



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년07월20일
(11) 등록번호 10-1167137
(24) 등록일자 2012년07월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 5/16 (2006.01) C09D 5/14 (2006.01)
C09D 133/08 (2006.01) C09D 133/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7017311
(22) 출원일자(국제) 2005년01월19일
심사청구일자 2009년08월25일
(85) 번역문제출일자 2006년08월28일
(65) 공개번호 10-2006-0130185
(43) 공개일자 2006년12월18일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/000563
(87) 국제공개번호 WO 2005/075582
국제공개일자 2005년08월18일
(30) 우선권주장
04075343.6 2004년02월03일
유럽특허청(EPO)(EP)
60/543,281 2004년02월11일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020010101592 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
아크조노벨코팅스인터내셔널비.브이.
네델란드 아른헴 비엠 6824 벨페르베그 76
(72) 발명자
솔로몬 트레버
영국 더럼 콘서트 캐슬사이드 힐크레스트 1
싱클레어-데이 존 데이비드
영국 타인 및 위어 라이튼 그린사이드 채스퍼 에버뉴 13
핀니 알리스타 앤드류
영국 타인 및 위어 위트리 베이 펠튼 에버뉴 11
(74) 대리인
김명신, 박장규, 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 최영희

(54) 발명의 명칭 방오성 코팅 조성물 및 인공 구조물에서의 이의 용도

(57) 요약

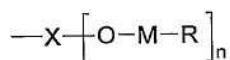
방오성 코팅 조성물(antifouling coating composition)에 관한 것으로서,

상기 방오성 코팅 조성물은 하기 성분 a), b) 및 c)를 포함하며,

실질적으로 살균성 아연 화합물(biocidal zinc compound)과 로진이 없고, 성분 c)인 구리계 살균제의 금속성 구리 함량은 구리계 살균제의 총량을 기준으로 2 중량% 이하인 것을 특징으로 한다:

a) 하기 화학식 1로 표시되는 말단기를 1개 이상 함유하는 아크릴 주쇄(acrylic backbone)를 갖는 필름-형성 폴리머 (A) 20 중량% 내지 100 중량%(필름-형성 성분의 총량을 기준으로 계산함):

(화학식 1)



(상기 화학식 1에 있어서,

X는 —C(=O)— , —C(S)— , —P(=O)— 또는 —P(=O)(R')— 로 나타내며;

M은 원자가 2가 이상이며, 이온화 정도가 알칼리 금속 보다 적은 주기율표 I b, II a, II b, III a, III b, IV b, V a, VI a, VI b, VII a 및 VIII 족의 금속이고;

n은 1 내지 2의 정수이며;

R은 —S—C(=S)—R1 , —O—C(=O)—R1 , —O—C(S)—R1 , —O—R1 , —S—R1 및 —O—S(=O)—R1 로 이루어진 군으로부터 선택된

유기 잔기를 나타내고; 및

R1은 1가 유기 잔기임)

b) 폴리머 (B) 80 중량% 내지 0 중량%; 및

c) 수생 생물(aquatic organism)) 용의 구리계 살균제(copper-based biocide).

특허청구의 범위

청구항 1

방오성 코팅 조성물(antifouling coating composition)로서,

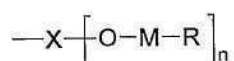
상기 방오성 코팅 조성물은 하기 성분 a), b) 및 c)를 포함하며,

상기 방오성 코팅 조성물의 총 함량을 기준으로 1 중량% 이하의 로진과 1 중량% 이하의 살균성 아연 화합물(biocidal zinc compound)을 포함하고,

하기 성분 c)인 구리계 살균제의 금속성 구리 함량은 구리계 살균제의 총량을 기준으로 2 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 방오성 코팅 조성물:

a) 하기 화학식 1로 표시되는 말단기를 1개 이상 함유하는 아크릴 주쇄(acrylic backbone)를 갖는 필름-형성 폴리머 (A) 20 중량% 내지 100 중량%(필름-형성 성분의 총량을 기준으로 계산함):

(화학식 1)



(상기 화학식 1에 있어서,

X는 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$, $\text{—}\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C—}$, $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P—}$ 또는 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P—}$ 로 나타내며;

M은 Cu, Zn 또는 Te이고;

n은 1 내지 2의 정수이며;

R은 $\text{—}\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C—R1}$, $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R1}$, $\text{—}\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C—R1}$, —O—R1 , —S—R1 및 $\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S—R1}$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 유기 잔기를 나타내고; 및

R1은 1가 유기 잔기임)

b) $-X-[O-M-R]_n$ 말단기가 없으며 수 중에서 반응성인, 약한 수가용성, 수민감성(water-sensitive), 또는 수 중에서 불용성인 폴리머들로 이루어진 군으로부터 선택된 폴리머 (B) 80 중량% 내지 0 중량%(필름-형성 성분의 총량을 기준으로 계산함), 여기서 상기 폴리머 (B)는, 폴리비닐 메틸 에테르; 폴리비닐 에틸 에테르; 알키드 수지; 변성 알키드 수지; 폴리우레탄; 포화 폴리에스테르 수지; 폴리 N-비닐 피롤리돈; 에폭시 폴리머; 에폭시 에스테르; 에폭시 우레탄; 폴리우레탄; 아마인유, 히마시유, 콩기름, 또는 이들의 유도체; 비닐 에테르 폴리머; 또는 폴리아민으로부터 선택됨; 및

c) 산화제1구리(cuprous oxide), 티오시아테이트 제1구리(cuprous thiocyanate), 황산제1구리(cuprous sulphate) 또는 구리 피리치온(copper pyrithione)에서 선택된, 수생 생물(aquatic organism) 용의 구리계 살균제(copper-based biocide).

