	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2018-0098575 (43) 공개일자 2018년09월04일
<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C09D 163/00</i> (2006.01) <i>B05D 7/24</i> (2006.01) <i>C08G 59/14</i> (2006.01) <i>C08G 59/50</i> (2006.01) <i>C08G 59/56</i> (2006.01) <i>C08G 59/66</i> (2006.01) <i>C08G 77/26</i> (2006.01) <i>C09D 5/16</i> (2006.01) <i>C09D 7/63</i> (2018.01) <i>C09D 7/65</i> (2018.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 <i>C09D 163/00</i> (2013.01) <i>B05D 7/24</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-7019586 (22) 출원일자(국제) 2015년12월30일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2018년07월09일 (86) 국제출원번호 PCT/CN2015/099767 (87) 국제공개번호 WO 2017/113149 국제공개일자 2017년07월06일</p>		<p>(71) 출원인 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨 미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040 룸 앤드 하스 캠퍼니 미국 펜실베이니아 19426 칼리지빌 아콜라 로드 400</p> <p>(72) 발명자 후양, 안 중국 200444 상하이 바오산 디스트릭트 레인 188 주 쉹 유안 로드 넘버 35 룸 501 첸, 홍유 중국 201203 상하이 장장강 하이-테크 파크 장행 로드 936 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 양영준, 김영, 류현경</p>

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **에폭시 수지 및 아민-작용성 폴리실록산을 기반으로 한 생물오손방지 코팅물**

(57) 요약

생물오손을 방지하기 위한 경화성 코팅 조성물은, a) 적어도 1종의 에폭시 수지; b) 성분 a) 및 b)의 총 중량을 기준으로 1 내지 70%의 양의 적어도 1종의 아민-작용성 폴리(디알킬실록산) 폴리머; 및 c) 적어도 1종의 알킬렌 폴리아민, 폴리알킬렌 폴리아민 또는 폴리메르캅탄 에폭시 경화제를 포함하되; 여기서 성분 b) 및 c)는 함께 성분 a)에 의해 제공된 에폭시기의 당량당 약 0.75 내지 1.5 당량의 아민 질소 원자 및/또는 티올기를 제공한다. 오염방지 코팅물을 형성하기 위해 경화될 때, 상기 코팅물은 22℃에서 광학 접촉각 측정기를 사용하여 측정할 때 적어도 100°의 물 접촉각을 나타낸다. 상기 코팅 조성물은 많은 기관에 잘 부착되고, 양호한 부식방지 보호를 제공하며, 효과적인 생물오손방지 조치이다.

(52) CPC특허분류

C08G 59/1494 (2013.01)

C08G 59/504 (2013.01)

C08G 59/56 (2013.01)

C08G 59/66 (2013.01)

C08G 77/26 (2013.01)

C09D 5/1637 (2013.01)

C09D 7/63 (2018.01)

C09D 7/65 (2018.01)

(72) 발명자

카오, 신유

중국 201208 상하이 푸둥 디스트릭트 주진 로드
285 아파트 84-602

장, 유

중국 201300 상하이 푸둥 디스트릭트 난리우 로드
넘버 399 빌딩 4 룸 301

포파, 폴 제이.

미국 48674 미시간 미들랜드 더 다우 케미칼 컴퍼
니 빌딩 1707

린, 유텅

중국 201203 상하이 푸둥 뉴 에리아 후아투오 로드
넘버 678 빌딩 16 유닛 1 룸 702

로퍼, 존 에이.

미국 48674 미시간 미들랜드 더 다우 케미칼 컴퍼
니 빌딩 1707

반데잔데, 제럴드 에이.

미국 27602 노스 캐롤라이나 롤리 콜바론 코트
5311

명세서

청구범위

청구항 1

기관 상에 오염방지 코팅물을 형성하는 방법으로서,

경화성 코팅 조성물을 상기 기관의 노출된 표면에 도포하는 단계 및 상기 경화성 코팅 조성물을 경화시켜 상기 기관에 부착된 오염방지 코팅물을 형성하는 단계를 포함하되, 상기 코팅 조성물은, 경화 전에,

a) 적어도 1종의 에폭시 수지;

b) 성분 a) 및 b)의 총 중량을 기준으로 1 내지 70% 양의 적어도 1종의 아민-작용성 폴리(디알킬실록산) 폴리머; 및

c) 적어도 1종의 알킬렌 폴리아민, 폴리알킬렌 폴리아민 또는 폴리메르캅탄 에폭시 경화제

를 함유하는 액상을 포함하며;

성분 b) 및 c)는 함께 성분 a)에 의해 제공된 에폭시기의 당량당 약 0.75 내지 1.5 당량의 아민 질소 원자 및/또는 티올기를 제공하며, 상기 오염방지 코팅물은 22℃에서 광학 접촉각 측정기(optical contact angle meter)를 사용하여 측정할 때 적어도 100°의 물 접촉각을 나타내는, 기관 상에 오염방지 코팅물을 형성하는 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 성분 c)는 폴리메르캅탄 에폭시 경화제를 포함하는, 방법.

청구항 3

기관 상에 오염방지 코팅물을 형성하는 방법으로서,

경화성 코팅 조성물을 기관의 노출된 표면에 도포하는 단계 및 상기 경화성 코팅 조성물을 경화시켜 상기 기관에 부착된 오염방지 코팅물을 형성하는 단계를 포함하되, 상기 코팅 조성물은,

a) 에폭시 수지 성분으로서, 1) i) 적어도 1종의 폴리에폭사이드 또는 폴리에폭사이드의 혼합물과 ii) 적어도 1종의 아민-작용성 폴리(디알킬실록산) 폴리머의 에폭시기-함유 반응 생성물을 포함하는 액상을 갖는, 상기 에폭시 수지 성분과,

b) 상기 에폭시 수지 성분에서 에폭시기의 당량당 약 0.75 내지 1.5 당량의 아민 질소 원자 및/또는 티올기를 제공하기 위한 양의, 적어도 1종의 알킬렌 폴리아민, 폴리알킬렌 폴리아민 또는 폴리메르캅탄 경화제를 포함하는 경화제 성분

의 혼합물이며,

상기 오염방지 코팅물은 22℃에서 광학 접촉각 측정기를 사용하여 측정할 때 적어도 100°의 물 접촉각을 나타내는, 기관 상에 오염방지 코팅물을 형성하는 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 성분 b)는 적어도 1종의 폴리알킬렌 폴리아민을 포함하는, 방법.

청구항 5

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항의 방법에 따라서 제조된, 코팅된 기관.

청구항 6

청구항 6에 있어서, 상기 기관은 선체, 부표, 바지선, 부두, 오일 및 천연 가스 생산 플랫폼, 레비(levy), 댐, 웅벽, 관수로, 세탁기 통(washing machine tub), 세탁물 통(laundry tub), 식기세척기 내부, 욕조, 수영장, 도섭지(wading pool), 침전지(settling pond), 발효 용기, 싱크대, 하수관(sewage line), 하수조(sewage tank), 수로(water channel) 또는 농업용 물 저장 및 취급 시스템인, 코팅된 기관.

