6개월, 12개월 또는 18개월 동안 해양에 침지한 후 이미지 분석법을 이용하여 시편 표면의 오염 면적을 측정하였다.

[0092] (2) 도막 내 방오제의 함량

[0093]

도막 두께 150 μm 를 기준으로 도장된 시편을 2개월, 4개월 또는 6개월 동안 40°C의 해수에 침지한 후 유도결합 플라즈마 분석법 및 에너지 분산 분광법을 이용하여 도막 내 방오제 함량을 측정하였다. 이후 초기 도막 내 방오제 함량 대비 해수 침지 후 방오제의 함량비를 계산하였다.

표 5

[0094]

구분	정체	방오성(오염면적 %)			방오제 함량(중량%)		
		침적 6개월 후	침적 12개월 후	침적 18개월 후	침지 2개월 후	침지 4개월 후	침지 6개월 후
실시예	1	1.5	2.2	2.9	98.3	96.9	95.2
	2	1.7	2.4	3.2	98.4	97.2	95.9
	3	1.8	2.4	4.1	97.9	96.1	94.3
	4	1.6	2.3	3.0	98.0	96.0	95.0
	5	1.5	2.4	2.8	97.8	97.2	96.1
	6	1.6	2.3	3.0	98.0	96.0	95.0
	7	1.5	2.4	2.8	97.8	97.2	96.1
	8	1.8	2.4	4.1	97.9	96.1	94.3
	9	1.6	2.3	3.0	98.0	96.0	95.0
	10	1.5	2.2	2.9	98.3	96.9	95.2
	11	1.7	2.4	3.2	98.4	97.2	95.9
	12	1.5	2.2	2.9	98.3	96.9	95.2
	13	1.7	2.4	3.2	98.4	97.2	95.9
	14	1.5	2.2	2.9	98.3	96.9	95.2
	15	1.7	2.4	3.2	98.4	97.2	95.9
비교예	2	15.2	30.7	60.2	90.4	80.3	70.6
	3	8.8	16.7	30.2	0	0	0
	4	4.2	10.7	21.8	71.3	36.2	17.2
	5	20.2	40.6	80.7	80.2	60.8	30.1
	6	19.8	39.6	79.9	80.5	61.3	30.8

[0096]

표 5에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 4의 상도 도료 조성물로부터 제조된 도막은 정체 방오성이 우수하여 오염 면적이 적고, 해수 침지 후 방오제의 함량이 급격하게 줄어들지 않아 장기 방오성도 우수했다.

[0097]

반면, 제1 폴리실록산만 포함하는 비교예 1은 도료의 상용성이 부족하여 도장을 할 수 없었고, 제2 폴리실록산만 포함하는 비교예 2 및 방오제를 포함하지 않는 비교예 3은 시간이 지날수록 도막의 방오 성능이 현저히 저하되었다. 또한, 셀룰로오스 에스테르를 포함하지 않는 비교예 4는 방오제의 용출 속도가 조절되지 않아 시간이 지날수록 방오제 함량이 감소하면서 도막의 방오 성능이 현저히 저하되었고, 실록산 수지가 아닌 비닐 수지 또는 염화 고무 수지를 포함하는 비교예 5 및 6은 도막의 방오 성능이 초반부터 매우 부족했다.