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

필름-형성 폴리머 (A)는 X를 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$ 로 나타내며, M은 구리이고, R은 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R1}$ (상기 화학식에서, R1은 1

가 유기 잔기임)로 나타내는 아크릴 폴리머인 것을 특징으로 하는 방오성 코팅 조성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서,

수생 생물 용의 구리계 살균제는 산화제1구리(cuprous oxide)의 총량을 기준으로 2 중량% 이하인 금속성 구리 함량을 갖는 산화제1구리를 포함하는 것을 특징으로 하는 방오성 코팅 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

산화제1구리는 산화제1구리의 총량을 기준으로 1 중량% 이하의 금속성 구리 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 방오성 코팅 조성물.

청구항 6

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서,

수생 생물 용의 구리계 살균제는 구리 피리치온을 함유하는 것을 특징으로 하는 방오성 코팅 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

수생 생물 용의 구리계 살균제는 산화제1구리와 구리 피리치온의 총량을 기준으로 금속성 구리 함량이 2 중량% 이하인 산화제1구리의 배합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방오성 코팅 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

필름-형성 폴리머 (A)는 X를  으로 나타내며, M은 구리이고, R은 끓는점이 115 °C 이상이고, 산가는 50 mg KOH/g 내지 950 mg KOH/g인 유기 모노염기 카르복실산 잔기인 아크릴 폴리머이며;

수생 생물 용의 구리계 살균제는 산화제1구리와 구리 피리치온의 총량을 기준으로 금속성 구리 함량이 2 중량% 이하인 산화제1구리의 배합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방오성 코팅 조성물.

청구항 9

오염 수질 환경(fouling aquatic environment)에 침지되는 인공 구조물(man-made structure)을 보호하는 방법으로서,

상기 구조물을 제 1 항 또는 제 3 항에 따른 방오성 코팅 조성물로 코팅하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

수질 환경은 15 psu 이하의 염도를 갖는 수생 환경인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

오염 수질 환경에 침지되는 인공 구조물로서,

제 1 항 또는 제 3 항에 따른 코팅 조성물로 코팅되는 것을 특징으로 하는 인공 구조물.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

15 psu 이하의 염도를 갖는 수생 환경에 침지되는 것을 특징으로 하는 인공 구조물.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

구조물의 수명 중 일부 기간 동안에는 수질 환경은 15 psu 이하의 염도를 갖는 수생 환경에 침지되고, 구조물의 수명 중 일부 기간 동안에는 15 psu 초과 내지 35 psu 이하의 염도를 갖는 염 수질 환경(saline aquatic environment)에 침지되는 것을 특징으로 하는 인공 구조물.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 염도에 상관없이 수질 환경에 침지된 인공 구조물 상의 코팅재로서 적당한 양호한 저장 특성을 갖는 방오성 코팅재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수 중에 침지되는 인공 구조물, 예컨대 보트 선체, 부표, 시추기(drilling platform), 오일 제조 리그(oil production rig) 및 파이프는 녹조 식물, 갈조 식물, 갑각 동물, 패류 등과 같은 수생 생물로 오염되기 쉽다. 이러한 구조물은 금속인 것이 일반적이지만 기타 구조 재료, 예컨대 목재, 유리 섬유 또는 콘크리트를 포함할 수도 있다. 상기와 같은 오염(fouling)은 수 중을 통과해 움직일 때 마찰 저항을 증가시켜 속도를 감소시키고 연료 비용을 증가시키므로 보트 선체에 방해 요소가 된다. 상기와 같은 오염은 고정된 구조물, 예컨대 시추기와 오일 제조 리그의 다리에도 방해 요소가 되는데, 이것은 두꺼운 오염 층으로 파동과 조류에 저항하여 구조물에 예상하지 못하고 발생 가능성 있는 위험 압력이 생길 수 있으며, 두번째로 이러한 오염이 구조물의 응력 균열 및 부식과 같은 결함의 조사를 어렵게 만들기 때문이다. 냉각수의 취수구 및 유출구와 같은 파이프에서도 오염에 의해 유효 단면적이 감소하고 결과적으로 흐름 속도를 감소시키기 때문에 방해 요소가 된다. 방오성 코팅 조성물은 일반적으로 구조물의 침지 영역 상의 탑-코트로서 도포하여 일반적으로 수생 생물에 대한 살균제를 방출시켜 갑각 동물 및 조류와 같은 수생 생물의 정착과 성장을 억제시킬 것이다.

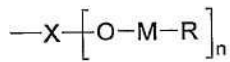
[0003] 통상적으로 방오성 코팅 조성물은 코팅 조성물로부터 침출된 살균성 안료와 비교적 불활성인 결합제를 포함한 다. 사용되는 결합제 중에서는 비닐 수지 및 로진 또는 로진 유도체가 있다. 비닐 수지는 수불용성이며, 비닐 수지를 기본으로 하는 코팅 조성물은 고농도의 안료를 사용하여 안료 입자 사이를 접촉시켜 침출(leaching)을 확실하게 한다. 로진은 수 중에서 거의 녹지 않는 경질이며 부서지기 쉬운 수지(hard brittle resin)이다. 로진계 방오성 코팅 조성물은 가용성 매트릭스 또는 침식 코팅 조성물(soluble matrix or eroding coating composition)과 관련이 있다. 살균성 안료는 사용하는 로진 결합제 매트릭스에서 아주 서서히 침출되어 로진의 골격 매트릭스를 떠나, 선체 표면을 씻어내게 되어 코팅 조성물 필름 내 깊숙한 곳으로부터 살균성 안료를 침출시킨다.

[0004] 최근 몇 년 동안의 많은 성공적 방오성 코팅 조성물은 살균성 트리-유기주석 부분이 화학적으로 결합되어 있으며, 수질 환경에서 살균제 부분이 서서히 가수분해되는 폴리머 결합제를 기본으로 하는 "자기 연마형 코폴리머(self-polishing copolymer)" 코팅 조성물이다. 상기와 같은 결합제 시스템에서, 직쇄형 폴리머 단위의 측기는 수성 매질 내의 반응에 의해서 제1 공정에서 분리되며, 결과적으로 남아있는 폴리머 골격(polymer framework)은 수용해성 또는 수분산성(water-dispersible)이 된다. 제2 공정에서 선체 상의 코팅 조성물 층의 표면에서 수용해성 또는 수분산성 골격은 씻겨 나가거나 또는 부식된다. 이러한 코팅 조성물 시스템은 예를 들어 GB-A-1 457 590에 기재되어 있다.