청구항 7

i) 적어도 1종의 폴리에폭사이드 또는 폴리에폭사이드의 혼합물과, ii) 적어도 1종의 아민-작용성 폴리(디알킬 실록산) 폴리머의 액체, 에폭시기-함유 반응 생성물.

청구항 8

에폭시 수지 성분 및 경화제 성분을 포함하는 2-부분 에폭시 수지 코팅 조성물로서, 상기 에폭시 수지 성분은, 1) i) 적어도 1종의 폴리에폭사이드 또는 폴리에폭사이드의 혼합물과 ii) 적어도 1종의 아민-작용성 폴리(디알킬 실록산) 폴리머의 에폭시기-함유 반응 생성물 및 선택적으로 2) 적어도 1종의 추가의 에폭시 수지를 포함하는 액상을 가지며; 상기 경화제 성분은 적어도 1종의 알킬렌 폴리아민, 폴리알킬렌 폴리아민 또는 폴리메르캅탄 경화제를 포함하는, 2-부분 에폭시 수지 코팅 조성물.

청구항 9

적어도 하나의 표면 상에 경화된 코팅물을 갖는 기관으로서, 상기 경화된 코팅물은 청구항 8의 2-부분 에폭시 수지 코팅 조성물의 상기 에폭시 수지 성분 및 상기 경화제 성분을 혼합하고, 상기 기관 상에 수득한 혼합물의 층을 형성하고, 상기 층을 경화시켜 상기 기관에 부착된 코팅물을 형성함으로써 형성되는, 적어도 하나의 표면 상에 경화된 코팅물을 갖는 기관.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 선체, 부표, 바지선, 부두, 오일 및 천연 가스 생산 플랫폼, 레비, 댐, 옹벽, 관수로, 세탁기 통, 세탁물 통, 식기세척기 내부, 욕조, 수영장, 도설지, 침전지, 발효 용기, 싱크대, 하수관, 하수조, 수로 또는 농업용 물 저장 및 취급 시스템인, 적어도 하나의 표면 상에 경화된 코팅물을 갖는 기관.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 항-바이오파울링 해양용 코팅물(anti-biofouling marine coating), 그와 같은 코팅물을 도포하는 방법, 및 바이오파울링을 감소시키는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 바이오파울링은 따개비, 홍합 및 다른 어패류, 조류 및 박테리아와 같은 살아있는 유기체가 선박의 선체와 같이 물 속에 잠기는 표면 상에 축적되는 것이다. 바이오파울링은 수많은 문제를 야기할 수 있다. 선체에서, 바이오파울링은 항력(drag)을 증가시켜 최대 달성가능한 속도를 감소시키고, 연료 소비를 증가시킨다. 축적된 생물학적 물질 및 연체동물 껍질과 같은 잔류물을 제거하기 위해 주기적인 건조-도킹(dry-docking)이 필요하다. 바이오파울링은 해양 선박이 부착된 생물 종을 새로운 로케일(locale)로 운송할 때 침입 종의 도입을 유발시킨다. 다른 해양 구조물에서, 바이오파울링은 추가 중량과 같은 문제를 일으켜 (이는 구조 파괴를 일으킬 수 있음) 구조물의 작용성 구성 요소에 대한 접근을 제한하고, 기계적 작동을 방해할 수 있다. 축적된 생물학적 물질은 종종 날카로운 끝이나 모서리가 많은 연마 표면을 생성한다. 그와 같은 연마 표면은 사람 및 야생동물에게 손상을 주고, 로프 및 다른 물질을 훼손시킨다.

[0003] 비-해양 상황에서, 바이오파울링은, 예를 들면, 관수로에서, 세탁기, 세탁물 통(laundry tub), 식기세척기, 욕조, 다른 유체 저장 용기, 하수관(sewage line), 수로(water channel), 농업용 물 저장 및 취급 시스템과 같은 기기에서, 및 미처리된 물에 노출되는 다른 장소에서 발생할 수 있다. 바이오파울링은 빈번한 세척을 필요로 할 수 있으며, 악취 뿐만 아니라 건강 및 독성 우려를 유발할 수 있다.

[0004] 코팅은 바이오파울링을 제어하는데 사용된다. 이들은 주로 두 가지 유형으로 분류된다. 첫 번째 유형은 살아있는 유기체를 죽이거나 격퇴시키는 살생물제 또는 다른 독소를 함유한다. 이것은 다른 유기체 (인간 포함)에 대해서도 독성이 있으며, 생물 농축(bioaccumulation) 가능성이 있다는 약점을 갖는다.

[0005] 두 번째 유형의 코팅물은 저에너지 "비-점착성" 표면을 생성한다. 이 유형의 코팅물은 종종 폴리디메틸실록산 폴리머를 포함한다. 이러한 코팅물의 문제는 생물학적 유기체가 상기 코팅물에 저조하게 부착되지만, 해양 구조물 자체도 그렇다는 것이다. 따라서 이들 코팅물은 해양 구조물에서 벗겨지는 경향이 있다. 이러한 코팅물의 또

다른 문제는 상기 코팅물이 빠르게 침식되는 매우 부드러운 물질인 경향이 있다는 것이다.

[0006] 이러한 문제로 인해, 폴리디메틸실록산-기반 코팅물은 수명이 짧은 경향이 있으며, 상당한 비용으로 빈번하게 재-도포되어야 한다.

[0007] 또한, 폴리디메틸실록산-기반 코팅물은 하부 구조물에 대한 부식을 방지하는데 그렇게 효과적이지 않다.

[0008] 폴리디메틸실록산-기반 코팅물의 단점으로 인해, 다층 코팅 시스템의 최외층으로 상기 코팅물을 사용하는 것이 일반적이 되었다. 이것은 통상적으로 기관에 대해 강한 접착력 및 양호한 부식방지 보호를 제공하는 제1 에폭시 코팅물을 포함한다. 에폭시 코팅물의 최상부에 "타이-층(tie-layer)"을 적용하여 표면 비-점착성 층에 에폭시 층의 접착을 돕는다. 예를 들면, US 2007-0092738 및 US 2008-0138634를 참고한다. 이러한 유형의 시스템은 부식방지 보호를 제공하고 바이오파울링을 감소시키는데 효과적이다. 그러나, 이러한 시스템은 다중 코팅층이 적용되고 경화되는 것을 필요로 하며, 이는 오랜 건조-도킹 시간 및 많은 코팅 비용을 초래한다.