[0005] 트리-유기주석의 사용을 전세계적으로 금지하고 있기 때문에 방오성 조성물에 사용할 수 있는 대안적인 방오성 물질이 필요하다. 비-살균성 부분을 방출시키는 자기 연마형 코폴리머 코팅 조성물은 EP-A-69 559, EP-A-529 693, WO-A-91/14743, WO-A-91/09915, GB-A-231 070 및 JP-A-9-286933에 기재되어 있다.

[0006] 비-살균성 부분을 방출시키는 장래성이 매우 큰 자기 연마형 코폴리머 코팅 조성물은 예를 들어 EP-A-204 456 및 EP-A-779 304에 기재되어 있다. 코팅 조성물에 사용되는 결합제는 하기 화학식 1의 말단기를 1개 이상 함유하는 아크릴 주쇄를 포함한다:

화학식 1



(상기 화학식 1에 있어서,

X는 ---C(=O)--- , ---S(=O)--- , ---P(=O)--- 또는 ---P(=O)(R')_2--- 를 나타내며;

M은 예를 들어 아연, 구리 및 텔루륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속이고;

n은 1 내지 2의 정수이며;

R은 ---S(=O)---R1 , ---O---C(=O)---R1 , ---O---C(=S)---R1 , ---O---R1 , ---S---R1 및 $\text{---O---S(=O)_2---R1}$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 유기 잔기를 나타내고; 및

R1은 1가 유기 잔기임)

결합제는 수생 생물 용의 살균제와 혼합하는 것이 일반적이다.

상기 형태의 상업적으로 성공한 방오성 코팅 조성물은 X가 ---C(=O)--- 이며, M은 구리이고, R은 ---O---C(=O)---R1 로 나타내는 결합제를 포함하는 것이 가장 일반적이며, 상기 결합제는 산화제1구리(cuprous oxide) 및 살균성 아연 화합물, 예컨대 아연 피리치온과 혼합한다.

가장 최근에 방오성 코팅 조성물이 개발되었으며, 상기 방오성 코팅 조성물은 결합제가 로진 물질과 보조 필름-형성 수지를 포함하며, 보조 필름-형성 수지는 산-관능성 필름 형성 폴리머를 포함하며, 상기 산 기는 해수 중으로 변화, 분해 또는 가수분해할 수 있는 기에 의해서 블록화되어 해수에 가용성인 폴리머, 및 선택적으로는 일부의 비-가수분해 수불용해성 필름-형성 폴리머를 남긴다. 이러한 코팅 조성물은 WO 02/02698에 기재되어 있다.

그러나 허용가능한 특성을 갖는 방오성 코팅 조성물이 당업에 공지되어 있다고 해도 개선된 특성을 갖는 제품은 여전히 필요하다.

우선 액체 상태에서의 장기간 저장 안정성(저장 수명)이 증가된 코팅 조성물이 필요하다는 것을 확인하였다. 또한 염도에 상관없이 모든 수질 환경에서 효과가 좋은 방오성 코팅 조성물이 필요하다. 상기에 대해서는 하기에 명확하게 설명할 것이다.

배와 기타 인공물에 있어서의 해양 건설 산업에서 땅 위에 제작하거나 또는 부선거(floating dry-dock) 내에 제작하여 주요 구조의 제조를 완료한 후 물에 띄우거나 또는 부동시키는 작업을 실행하는 것이 통상적이다. 이후에 배 또는 기타 인공물 제작이 완료되며, 이러한 구조물은 수질 환경하에 침지되어 있는 동안 적합해진다. 여러 나라에서 예를 들어 유럽, 예컨대 루마니아 또는 중국에서는 배와 기타 인공물을 염도가 낮은 물 또는 담수 수질 환경, 예컨대 발트해 또는 강이나 강어귀에 띄운다. 이후에 이러한 많은 구조물은 통상적인 작동 중에 염도가 높은 기타 수질 환경 또는 해수와 접하게 될 것이다. 어떤 경우에 구조물은 예를 들어 배가 강 또는 강어귀와 바다 사이를 규칙적으로 오고가는 경우의 수질 환경의 염도 변화를 접하게 될 것이다.

해수나 염도가 높은 수질 환경에서도 성능이 좋은 방오성 코팅 조성물은 담수 또는 염도가 낮은 수질 환경에서는 실질적으로 성능이 좋지 않거나 매우 불량할 수 있다는 것이 확인되었다.

예를 들어 X가 ---C(=O)--- 이며, M이 구리이고, R이 ---COO---R1 으로 표시되며, 산화제1구리 및 살균성 아연 화합물, 예컨대 아연 피리치온과 결합된 결합제를 포함하며 상기에서 설명한 상업적으로 성공한 방오성 코팅 조성물은 염수 또는 반염수 수질 환경에 침지되어 있는 경우에는 물리 및 기계적 특성이 탁월하고 오래 견디는 것이 일반적이지만 담수 또는 염도가 낮은 수질 환경에 노출되는 경우에는 과도한 연화(softening), 크래킹(cracking), 블리스터링(blistering) 또는 층간분리(delamination)가 나타나는 것이 확인되었다.

[0022] 또 다른 예를 들면 WO 02/02698에 기재된 로진계 방오성 코팅 조성물은 해수 또는 염도가 높은 수질 환경에서 보다는 담수 또는 염도가 낮은 수질 환경에 침지되는 경우 물리적 및 기계적 특성이 더 불량하다. 또한 로진계 코팅 조성물은 로진이 없는 자기 연마형 방오성 코팅 조성물 보다 방오 성능의 지속성이 적게 나타나는 것이 일반적이다.

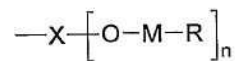
[0023] 놀랍게도 염도와는 상관 없이 모든 수질 환경에서의 성능이 좋은 능력과 함께 액체 상태에서의 장기 저장 안정성(저장 수명)이 양호한 방오성 코팅 조성물은 특수 금속성 금속 함량을 갖는 특이 살균제를 선택함으로써 획득할 수 있으며, 이러한 조성물은 실질적으로 살균성 아연 화합물과 로진이 없어야 한다는 것이 확인되었다.

발명의 상세한 설명

[0024] 따라서 본 발명은 하기 성분 a), b) 및 c)를 포함하는 방오성 코팅 조성물에 관한 것으로서, 이러한 방오성 코팅 조성물은 실질적으로 살균성 아연 화합물 및 로진 없으며, 성분 c)인 구리계 살균제는 구리계 살균제의 총량을 기준으로 2 중량% 이하의 금속성 구리 함량을 갖는 것을 특징으로 한다:

[0025] a) 하기 화학식 1로 표시되는 말단기를 1개 이상 함유하는 아크릴 주쇄를 갖는 필름-형성 폴리머 (A) 20 중량% 내지 100 중량%(필름-형성 성분의 총량을 기준으로 계산함):

[0026] (화학식 1)



[0027]

[0028] (상기 화학식 1에 있어서,

[0029] X는 ---C(=O)--- , ---S(=O)--- , ---P(=O)--- 또는 ---P(=O)(R')--- 로 나타내며;

[0030] M은 원자가가 2가 이상이며, 이온화 정도가 알칼리 금속 보다 적은 주기율표 Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, VIa, VIb, VIIa 및 VIII 족의 금속이고;

[0031] n은 1 내지 2의 정수이며;

[0032] R은 ---S(=O)---R1 , ---O---C(=O)---R1 , ---O---C(=S)---R1 , ---O---R1 , ---S---R1 및 $\text{---O---S(=O)(R1)---}$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 유기 잔기를 나타내고; 및

[0033] R1은 1가 유기 잔기임)

[0034] b) 필름-형성 성분의 총량을 기준으로 $\text{---X---[O---M---R]}_n$ 말단 기가 없으며, 수 중에서 반응성이고, 약한 수가용성이거나 또는 수민감성이거나, 또는 수 중에서 불용성인 폴리머들로 이루어진 군으로부터 선택된 폴리머 (B) 80 중량% 내지 0 중량%; 및

[0035] c) 수생 생물 용의 구리계 살균제.

[0036] M은 원자가가 2가 이상이며, 이온화 정도가 알칼리 금속 보다 적은 주기율표 Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, VIa, VIb, VIIa 및 VIII 족의 금속이다. Ca, Mg, Zn, Cu, Te, Ba, Pb, Fe, Co, Ni, Si, Ti, Mn, Al, Bi 및 Sn 중 1개 이상을 사용하는 것이 바람직하다. Cu, Zn 및 Te 중 1개 이상을 사용하는 것이 보다 바람직하며, Cu 및 Zn 중 1개 이상을 사용하는 것이 보다 더 바람직하고, Cu를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0037] 필름-형성 폴리머 (A)는 X를 ---C(=O)--- 으로 나타내며, M은 구리이고, R은 ---O---C(=O)---R1 로 나타내는 아크릴 폴리머인 것이 바람직하다. $\text{---X---[O---M---R]}_x$ 대신에 ---COOH 기가 있는 어미 아크릴 폴리머(parent acrylic polymer)의 산가는 25 mg KOH/g 내지 350 mg KOH/g이 바람직하다. 이러한 가수분해형 폴리머(hydrolysable polymer)

는 EP-A-204456 및 EP-A-342276의 방법에 의해서 제조할 수 있다. 가수분해형 폴리머의 구리 함량은 0.3 중량% 내지 20 중량%인 것이 가장 바람직하다. 구리 함유 필름-형성 폴리머 (A)는 알콜 잔기가 거대한 탄화수소 라디칼(bulky hydrocarbon radical) 또는 연질 부분(soft segment)을 포함하는 아크릴 또는 메타크릴 에스테르, 예를 들어 4개 이상의 탄소원자를 갖는 분지쇄형 알킬 에스테르, 또는 6개 이상의 원자를 갖는 시클로알킬 에스테르, 선택적으로 말단 알킬 에테르기를 갖는 폴리알킬렌 글리콜 모노아크릴레이트 또는 모노메타크릴레이트, 또는 카프로락톤과 2-히드록시에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 부가물을 포함하는 코폴리머인 것이 바람직하며, EP-A-779304에 기재되어 있다.

[0038] R은 끓는점이 115 °C 이상이며 산가는 50 mg KOH/g 내지 950 mg KOH/g인 유기 모노염기 카르복실산의 잔기인 것이 바람직하다. 끓는점은 특정한 상한선이 없으며, R은 실질적으로 비-휘발성 산의 잔기일 수 있다. 이러한 물질은 끓는 온도 또는 분해 온도가 500 °C 이하인 것이 일반적이다. 유기 모노염기 카르복실산은 끓는점이 높은 산(high-boiling acid)일 수 있다. 이러한 산은 지방족, 방향족, 직쇄형, 분지쇄형, 지환족 및 헤테로고리일 수 있다. R은 하기와 같은 산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1개 이상의 잔기인 것이 특히 바람직하다: 벤조산, 살리실산, 3,5-디클로로벤조산, 라우린산, 스테아린산, 니트로-벤조산, 리놀레산, 리시놀레산, 12-히드록시 스테아린산, 플루오로아세트산, 펠린산, 0-크레조티닌산, 나트톨-1-카르복실산, p-옥시-벤조산, 클로로아세트산, 디클로로아세트산, 나프텐산, p-페닐 벤조산, 리토졸린산, 페녹시 아세트산, 2,4-디클로로페녹시 아세트산, 올레인산, 벌사틱산, 니코틴산, 페니실린산 등, 또는 아미에탄, 피마란, 이소피마란 또는 랩덴 스킨렉톤, 예컨대 예를 들어 아비에트산, 네오아비에트산, 레보피말산, 텍스트로피말산, 샌드아라코피말산 등(개별적으로 또는 결합하여 사용할 수 있음)을 갖는 디터페노이드 산.