[0009] 코팅 시스템을 2-층 또는 심지어 1-층 코팅물로 간소화하려는 시도가 이루어져 왔다. 미국 특허 번호 5,691,019에서는 기저 부식방지 층 및 최상부 폴리디메틸실록산 층을 갖는 2-층 시스템을 기재하고 있다. 상기 기저층은, 예를 들면, 아미노-작용성 폴리실록산 및 에폭시 수지를 함유할 수 있다. 상기 기저층은 오염방지 속성을 갖는 것으로 기재되어 있지 않으며; 반대로, 이러한 특징을 제공하기 위해서는 추가의 최상층이 필요하다. 상기 기저층은 부식방지 및 타이 층으로 기능한다. 미국 특허 번호 5,904,959에서는 에폭시 수지, 에폭시-변형된 폴리실록산 및 경화제를 포함하는 코팅 조성물을 기재하고 있다. 경화될 때, 이러한 코팅 조성물은 오염방지 코팅물을 형성한다고 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 바이오파울링을 효과적으로 감소시키고, 양호한 부식방지 보호를 제공하고, 양호한 기계적 특성을 갖고, 다양한 구조적 물질에 강하게 부착되는 오염방지 코팅물이 요망된다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 일 측면에서 경화성 코팅 조성물을 기관의 노출된 표면에 도포하고, 상기 경화성 코팅 조성물을 경화시켜 상기 기관에 부착된 오염방지 코팅물을 형성하는 단계를 포함하는, 기관 상에 오염방지 코팅물을 형성하는 방법이며, 여기서 상기 코팅 조성물은 하기를 함유하는 액상을 포함하며:

[0012] a) 적어도 1종의 에폭시 수지

[0013] b) 성분 a) 및 b)의 총 중량을 기준으로 1 내지 70% 양의 적어도 1종의 아민-작용성 폴리실록산 (AFPS); 및

[0014] c) 적어도 1종의 알킬렌 폴리아민, 폴리알킬렌 폴리아민 또는 폴리메르캅탄 경화제;

[0015] 여기서 성분 b) 및 c)는 함께 성분 a)에 의해 제공된 에폭시기의 당량당 약 0.75 내지 1.5 당량의 아민 질소 원자 및/또는 티올기를 제공하며, 상기 오염방지 코팅물은 22℃에서 5μL 액적으로 광학 접촉각 측정기(optical contact angle meter)를 사용하여 측정할 때 적어도 100°의 물 접촉각을 나타낸다.

[0016] 제2 측면에서, 본 발명은 경화성 코팅 조성물을 기관의 노출된 표면에 도포하고, 상기 경화성 코팅 조성물을 경화시켜 상기 기관에 부착된 오염방지 코팅물을 형성하는 단계를 포함하는, 기관 상에 오염방지 코팅물을 형성하는 방법이며, 여기서 상기 코팅 조성물은 하기의 혼합물이며:

[0017] a) 1) i) 적어도 1종의 폴리에폭사이드 또는 폴리에폭사이드의 혼합물, 및 ii) 적어도 1종의 아민-작용성 폴리실록산 (AFPS)의 에폭시기-함유 반응 생성물을 포함하는 액상을 갖는 에폭시 수지 성분; 및

[0018] b) 에폭시 수지 성분에서 에폭시기의 당량당 약 0.75 내지 1.5 당량의 아민 질소 원자 및/또는 티올기를 제공하기 위한 양의, 적어도 1종의 알킬렌 폴리아민, 폴리알킬렌 폴리아민 또는 폴리메르캅탄 경화제를 포함하는 경화제 성분,

[0019] 상기 오염방지 코팅물은 22℃에서 5μL 액적에 대해 광학 접촉각 측정기를 사용하여 측정할 때 적어도 100°의 물 접촉각을 나타낸다.

[0020] 본 발명은 또한 i) 적어도 1종의 폴리에폭사이드 또는 폴리에폭사이드의 혼합물, 및 ii) 적어도 1종의 아민-작

용성 폴리실록산 (AFPS)의 액체, 에폭시기-함유 반응 생성물이다.

[0021] 본 발명은 또한 에폭시 수지 성분 및 경화제 성분을 포함하는 2-부분 에폭시 수지 코팅 조성물이며, 여기서 상기 에폭시 수지 성분은 1) i) 적어도 1종의 폴리에폭사이드 또는 폴리에폭사이드의 혼합물, 및 ii) 적어도 1종의 아민-작용성 폴리실록산 (AFPS)의 에폭시기-함유 반응 생성물 및 선택적으로 2) 적어도 1종의 추가의 에폭시 수지를 포함하는 액상을 가지며; 상기 경화제 성분은 적어도 1종의 알킬렌 폴리아민, 폴리알킬렌 폴리아민 또는 폴리메르캅탄 경화제를 포함한다.

[0022] 본 발명에 따라서 제조된 코팅물은 많은 기관에 강하게 결합하지만, 경화될 때 표면 에너지가 매우 낮아서 매우 효과적인 보호성 및 오염방지 코팅물을 형성한다. 이러한 특성의 조합 때문에, 부식에 대한 양호한 보호 및 오염방지 특성 모두를 얻기 위해 단일-층 코팅물 (또는 더 두꺼운 코팅층을 원한다면 다중 층의 코팅물)을 제공하는 것만이 필요하다. 별도의 부식방지, 타이 및 오염방지 층을 적용할 필요는 없다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 풀-오프 응력(pull-off stress)을 측정하기 위한 변형된 시험 어셈블리의 정면도(front schematic view)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 에폭시 수지(들) 각각은 분자당 평균 적어도 1.8 에폭사이드기를 가져야 하며, 분자당 평균 최대 20, 최대 10, 최대 5 또는 최대 4개의 에폭사이드기를 함유할 수 있다. 단일 에폭시 수지가 존재한다면, 그것의 에폭시 당량은 바람직하게는 최대 300, 예컨대 100 내지 250 및 또는 150 내지 250이다. 에폭시 수지의 혼합물이 존재한다면, 상기 혼합물의 에폭시 당량은 바람직하게는 최대 300이며, 100 내지 250 및 또는 150 내지 250일 수 있다. 에폭시 수지는 방향족 그룹을 함유할 수 있거나, 방향족 그룹을 함유하지 않는 지방족 및/또는 지환족 화합물일 수 있다.

[0025] 방향족 에폭시 수지의 예는 레조르시놀, 카테콜, 하이드로퀴논, 바이페놀, 비스페놀 A, 비스페놀 AP (1,1-비스(4-하이드록실페닐)-1-페닐 에탄), 비스페놀 F, 비스페놀 K 및 테트라메틸바이페놀과 같은 다가 페놀 화합물의 디글리시딜 에테르 및 페놀-포름알데하이드 노블락 수지 (에폭시 노블락 수지), 알킬 치환된 페놀-포름알데하이드 수지, 페놀-하이드록시벤즈알데하이드 수지, 크레졸-하이드록시벤즈알데하이드 수지, 디사이클로펜타디엔-페놀 수지 및 디사이클로펜타디엔-치환된 페놀 수지의 폴리글리시딜 에테르를 포함한다. 본 발명에 유용한 상업적으로 입수가 가능한 방향족 에폭시 수지는 비스페놀 A 수지의 디글리시딜 에테르 예컨대 명칭 D.E.R.® 330, D.E.R.® 331, D.E.R.® 332, D.E.R.® 383, D.E.R. 661 및 D.E.R.® 662 수지 하에 Dow Chemical에 의해 판매되는 것; 및 에폭시 노블락 수지 예컨대 Dow Chemical로부터 D.E.N.® 354, D.E.N.® 431, D.E.N.® 438 및 D.E.N.® 439로 판매되는 것을 포함한다.