[0039] 필름-형성 폴리머 (A)는 3 중량% 이상, 바람직하게는 6 중량% 이상, 보다 바람직하게는 10 중량% 이상의 양으로 코팅 조성물에 존재하는 것이 일반적이다. 상기는 60 중량% 이하, 바람직하게는 50 중량% 이하, 보다 바람직하게는 45 중량% 이하의 양으로 존재하는 것이 일반적이다.

[0040] 필름-형성 폴리머 (A)는 고형물이 많은 수지(high solids resin)라고도 말 할 수 있다. 이러한 수지를 사용함으로써 코팅 조성물은 400 g/L 이하, 바람직하게는 350 g/L 이하의 휘발성 유기 화합물(VOC) 함량을 갖는 것으로 수득될 수 있다.

[0041] 필름-형성 폴리머 (A)는 하기와 같이 제조할 수 있다:

[0042] i) 불포화 유기산 모노머 및 추가 불포화 모노머를 중합시키고, 수득된 아크릴 수지와 금속 화합물 및 모노염기 산을 반응시키거나 또는 상기 아크릴 수지와 모노염기 산의 금속 염을 반응시키는 공정; 또는

[0043] ii) 불포화 유기산 모노머와 금속 화합물 및 모노염기 산을 반응시키거나 또는 불포화 유기산 모노머와 모노염기 산의 금속 염을 반응시키고, 수득된 금속 함유 불포화 모노머를 또 다른 불포화 모노머로 중합시키는 공정.

[0044] 수율을 높이기 위해서는 공정 i)가 바람직하다.

[0045] 상기에서 언급한 불포화 유기산 모노머는 1개 이상의 카르복실기를 갖는 불포화 화합물, 예를 들면 불포화 모노염기 산, 예컨대 (메트)아크릴산; 불포화 이염기 산 및 이의 모노알킬 에스테르, 예컨대 이의 모노알킬 에스테르를 포함하는 말레산 및 이의 모노알킬 에스테르를 포함하는 이타콘산; 불포화 모노염기 산 히드록시알킬 에스테르-이염기 산 부가물, 예컨대 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트-말레산 부가물, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트-프탈산 부가물, 및 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트-숙신산 부가물로 이루어진 군으로부터 선택할 수 있다. 본 상세한 설명에서 (메트)아크릴산이라는 용어는 메타크릴산 및 아크릴 산 중 어느 쪽을 의미하는 것으로 사용한다.

[0046] 추가 불포화 모노머는 (메트)아크릴산의 다양한 에스테르, 예를 들면 알킬 (메트)아크릴레이트, 1개 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 에스테르 부분, 예컨대 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, i-프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, i-부틸 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트 및 스테아릴 (메트)아크릴레이트; 히드록시-함유 알킬 (메트)아크릴레이트, 1개 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 에스테르 부분, 예컨대 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트 및 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트; (메트)아크릴 산의 환형 탄화수소 에스테르, 예컨대 페닐 (메트)아크릴레이트 및 시클로헥실 (메트)아크릴레이트; (메트)아크릴레이트의 폴리알킬렌 글리콜 에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜 모노 (메트)아크릴레이트 및 폴리에틸렌 글리콜 모노 (메트)아크릴레이트(중합 정도는 2 내지 50 범위임); C₁₋₃ 알콕시알킬 (메트)아크릴레이트; (메트)아크릴아미드;

비닐 화합물, 예컨대 스티렌, 알파-메틸스티렌, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 벤조에이트, 비닐톨루엔 및 아크릴로니트릴; 크로톤산의 에스테르; 및 불포화 이염기 산의 디에스테르, 예컨대 말레산 디에스테르 및 이타콘산 디에스테르로 이루어진 군으로부터 선택할 수 있다. (메트)아크릴산의 상기에서 언급한 에스테르 중에서 에스테르 부분은 바람직하게 1개 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 기, 보다 바람직하게는 1개 내지 6개 탄소 원자를 함유하는 알킬 기이다. 바람직한 특이 화합물은 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메틸)아크릴레이트 및 시클로헥실 (메트)아크릴레이트이다.

[0047] 상기에서 언급한 불포화 유기산 모노머 및 기타 불포화 모노머는 각각 단독으로 사용하거나 또는 2개 이상의 종류를 혼합하여 사용할 수 있다.

[0048] 필름-형성 폴리머 (A)의 산가는 25 mg KOH/g 내지 350 mg KOH/g이 바람직하다. 산가가 25 mg KOH/g 이하라면 측쇄에 부착되는 금속 염의 양은 효과적인 방오 특성과 자기 연마 특성을 위해서는 너무 낮다. 산가가 350 mg KOH/g 이상 이라면 가수분해율이 너무 높아 방오 코팅의 제공 수명이 크게 감소할 것이다. 또한 산가가 높은 결과로 필름-형성 폴리머 (A)의 점도가 증가하여 낮은 VOC 코팅제에 사용하기에 덜 적당하게 된다. 산가는 100 mg KOH/g 내지 250 mg KOH/g이 적당하다.

[0049] 방오성 코팅제는 구리계 살균제의 총 중량을 기준으로 금속성 구리 함량이 2 중량% 이하인 수생 생물 용의 구리계 살균제를 포함한다. 바람직하게 금속성 구리 함량은 1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.8 중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 0.7 중량% 이하이다. 구리계 살균제가 2 중량% 이상의 금속성 구리 함량을 갖는다면 본 발명의 목적이 획득되지 않는다.

[0050] 낮은 금속성 구리 함량을 갖는 수생 생물 용의 구리계 살균제는 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이상, 바람직하게는 5 중량% 이상, 보다 바람직하게는 10 중량% 이상, 가장 바람직하게는 25 중량% 이상의 양으로 존재하는 것이 일반적이다. 구리계 살균제는 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 75 중량% 이하, 바람직하게는 70 중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 60 중량% 이하의 양으로 존재하는 것이 일반적이다.

[0051] 수생 생물 용의 이러한 구리계 살균제의 예로는 산화제1구리, 티오시아테이트 제1구리, 황산제1구리 또는 구리 피리치온을 포함한다. 이러한 구리계 살균제는 단독으로 사용하거나 또는 이러한 화합물 중 1개 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0052] 양호한 전체 물리적 및 방오성 특성의 관점에서 낮은 금속 함량을 갖는 산화제1구리가 본 발명에 따른 방오성 코팅 조성물에 사용하기에 바람직한 구리계 살균제이다. 산화구리가 산화제1구리 중 불순물로서 존재하기 때문에 코팅 조성물은 산화제1구리의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이하, 바람직하게는 6 중량% 이하, 보다 바람직하게는 3 중량% 이하의 산화구리의 양을 함유할 수 있다.

[0053] 추가의 바람직한 실시양태에서 본 발명에 따른 방오성 코팅 조성물은 2 중량% 이하의 금속성 구리 함량을 갖는 산화제1구리와 구리 피리치온의 혼합물을 포함한다. 이러한 경우에 산화제1구리는 20 중량% 내지 60 중량%의 양으로 존재하는 것이 바람직하며, 구리 피리치온은 1 중량% 내지 15 중량%의 양으로 존재하는 것이 바람직하다.

[0054] 상기에서 지시한 것과 같이 본 발명의 코팅 조성물은 살균성 아연 화합물이 실질적으로 없으며, 로진도 실질적으로 없다. 이러한 요구 사항이 충족되지 않으면 본 발명의 유리한 효과가 수득되지 않는다. 본 발명의 내용에서 실질적으로 없다는 것의 의미는 문제가 되는 성분이 코팅 조성물의 특성에 유해한 영향을 주는 양으로 존재하지 않는다는 것을 의미한다.

[0055] 본 응용에 있어서 이것은 코팅 조성물이 1 중량% 이하의 로진과 1 중량% 이하의 살균성 아연 화합물, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이하의 로진과 0.1 중량% 이하의 살균성 아연 화합물을 포함한다는 것을 의미한다(상기 중량%는 코팅 조성물의 총 함량을 기준으로 계산한 것임).

[0056] 본 응용의 관점에서 살균성 아연 화합물은 방오성 코팅 조성물에 사용하여 수생 오염 생물(aquatic fouling organism)에 살균성 영향을 제공하는 아연 화합물이다. Zn-함유 폴리머 (A)는 본 발명의 관점에서 살균성 Zn 화합물이 아니다.

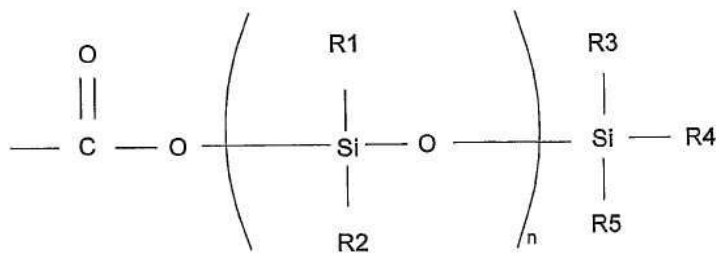
[0057] 순조로움을 목적으로 본 발명의 문맥에서 로진이 없다는 것의 의미는 유리 로진(free rosin)이 없다는 것을 의미하는데, 즉 폴리머 (A) 또는 폴리머 (B)와 결합하지 않은 로진이 없다는 것을 의미한다. 유리 로진이 존재하면 방오성 코팅 조성물의 성능이 감소한다.

[0058] 코팅 조성물은 예를 들어 비-휘발성 물질의 총 부피의 생성물 중에 안료 및/또는 연장제 및/또는 기타 고형

입자 총 부피의 비율로서 규정(퍼센트로 나타냄)하여 15 % 내지 55 %의 안료 부피 농도를 갖는 것이 바람직하다.

- [0059] 2 중량% 이하의 금속성 구리 함량을 갖는 수생 생물 용의 구리계 살균제에 더하여 본 발명에 따른 방오성 코팅 조성물은 수생 생물 용의 살균성 특성을 갖는 추가 성분을 선택적으로 포함한다.
- [0060] 추가로 방오성 코팅 조성물은 1개 이상의 비-살균성 안료, 및/또는 첨가제, 예컨대 1개 이상의 증점제 또는 요변성제, 1개 이상의 습윤제, 가소제, 충전제, 액상 담체, 예컨대 유기 용매, 유기 비-용매 또는 물 등(모두 당업에서 사용하는 것임)을 포함할 수 있다.
- [0061] 필름-형성 폴리머 (A)에 더하여 본 발명에 따른 방오성 코팅 조성물은 또 다른 필름-형성 폴리머 (B)를 선택적으로 포함한다. 필름-형성 성분의 총량을 기준으로 계산하여 80 중량% 내지 0 중량%의 양으로 존재하는 폴리머 (B)는 $-X-[O-M-R]_n$ 말단기가 없으며 수중에서 반응성, 약한 수가용성이며, 수민감성 또는 수 중에서 불용성인 폴리머로 이루어진 군으로부터 선택된다. 비-가수분해성 수불용성 필름-형성 폴리머로 이루어진 군으로부터 선택된 폴리머 (B)인 것이 바람직할 수 있다.
- [0062] $-X-[O-M-R]_n$ 말단기가 없으며 수 중에서 반응적인 적당한 폴리머 (B)의 예로는 몇 가지의 수지를 언급할 수 있다.
- [0063] 예를 들어 적당한 폴리머의 예로는 산-관능성 필름-형성 폴리머, 제4 암모늄 기 또는 제4 포스포늄기에 의해 블록화된 산기이다. 예를 들어 상기는 WO 02/02698에 기재되어 있다.
- [0064] 수-반응성 폴리머는 대안적으로 폴리머의 주쇄에 연결된 (펜던트) 제4 암모늄 기 및/또는 제4 포스포늄 기를 포함하는 필름-형성 폴리머일 수 있다. 이러한 제4 암모늄 기 및/또는 제4 포스포늄 기는 중화되거나 또는 다른 말로 하면 상대 이온에 의해 블록화되거나 또는 캡화된다. 상기 상대 이온은 6개 이상의 탄소 원자를 포함하는 지방족, 방향족 또는 알카릴 탄화수소 기를 갖는 산의 음이온 잔기로 구성된다. 상기 시스템은 예를 들어 PCT/EP03/007693에 기재되어 있다.
- [0065] 적당한 수-반응성 폴리머의 추가의 예로는 하기 화학식 2로 표시되는 1개 이상의 말단기를 함유하는 측쇄를 1개 이상 포함하는 실일 에스테르 코폴리머이다:

화학식 2

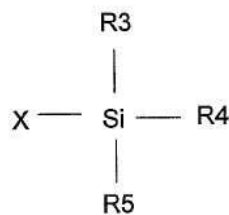


- [0066] (상기 화학식 2에 있어서,
- [0067] n은 0이거나 또는 1 내지 50의 정수이며,
- [0068] R1, R2, R3, R4 및 R5는 각각 선택적으로 치환된 C_{1-20} -알킬, 선택적으로 치환된 C_{1-20} -알콕시, 선택적으로 치환된 아릴 및 선택적으로 치환된 아릴옥시로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택됨)
- [0070] 바람직하게, 실일 에스테르 코폴리머 중 R1 내지 R5의 기 중 1개 이상은 메틸, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸 또는 페닐이다. 보다 바람직하게 n은 0이며, R3, R4 및 R5는 동일하거나 상이하며, 이소프로필, n-부틸 또는 이소부틸로 나타낸다.
- [0071] 상기에서 기재한 화학식 2로 표시되는 1개 이상의 말단기를 함유하는 측쇄를 1개 이상 포함하는 실일 에스테르 코폴리머는 예를 들어 1개 이상의 올레핀 이중 결합과 상기에서 기재한 말단기(화학식 2)를 1개 이상 포함하는 1개 이상의 모노머로 1개 이상의 비닐 중합가능한 모노머를 코중합시킴으로써 수득할 수 있다.
- [0072] 1개 이상의 올레핀 이중 결합과 1개 이상의 상기에서 기재한 말단기(화학식 2)를 포함하는 1개 이상의 모노머로 코중합할 수 있는 적당한 비닐 중합가능한 모노머의 예로는 (메트)아크릴레이트 에스테르, 예컨대 메틸 메

타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 및 메톡시에틸 메타크릴레이트; 말레산 에스테르, 예컨대 디메틸 말레이트 및 디에틸 말레이트; 푸말산 에스테르, 예컨대 디메틸 푸말레이트 및 디에틸 푸말레이트; 스티렌, 비닐 톨루엔, α-메틸-스티렌, 비닐 클로라이드, 비닐 아세테이트, 부타디엔, 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, (메트)아크릴산, 아크릴산, 이소보닐 메타크릴레이트, 말레산 및 이들의 혼합물을 포함한다. 또 다른 비닐 중합가능한 모노머와 메틸 (메트)아크릴레이트 또는 에틸 (메트)아크릴레이트의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 소수성 및 친수성 (메트)아크릴레이트의 혼합물을 사용하여 코팅재의 연마 비율을 조정할 수 있다. 선택적으로 친수성 코모노머는 예컨대 메톡시 에틸 (메트)아크릴레이트 또는 고급 폴리에틸렌 산화 유도체, 예컨대 에폭시 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로폭시 에틸 (메트)아크릴레이트, 부톡시 에틸 (메트)아크릴레이트, 폴리옥시에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르 (메트)아크릴레이트, 예컨대 폴리옥시에틸렌 (n=8) 글리콜 모노메틸 에테르 메타크릴레이트 또는 N-비닐 피롤리돈을 포함한다.

- [0073] 1개 이상의 비닐 중합가능한 모노머로 코중합할 수 있으며, 1개 이상의 올레핀 이중 결합과 1개 이상의 상기에서 기재한 말단 기(화학식 2)를 포함하는 적당한 모노머의 예로는 화학식 2로 표시되는 말단 기(상기 화학식에 있어서, n은 0임)를 1개 이상 포함하는 모노머를 포함하며, 상기 모노머는 하기 화학식 3으로 표시된다:

화학식 3



- [0074]
- [0075] (상기 화학식 3에 있어서,
- [0076] R3, R4 및 R5는 상기에서 규정한 것과 같으며;
- [0077] X는 (메트)아크릴로일옥시기, 말레이노일옥시기 또는 푸말로일옥시기임)
- [0078] 모노머(화학식 3) 준비는 예를 들어 EP 0 297 505에 기재된 방법, 또는 EP 1 273 598에 기재된 방법 및 여기서 인용하고 있는 참고문헌에 따라서 실행할 수 있다. 적당한 (메트)아크릴 산-유도 모노머의 예로는 하기를 포함한다: 트리메틸실일 (메트)아크릴레이트, 트리에틸실일 (메트)아크릴레이트, 트리-n-프로필실일 (메트)아크릴레이트, 트리이소프로필실일 (메트)아크릴레이트, 트리-n-부틸실일 (메트)아크릴레이트, 트리이소부틸실일 (메트)아크릴레이트, 트리-tert-부틸실일 (메트)아크릴레이트, 트리-n-아밀실일 (메트)아크릴레이트, 트리-n-헥실실일 (메트)아크릴레이트, 트리-n-옥틸실일 (메트)아크릴레이트, 트리-n-도데실실일 (메트)아크릴레이트, 트리페닐실일 (메트)아크릴레이트, 트리-p-메틸페닐실일 (메트)아크릴레이트, 트리벤질실일 (메트)아크릴레이트, 디메틸페닐실일 (메트)아크릴레이트, 디메틸시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 에틸디메틸실일 (메트)아크릴레이트, n-부틸디메틸실일 (메트)아크릴레이트, t-부틸디메틸실일 (메트)아크릴레이트, 디이소프로필-n-부틸실일 (메트)아크릴레이트, n-옥틸디-n-부틸실일 (메트)아크릴레이트, 디이소프로필스테아릴실일 (메트)아크릴레이트, 디시클로헥실페닐실일 (메트)아크릴레이트, t-부틸디페닐실일 (메트)아크릴레이트 및 라우릴디페닐실일 (메트)아크릴레이트. 실일 에스테르 코폴리머를 제조할 시 트리이소프로필실일 (메트)아크릴레이트, 트리-n-부틸실일 (메트)아크릴레이트 또는 트리이소부틸실일 (메트)아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다.