[0026] 유용한 지방족 및/또는 지환족 에폭시 수지의 예는 지방족 글리콜의 디글리시딜 에테르 예컨대 C₂₋₂₄ 알킬렌 글리콜의 디글리시딜 에테르, 사이클로헥산디메탄올의 디글리시딜 에테르 및 폴리에테르 폴리올의 디글리시딜 에테르; 지환족 에폭시 수지, 및 이들의 임의의 2종 이상의 임의의 조합을 포함한다. 지환족 에폭시 수지는 2개의 인접한 지방족 고리 탄소가 에폭사이드기의 일부를 형성하는 것이다.

[0027] 적합한 지환족 에폭시 수지는 본 명세서에 참고로 편입된, 미국 특허 번호 3,686,359에 기재된 것을 포함한다. 특히 관심 있는 지환족 에폭시 수지는 (3,4-에폭시사이클로헥실-메틸)-3,4-에폭시-사이클로헥산 카복실레이트 및 비스-(3,4-에폭시사이클로헥실) 아디페이트, 비닐 사이클로헥센 일산화물의 폴리머 및 이들의 혼합물이다.

[0028] 다른 적합한 에폭시 수지는 미국 특허 번호 5,112,932에 기재된 바와 같은 옥사졸리돈-함유 화합물을 포함한다. 또한, 진보된 에폭시-이소시아네이트 코폴리머 예컨대 D.E.R. 592 및 D.E.R. 6508로 상업적으로 판매되는 것들 (Dow Chemical)이 사용될 수 있다.

[0029] 각각의 에폭시 수지(들)는 자체로 23°C에서 액체 또는 고체일 수 있다. 에폭시 수지의 혼합물이 존재한다면, 에폭시 수지(들)의 혼합물은 자체로 23°C에서 액체 또는 고체일 수 있다.

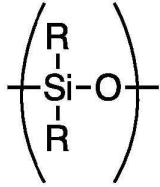
[0030] 아민-작용성 폴리실록산 (AFPS)은 적어도 1종의 1차 또는 2차 아미노기를 갖는 폴리실록산 폴리머 또는 코폴리머이다. AFPS는 바람직하게는 분자당 적어도 2종, 특히 2 내지 4종 또는 2 내지 3종의, 1차 또는 2차 아미노기를 함유한다. 아미노기는 말단 또는 펜던트(pendant)일 수 있다. 가장 바람직하게는, AFPS는 분자당 2종의 말단

1차 또는 2차 아미노기를 함유한다.

[0031] AFPS는 1차 및/또는 2차 아미노기당 당량이, 예를 들면, 350 내지 30,000일 수 있다. 특정 구현예에서, 이러한 당량은 적어도 500 또는 적어도 1000일 수 있으며, 최대 10,000, 최대 5,000 또는 최대 3000일 수 있다.

[0032] 특정 구현예에서, AFPS는 수 평균 분자량이 적어도 700, 적어도 1000 또는 적어도 2000, 최대 60,000, 최대 50,000, 최대 25,000, 최대 10,000 또는 최대 5,000일 수 있다.

[0033] AFPS는 하기 반복 단위를 함유하며:



[0034]

[0035] 여기서 R 그룹은 독립적으로 비치환되거나 치환된 알킬 또는 아릴, 특히 메틸 또는 페닐기 및 가장 바람직하게는 페닐기다. 치환체는 아미노기, 에폭시기 및 에폭시 경화제와 비-반응성이며, 또 다른 폴리실록산 사슬에 결합하지 않는다.

[0036] AFPS는, 예를 들면, 선형 폴리실록산; 분지형 폴리실록산, 적어도 1종의 폴리실록산 블록 및 비닐 폴리머 및/또는 폴리에테르 중 하나 이상의 블록을 갖는 선형 또는 분지형 블록 또는 그래프트 코폴리머일 수 있다. 미국 특허 번호 6,440,572에 기재된 바와 같은 블록 및 그래프트 코폴리머는 아미노기를 포함하도록 변형된 경우에 적합하다.

[0037] 유용한 AFPS는 상업적으로 입수가능한 제품 예컨대 Dow Corning Corporation, Midland, Michigan으로부터의 Xiameter OFX-8630 및 Gelest Inc., Morrisville, Pennsylvania로부터의 DMS-A11, DMS-A15, DMS-A21, DMS A211, DMS-A31, DMS-A32 및 DMS-A35 아미노실록산을 포함한다.

[0038] AFPS는, 예를 들면, 에폭시 수지(들) 및 AFPS의 총 중량의 1 내지 75 퍼센트를 구성할 수 있다. 일부 구현예에서, 이러한 양은, 동일한 기준으로, 1 내지 30 퍼센트, 5 내지 30 퍼센트, 5 내지 20 퍼센트 또는 5 내지 15 퍼센트이다.

[0039] 상기 경화제는 알킬렌 폴리아민, 폴리알킬렌 폴리아민, 폴리메르캡탄, 또는 이들의 2종 이상의 혼합물이다.

[0040] 알킬렌 폴리아민 또는 폴리알킬렌 폴리아민 경화제는 적어도 2개의 아민 질소 원자를 가지며, 최대 10개의 아민 질소 원자를 가질 수 있다. 알킬렌 폴리아민은, 예를 들면, 에틸렌 디아민, 1,2-프로필렌 디아민, 1,3-프로필렌 디아민, 1,4-부탄디아민, 1,2-부탄 디아민, 1,6-헥사메틸렌 디아민, 및 기타 동종의 것을 포함한다. 폴리알킬렌 폴리아민은, 예를 들면, 디에틸렌 트리아민, 트리에틸렌 테트라아민, 테트라에틸렌 펜타아민, 다양한 폴리프로필렌폴리아민, 및 기타 동종의 것을 포함한다.

[0041] 폴리메르캡탄 경화제는 분자당 적어도 2개의 메르캡탄 그룹을 함유하며, 분자당 무려 20개, 무려 10개 또는 무려 6개의 메르캡탄 그룹을 함유할 수 있다. 폴리메르캡탄 경화제의 예는, 예를 들면, 모노메르캡탄카복실산과 다가 알코올의 에스테르, 모노메르캡탄 1가 알코올과 폴리카복실산의 에스테르, 및 미국 특허 번호 4,126,505에 기재된 바와 같은 다른 에스테르-함유 폴리메르캡탄을 포함한다. 폴리메르캡탄의 또 다른 유용한 유형은 미국 특허 번호 4,092,293에 기재된 바와 같은 프로폭실화된 에테르 폴리티올이다. 미국 특허 번호 3,258,495에 기재된 바와 같은 분자량이 750 내지 7000인 폴리메르캡탄-함유 수지, 미국 특허 번호 2,919,255에 기재된 바와 같은 디머캡토폴리설파이드 폴리머, 분자량이 최대 20,000인 티올레이트화 트리글리세라이드 및 티올레이트화 올리고머성 트리글리세라이드, 및 기타 동종의 것이 또한 유용하다.

[0042] 다른 적합한 폴리메르캡탄 경화제는 1,2,3-트리(머캅토메틸) 벤젠, 1,2,4-트리(머캅토메틸) 벤젠, 1,3,5-트리(머캅토메틸) 벤젠, 1,3,5-트리(머캅토메틸)-4-메틸 벤젠, 1,2,4-트리(머캅토메틸)-5-이소부틸 벤젠, 1,2,3-트리(머캅토메틸)-4,5-디에틸 벤젠, 1,3,5-트리(머캅토메틸)-2,6-디메틸 벤젠, 1,3,5-트리(머캅토메틸)-4-하이드록시 벤젠, 1,2,3-트리(머캅토부틸)-4,6-디하이드록시 벤젠, 1,2,4-트리(머캅토메틸)-3-메톡시 벤젠, 1,2,4-트리(머캅토메틸)-4-아미노에틸 벤젠, 1,3,5-트리(머캅토부틸)-4-부톡시 벤젠, 1,2,4,5-테트라(머캅토메틸)-3,6-디메틸 벤젠, 1,2,4,5-테트라(머캅토메틸)-3,6-디메톡시 벤젠, 1,2,4-트리(머캅토메틸)-3-(N,N-디메틸아미노) 벤젠, 1,3,5-트리(머캅토부틸)-4-(N,N-디부틸아미노) 벤젠, 1,2,4,5-테트라(머캅토메틸)-3,6-디하이드록시 벤

젠, 3,4,5-트리(머캅토메틸) 푸란, 2,3,5-트리(머캅토메틸) 푸란, 2-부틸-3,4,5-트리(머캅토메틸) 푸란, 3,4,5-트리(머캅토메틸) 티오펜, 2,3,5-트리(머캅토메틸)티오펜, 2-이소부틸-3,4,5-트리(머캅토메틸) 티오펜, 3,4,5-트리(머캅토부틸)피롤, 2,3,5-트리(머캅토메틸)피롤, 2,4,6-트리(머캅토메틸) 피리딘, 2,3,5-트리(머캅토메틸) 피리딘, 2,4,6-트리(머캅토메틸)-5-부틸 피리딘, 2,4,6-트리(머캅토메틸)-5-비닐 피리딘, 2,3,5-트리(머캅토부틸)-4-알릴 피리딘, 2,3,5-트리(머캅토메틸) 티오나프텐, 2,3,5-트리(머캅토메틸) 퀴놀론, 3,4,6-트리(머캅토메틸) 이소퀴놀린, 4-머캅토메틸페닐-4',5'-디머캅토메틸페닐메탄, 2,2-비스(4,5-디머캅토메틸페닐) 프로판, 2,2-비스(4,6-디머캅토부틸페닐) 부탄, 4-머캅토메틸페닐-3',4'-디머캅토메틸페닐 옥사이드, 4-머캅토메틸페닐-3',4'-디머캅토메틸페닐 설펜, 2,2-비스(4,5-디머캅토메틸페닐) 설펜, 카본산의 3,4-디머캅토메틸페닐 에스테르, 말레산의 3,4-디머캅토메틸페닐 에스테르, 1,3,5-트리(머캅토메틸)-2,4,6-트리메틸벤젠, 2,2-비스(3-부틸-4,5-디머캅토메틸페닐) 헥산, 1,3,5-트리(4-머캅토-2-티아부틸) 벤젠, 1,3,5-트리(4-머캅토-2-옥사부틸) 벤젠, 2,3-비스(4,5-디머캅토부틸-3-클로로페닐) 부탄, 4-머캅토부틸페닐-3',4'-디머캅토메틸페닐 옥사이드, 3-머캅토부틸페닐-2',4'-디머캅토부틸페닐 옥사이드, 2,2-비스(4-하이드록시페닐) 설펜의 디(3,4-디머캅토헥실) 에테르, 2,2-비스(4-하이드록시-5-메톡시페닐) 1,1-디클로로-프로판의 디(3,4-디머캅토부틸) 에테르, 디(2,3-디머캅토프로필) 프탈레이트, 디(3,4-디머캅토부틸) 테트라클로로프탈레이트, 디(2,3-디머캅토프로필) 테레프탈레이트, 디(3,4-디머캅토헥실) 아디페이트, 디(2,3-디머캅토부틸) 말레에이트, 디(2,3-디머캅토프로필) 설포닐디부티레이트, 디(3,4-디머캅토옥틸) 티오디프로피오네이트, 디(2,3-디머캅토헥실) 시트레이트, 디(3,4-디머캅토헤틸) 사이클로헥산디카복실레이트, 폴리아크릴산의 폴리(2,3-디머캅토프로필) 에스테르 및 폴리메타크릴산의 폴리(2,3-디머캅토헥실) 에스테르를 포함한다.

- [0043] 본 발명의 제1 및 제2 측면은 주로 AFPS가 에폭시 수지 조성물 내로 편입되는 방식이 상이하다.
- [0044] 본 발명의 제1 측면에서, AFPS는 에폭시 수지 및 경화제와 함께 블렌딩되며, 모든 성분은 한번에 경화된다. 이들 구현예에서, AFPS는 경화제(들)와 함께 경화제 성분으로 제형화되거나, 에폭시 수지 성분에 개별적으로 첨가될 수 있다.
- [0045] 블렌딩된 에폭시 수지(들), AFPS 및 경화제는 액체 에폭시 수지 상을 형성한다. 이들 성분 중 어느 것이 실온 고체인 경우 또는 성분의 조합이 실온 고체인 경우, 액체 에폭시 수지 상은 액상을 형성하도록 성분 a), b) 및 c)가 용해되는 용매를 함유해야 한다.
- [0046] 상기 용매는 에폭시 수지(들), AFPS(들) 및 경화제(들)가 23℃에서 액체인 용액을 형성하고, 실온에서 1시간 동안 교반 없이 방치할 때 층으로 상 분리되지 않는 유기 화합물이다. 상기 용매는 편리하게는 비등 온도가 35 내지 150℃, 더 바람직하게는 40 내지 100℃인 유기 화합물이다. 적합한 용매의 예는, 예를 들면, 반응성 희석제 예컨대 n-부틸 글리시딜 에테르, 이소프로필 글리시딜 에테르 및 페닐 글리시딜 에테르; 방향족 화합물 예컨대 벤젠, 톨루엔 및 자일렌; 케톤 예컨대 아세톤 및 메틸 에틸 케톤, 할로겐화된 알칸 예컨대 1,1,1-트리클로로에탄, 클로로포름, 사염화탄소 및 1,2-디클로로에탄, 및 글라이콜 에테르를 포함한다.
- [0047] 상기 용매의 양은, 예를 들면, 성분 a), b), c) 및 용매의 총 중량의 1 내지 75 퍼센트일 수 있다.
- [0048] 용매는 바람직하게는 성분 a), b) 및 c)가 모두 실온 액체일지라도 존재한다. 그와 같은 경우에, 상기 용매는 액상의 점도를 감소시키고/시키거나 이들이 혼합된 후 그러나 경화되기 전에 개시 물질이 상 분리되는 것을 방지하는데 도움을 줄 수 있다.
- [0049] 유사하게, 하나 이상의 계면활성제는 개시 물질이 상 분리되는 경향을 방지 또는 감소시키기 위해 액상으로 존재할 수 있다. 유용한 계면활성제의 예는 폴리디메틸실록산-폴리에틸렌 옥사이드 코폴리머, 및 다른 실리콘 및 불소화된 실리콘 계면활성제를 포함한다.
- [0050] 본 발명의 제1 측면에서, 성분 a), b) 및 c)는, 사용될 수 있는 임의의 용매(들) 및/또는 계면활성제 및 하기 기재된 바와 같은 임의의 선택적인 성분과 함께, 혼합물로 형성된다. 경화가 조기에 일어나지 않는다면 혼합 순서는 일반적으로 중요하지 않다. 일반적으로 초기 경화를 방지하기 위해 혼합물을 도포하여 코팅물을 형성하기 직전에 AFPS 및 경화제(들)를 혼합하는 것이 바람직하다. 이러한 혼합물을 형성할 때, AFPS 및 경화제(들) (성분 b) 및 c))는 함께 (경화 전) 에폭시 수지(들)에 의해 제공된 에폭시기의 당량당 약 0.75 내지 1.5 당량, 바람직하게는 0.9 내지 1.25 당량의 아민 질소 원자 및/또는 티올기를 제공한다.
- [0051] 코팅물을 형성하고 그것을 경화시키는 방법은 하기에서 보다 완전히 기재된다.
- [0052] 본 발명의 제2 측면에서, AFPS는 에폭시 수지(들)의 적어도 일부와 예비 반응하여 에폭사이드-함유 예비중합체

를 형성하며, 따라서 경화제(들)와 배합시키기 전에 에폭시 수지 성분의 일부를 형성한다.

- [0053] 예비 반응은 과잉의 에폭시 수지와 함께 수행되어 예비 반응의 생성물은 에폭시기를 함유한다. 상기 예비 반응은 AFPS를, AFPS에서 아미노기의 당량당 적어도 2 당량의 에폭시 수지(들)와 배합시켜 수행될 수 있다. 더 많은 양의 에폭시 수지가 이러한 예비 반응 동안에 존재한다면, 예비 반응 생성물은 전형적으로 에폭시 수지/AFPS 반응 생성물 + 일부 양의 미반응된 에폭시 수지를 함유할 것이다.
- [0054] 상기 예비 반응은 요망하는 경우 에폭시 경화 촉매의 존재 하에, 및 또한 이전에 기재된 바와 같은 용매 및 계면활성제의 존재 하에 수행될 수 있다. 상기 예비 반응은 약 20℃의 낮은 온도에서 수행될 수 있지만, 최대 약 100℃의 고온이 더 빠른 반응을 얻기 위해 종종 바람직하다.
- [0055] 상기 예비 반응이 에폭시 수지의 일부만으로 수행된 경우, 잔존 에폭시 수지(들)는 상기 예비 반응의 생성물과 배합된다.
- [0056] 에폭시 수지/AFPS 반응 생성물 또는 추가의 에폭시 수지와 이들의 혼합물이 실온 액체가 아닌 경우, 이들 물질을 용해시키고 액상을 형성하기 위해 용매가 존재한다. 앞서와 같이, 용매는 이들 물질이 액체가 아니더라도 점도를 감소시키거나 다른 이유로 존재할 수 있다.
- [0057] 코팅 조성물을 형성하기 위해, 에폭시 수지/AFPS 반응 생성물, 임의의 추가의 에폭시 수지(들), 및 경화제가 배합된다. 일반적으로 개시 물질을, 에폭시 수지 성분 및 경화제 성분을 포함하는 2-부분 에폭시 수지 코팅 조성물로 제형화하는 것이 편리하다. 상기 에폭시 수지 성분은 에폭시-작용성 물질(들)을 포함하며, 경화제 성분은 경화제(들)를 포함한다. 그와 같은 경우에, 상기 코팅 조성물은 에폭시 수지와 경화제 성분을 배합하여 형성된다.
- [0058] 본 발명의 제2 측면에서, 경화제(들)는 자체로 (경화 전) 액체 에폭시 수지 상 (에폭시 수지/AFPS 반응 생성물)에 의해 제공된 에폭시기를 뿐만 아니라 존재할 수 있는 추가의 에폭시 수지 성분에 의해 제공된 것들을 포함함)에서 에폭시기의 당량당 약 0.75 내지 1.5 당량, 바람직하게는 0.9 내지 1.25 당량의 아민 질소 원자 및/또는 티올기를 제공한다.
- [0059] 본 발명의 코팅 조성물은 이미 기재된 성분 이외에, 다양한 선택적인 성분을 함유할 수 있다. 하나의 바람직한 그와 같은 성분은 에폭사이드와 아민 또는 메르캅탄의 반응을 촉매하는 하나 이상의 에폭시 경화 촉매(들)이다. 유용한 에폭시 경화 촉매는, 예를 들면, 환형 이미딘 예컨대 1,8-디아자바이사이클로[5.4.0]운데센-7 (DBU) 및 1,5-디아자바이사이클로[4.3.0]노넨-5 (DBN) 및 이들의 페놀계 또는 카복실레이트 염; 3차 아민 예컨대 벤질디메틸아민, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀 및 N,N-디메틸사이클로헥실아민; 이미다졸 예컨대 2-에틸-4메틸이미다졸 및 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸; 포스포늄 화합물 예컨대 테트라페닐포스포늄 테트라(p-톨릴)보레이트; 인산 에스테르; 포스핀 예컨대 트리페닐포스핀; 유기 금속 염 예컨대 주석 옥토에이트 및 아연 옥토에이트, 및 다양한 금속 킬레이트를 포함한다. 임의의 그와 같은 촉매는 촉매적 유효량으로 사용된다. 전형적인 양은 상기 코팅 조성물의 0.01 내지 5 중량 퍼센트이다.
- [0060] 접착제는 하나 이상의 미립자를 함유할 수 있으며, 이는 충전제, 안료, 레올로지 변형 제제로서 기능하거나 일부 다른 목적을 충족시킬 수 있다. 상기 미립자는 입자 크기가, 예를 들면, 최대 50 μm 수 있다. 이들 미립자는, 예를 들면, 상기 코팅 조성물의 총 중량의 1 내지 40%를 구성할 수 있다. 이들은 전형적으로 에폭시 수지 성분으로 제형화된다.
- [0061] 상기 코팅 조성물은 추가로, 다른 첨가제 예컨대 이량체화된 지방산, 희석제, 가소제, 증량제, 비-미립자 착색제, 방화제(fire-retarding agent), 요변제, 팽창제, 유동 조절제, 보존제, 접착 촉진제 및 산화방지제를 함유할 수 있다.
- [0062] 상기 코팅 조성물은 모든 성분을 배합하고, 기관 상에 수득한 조성물의 층을 형성하고, 상기 기관 상의 코팅 조성물 층을 경화시켜 접착성 코팅물을 형성함으로써 적용된다. 상기 층을 적용하는 방법은 특별히 중요하지 않다. 기관에 코팅물을 적용하기 위한 분무, 롤링, 브러싱, 액침 및 기타 종래의 방법이 모두 적합하다. 코팅 두께는 0.1 mil (2.54 μm)과 같이 얇거나 100 mil (2.54 mm) 이상과 같이 두꺼울 수 있다. 원하는 대로 더 두꺼운 코팅물을 형성하기 위해 다중 코트(coat)가 적용될 수 있다.
- [0063] 0 내지 180℃ 이상의 온도에서 경화가 일어날 수 있다. 대형 실외 기관을 코팅하기 위해, 주위 온도 경화가 종종 수행되며, 여기서 경화 온도는 약 10℃ 내지 40℃이다.
- [0064] 경화된 코팅물은 전형적으로 22℃ 및 5 μl 액적에서 광학 접촉각 측정기를 사용하여 측정할 때 적어도 100°의

물 접촉각을 나타낸다. 상기 물 접촉각은 적어도 105° 또는 적어도 110° 일 수 있다.

- [0065] 상기 경화된 코팅물은 하기 실시예에 기재된 모조-파개비 폴-오프 시험(pseudo-barnacle pull-off test)으로 나타난 바와 같이, 효과적인 오염방지 코팅물이다. 상기 시험에 의해 측정된 바와 같이 오염물(fouling)을 제거하는데 요구되는 폴-오프 응력은 전형적으로 하기 실시예에 기재된 바와 같이 참조 예폭시 수지 코팅물에 의해 요구되는 폴-오프 응력의 20% 이하, 및 종종 10% 이하이다. 절대적으로, 폴-오프 응력은 상기 시험에 따라서 최대 1 MPa, 최대 0.5 MPa 또는 최대 0.25 MPa일 수 있다.
- [0066] 본 발명의 이점은, 그것이 많은 기관에 강하게 부착되고, 양호한 부식 보호를 제공하지만, 그럼에도 불구하고 탁월한 오염방지 특성을 갖는다는 점이다. 이러한 특성 조합으로 인해, 그것은 별도의 하부 항-부식, 타이 또는 다른 기저 코트를 적용할 필요 없이 기관에 직접 적용될 수 있다. 유사하게, 오염방지를 위해 본 발명의 코팅물의 최상부에 또 다른 코팅 층을 적용할 필요가 없다. 따라서, 본 발명의 코팅물은 기관에 직접 도포되고, 임의의 추가 최상층이 이 코팅물 위에 도포되지 않는 단독 코팅층 (또는 2 이상의 코트로 적용된다면 코팅층들)일 수 있다 물론, 본원의 코팅 조성물은 요망하는 경우 다층 시스템의 하나 이상의 층으로 적용될 수 있으며, 그와 같은 경우에, 예를 들면, 맨 아래의 부식방지 층, 맨 위의 오염방지 층, 및/또는 중간층일 수 있다.
- [0067] 상기 기관은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 금속, 세라믹, 콘크리트 또는 시멘트, 폴리머성 물질, 리그노셀룰로오스 물질, 임의의 다양한 복합 재료, 또는 코팅될 수 있는 기타 재료일 수 있다. 코팅될 때 코팅물이 오염을 일으키는 해수 또는 담수 생명체와 접촉하게 될 해양 (해수 및 담수 모두 포함) 환경에 노출될 기관이 특히 관심 대상이다. 이들에는 선체, 부표, 바지선, 부두, 오일 및 천연 가스 생산 플랫폼 및 설비, 레비(levy), 댐, 옹벽, 및 다양한 다른 해양 설비가 포함된다. 특히 관심을 끄는 다른 기관으로는 관수로, 기기 표면 예컨대 세탁기 통(washing machine tub), 세탁물 통, 식기세척기 내부, 욕조, 수영장, 도습지(wading pool), 침전지(settling pond), 발효 용기, 싱크대 다른 유체 저장 용기, 하수관, 수로, 농업용 물 저장 및 취급 시스템, 및 미처리된 물에 노출되는 다른 표면이 있다.
- [0068] 다음과 같은 실시예는 본 발명을 설명하기 위해 제공되지만 그것의 범위를 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 모든 부 및 백분율은 달리 나타내지 않는 한 중량 기준이다. 모든 분자량은 달리 나타내지 않는 한 수 평균 분자량이다.
- [0069] 다음과 같은 실시예에서:
- [0070] 예폭시 수지 A는 예폭시 당량이 약 187인, 비스페놀 A의 액체 디글리시딜 에테르이다.
- [0071] 예폭시 수지 B는 예폭시 당량이 약 247인, 예폭시 디사이클로펜타디엔 노볼락 수지이다.
- [0072] 예폭시 수지 C는 예폭시 당량이 약 179인, 예폭시 노볼락 수지이다.
- [0073] 예폭시 수지 D는 수소화된 비스-페놀 A의 디글리시딜 에테르이다. 그것은 약 220의 예폭시 당량을 갖는다.
- [0074] 예폭시 수지 E는 사이클로헥산디메탄올의 디글리시딜 에테르이다. 그것은 약 155의 예폭시 당량을 갖는다.
- [0075] AFPS (아미노-작용성 폴리실록산) A는 0.37% 질소를 함유하는 아민-말단화된 폴리(디메틸실록산)이다. 그것은 약 3800의 아민 당량을 갖는다.
- [0076] AFPS B는 0.6-0.7 중량%의 NH_2 그룹을 함유하는 아미노프로필-말단화된 폴리(디메틸실록산)이다. 그것은 약 5000의 분자량을 갖는다.
- [0077] AFPS C는 1-1.2 중량%의 NH_2 그룹을 함유하는 아미노프로필-말단화된 폴리(디메틸실록산)이다. 그것은 약 3000의 분자량을 갖는다.
- [0078] 폴리메르캅탄 A는 메르캅탄 그룹을 갖고, 분자량이 8,000 내지 15,000이고, 아민가(amine value)가 10 내지 90이고, 활성 수소 당량이 190이고, Jia Di Da Co., Shenzhen, China에 의해 메르캅탄 9044S로 판매되는 화합물이다.
- [0079] TETA는 트리에틸렌 테트라아민의 상업적 등급이다.
- [0080] MEK는 메틸 에틸 케톤이다.
- [0081] 촉매 A는 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀이다.

- [0082] 상용화제는 Momentive Performance Products에 의해 L-8620으로 시판되는 실리콘 계면활성제이다.
- [0083] **실시예 1**
- [0084] 2.3 부의 폴리메르캡탄을 MEK에 용해시켜 50% 용액을 형성한다. 별도로, 2.3 부의 에폭시 수지 A를 동일한 중량의 MEK에 용해시킨다. 0.14 부의 AFPS A를 상기 에폭시 수지 용액에 강하게 교반하면서 첨가하여 탁한 혼합물을 형성한다. 이후 상기 폴리메르캡탄 및 에폭시 수지 용액을 실온에서 혼합하고, 5분 동안 강하게 교반한 후 액적이 육안으로 보이지 않을 때까지 또 3분 동안 초음파 배스에 둔다. 수득한 혼합물의 400 μm 코팅물을 노출된 알루미늄 패널에 도포하고, 실온에서 2일 동안 경화시킨다.
- [0085] 0.5 μl 물 방울을 사용하여, 프랜호퍼(Franhofer) OCA 20 접촉각 계측기를 사용하여 물 접촉각을 측정한다. 접촉각은 112° 이다.
- [0086] 모조-따개비 풀-오프 시험은 도면에서 나타낸 바와 같이 변형된 시험 시료로 Elcometer® 풀-오프 강도 테스트를 사용하여, 하기에서 콜(Kohl) 등에 의해 기재된 바와 같이 수행된다: "Pull-off behavior of epoxy bonded to silicone duplex coatings", *Progress in Organic Coatings*, 1999, 36, pp. 15-20). 도면에서, 기저에 직경이 10 mm인 둥근 알루미늄 스테르드(1)를 에폭시 접착제 층(2)을 통해 알루미늄 기판(4) 상의 본 발명의 코팅물의 층(3)에 접착시킨다. 에폭시 접착제 층(2)은 브랜드명 Araldite® 하에 판매되는 상업적 에폭시 접착제이다. 에폭시 접착제를 알루미늄 스테르드(1)에 도포한 후 코팅 층(2)과 접착시킨다. 에폭시 수지를 실온에서 3일 동안 경화시킨다. 이후, 스테르드(1)를 Elcometer® 기기를 사용하여 코팅층(3)으로부터 화살표 5로 표시된 방향으로 당긴다. 코팅층(3)으로부터 스테르드(1)를 제거하는데 필요한 응력을 측정한다. 모든 경우에, 에폭시 접착제 층(2)과 코팅층(3) 사이에는 부착 파괴(bond failure)가 발생한다. 3개의 복제 샘플을 시험하고, 3개의 샘플의 평균 풀-오프 값은 0.2 MPa이다.
- [0087] **실시예 2**
- [0088] 상이한 코팅 제형을 사용하여 실시예 1을 반복한다. 2.1 부의 폴리메르캡탄을 동등량의 MEK에 용해시킨다. 에폭시 수지 용액은 1.25 부의 에폭시 수지 A, 1.1 부의 에폭시 수지 B, 2.35 부의 MEK 및 0.24 부의 AFPS A를 함유한다. 물 접촉각은 107° 이고, 모조-따개비 풀-오프 응력은 0.2 MPa이다.
- [0089] **실시예 3**
- [0090] 상이한 코팅 제형을 사용하여 실시예 1을 다시 반복한다. 1.0 부의 폴리메르캡탄을 동등량의 MEK에 용해시킨다. 에폭시 수지 용액은 1 부의 에폭시 수지 C, 1 부의 MEK 및 0.1 부의 AFPS A를 함유한다. 물 접촉각은 109° 이고, 모조-따개비 풀-오프 응력은 0.2 MPa이다.
- [0091] **실시예 4**
- [0092] 2.3 부의 에폭시 수지 D를 0.74 부의 MEK에 용해시킨다. 0.28 부의 AFPS B, 0.09 부의 촉매 A 및 0.02 부의 상용화제를 80°C에서 30분 동안 함께 교반시키며, 이 시간 동안 AFPS B를 에폭시 수지의 일부와 반응시켜 미반응된 에폭시 수지 D, 및 에폭시 수지 D와 AFPS B의 에폭시-작용성 반응 생성물의 혼합물을 형성한다. 실온으로 냉각 후, 30분 동안 강하게 교반하면서 0.25 부의 TETA를 넣는다. 수득한 코팅 조성물은 비말동반된 가스 버블이 사라질 때까지 약 5분 동안 실온에서 정치되도록 한다. 코팅물이 제조되고, 실시예 1에 기재된 바와 같이 경화되고 시험된다. 물 접촉각은 110° 이고, 모조-따개비 풀-오프 응력은 0.2 MPa이다.
- [0093] **실시예 5-9 및 비교 샘플 A**
- [0094] 다음과 같은 표에서 나타낸 바와 같은 성분을 사용하여 실시예 4를 반복한다. 물 접촉각 측정 및 모조-따개비 풀-오프 응력의 결과가 측정되고, 표에서 나타낸 바와 같다. 각각의 경우에, 에폭시 수지 및 아미노-작용성 폴리실록산은 조합되고, 실시예 4에 기재된 바와 같이 예비-반응된다.

[0095] 표

샘플	에폭시 수지 D, wt-%	AFPS 유형, wt.-%	TETA, wt-%	Compat., Wt-%	촉매, wt- %	MEK, wt-%	물 접촉각	모조-파개비 폴-오프 응력, MPa
실시예 5	55.5	B, 15.5	6	0.5	2.5	20	111	0.2
실시예 6	62.5	C, 7.6	6.8	0.5	2.5	20	109	0.2
실시예 7	55.5	C, 15.5	6	0.5	2.5	20	107	0.2
실시예 8	48.9	C, 23.2	5.3	0.4	2.1	20	110	0.2
실시예 9	54.6	B, 6.6	5.9	0.5	2.4	30	110	0.2
비교 실시예 A*	74.1	없음	5.9	0	0	20	78	>2.5

*본 발명의 실시예가 아님. “Compat.”는 상용화제를 나타냄.

[0096]

[0097] 실시예 10

[0098]

2.6 부의 에폭시 수지 E를 0.44 부의 MEK에 용해시킨다. 0.34 부의 AFPS A, 0.1 부의 촉매 A 및 0.02 부의 계면활성제를 80℃에서 20분 동안 함께 교반시키며, 이 시간 동안 AFPS A를 에폭시 수지의 일부와 반응시켜 에폭시 수지 E와 AFPS B의 에폭시-작용성 반응 생성물, 및 미반응된 에폭시 수지 E의 혼합물을 형성한다. 냉각시 탁한 혼합물이 형성된다. 실온에서, 30분 동안 강하게 교반하면서 0.5 부의 TETA를 넣는다. 수득한 코팅 조성물은 비말동반된 가스 버블이 사라질 때까지 약 5분 동안 실온에서 정치되도록 한다. 코팅물이 제조되고, 실시예 1에 기재된 바와 같이 경화되고 시험된다. 물 접촉각은 109° 이고, 모조-파개비 폴-오프 강도는 0.2 MPa이다.