- [0079] 대안적으로 상기 수-반응성 산-관능성 필름-형성 폴리머(상기 산기는 블록화됨)는 카르복실 산-관능성 폴리머일 수 있다. 예를 들어 1개 이상의 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트와 아크릴산 또는 메타크릴산의 코폴리머일 수 있으며, 상기 산 기 중 몇 개 이상은 화학식 -COO-M-OH(M은 이가 금속, 예컨대 구리, 아연, 칼슘, 마그네슘 또는 철임)기로 전환될 수 있으며, GB 2,311,070에 기재되어 있다.

- [0080] 산기가 블록화된 상기 수-반응성 산-관능성 필름-형성 폴리머의 또 다른 예로는 아민 염인 폴리머이다. 바람직하게 8개 내지 25개의 탄소 원자를 갖는 1개 이상의 지방족 탄화수소 기를 함유하는 아민 염 및 EP 0 529 693에 기재된 산-관능성 필름-형성 폴리머이며, 상기 산-관능성 폴리머는 올레핀화 불포화 카르복실산, 술폰산, 산 셀레이트 에스테르, 포스폰산 또는 산 포스페이트 에스테르 및 1개 이상의 올레핀화 불포화 코-모노머의 추가 코폴리머인 것이 바람직하며, 상기 불포화 카르복실산은 예를 들어 아크릴산 또는 메타크릴산이며,

상기 불포화 술포산은 예를 들어 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술포산(AMPS)이고, 상기 필름-형성 폴리머는 WO 99/37723에 기재된 유기고리형 에스테르의 유닛을 함유하는 아민 설포네이트 코폴리머인 것이 바람직하다.

- [0081] 수 중에서 약하게 가용성이거나 또는 수-민감성인 적당한 폴리머 (B)의 예로서는 하기 화합물을 언급할 수 있다: 폴리비닐 메틸 에테르, 폴리비닐 에틸 에테르, 알키드 수지, 변성 알키드 수지, 폴리우레탄, 포화 폴리에스테르 수지 및 폴리-N-비닐 피롤리돈.
- [0082] 수 중에서 불용성인 적당한 폴리머 (B)의 예로서는 하기 화합물을 언급할 수 있다: 변성 알키드 수지, 에폭시 폴리머, 에폭시 에스테르, 에폭시 우레탄, 폴리우레탄, 아마인유, 피마자유, 대두유 및 이러한 오일의 유도체.
- [0083] 적당한 수-불용성 폴리머 또는 수지의 또 다른 예로는 비닐 에테르 폴리머, 예를 들어 폴리(비닐 알킬 에테르), 예컨대 폴리비닐 이소부틸 에테르, 또는 비닐 아세테이트 또는 비닐 클로라이드와 비닐 알킬 에테르의 코폴리머, 아크릴레이트 에스테르 폴리머, 예컨대 알킬 기 중 1개 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 것이 바람직하며 코-모노머, 예컨대 아크릴로니트릴 또는 스티렌을 함유할 수 있는 1개 이상의 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 호모폴리머 또는 코폴리머, 비닐 아세테이트 폴리머, 예컨대 폴리비닐 아세테이트 또는 비닐 아세테이트 비닐 클로라이드 코폴리머이다.
- [0084] 대안적으로, 수-불용성 폴리머 또는 수지는 폴리아민, 특히 가소성 효과를 갖는 폴리아미드, 예컨대 지방산 이합체의 폴리아미드 또는 상표명 "샌티사이저(Santiciser)"로 시판되는 폴리아미드일 수 있다.
- [0085] 필름-형성 폴리머 (A)에 더하여 코팅 조성물이 1개 이상의 폴리머 (B)를 포함한다면 이러한 기타 폴리머(들)는 코팅 조성물 중의 수지 총량을 기준으로 80 중량% 이하로 형성할 수 있다.
- [0086] 조성물은 코팅 조성물의 총 수지를 기준으로 계산하여 0 중량% 내지 20 중량%의 폴리머 (B)를 함유하여 품질이 우수한 자기 연마형 코팅재를 수득하는 것이 바람직하다.
- [0087] 본 발명에 따른 코팅 조성물 중에 존재하는 필름-형성 성분의 총량은 3 중량% 이상, 바람직하게는 6 중량% 이상, 보다 바람직하게는 10 중량% 이상이 일반적이다. 60 중량% 이하, 바람직하게는 50 중량% 이하, 보다 바람직하게는 45 중량% 이하가 일반적이다.
- [0088] 코팅 조성물은 당업에 사용되는 종래 기타 성분을 함유할 수 있다. 예를 들어 본 발명에 사용할 수 있는 적당한 가소제로서 하기와 같은 물질을 예로 들 수 있다: 염소화 파라핀, 방향족 포스페이트 에스테르, 예컨대 트리스프로필페닐 포스페이트 및 프탈레이트 에스테르, 예컨대 디옥틸 프탈레이트. 이러한 물질은 개별적으로 또는 결합하여 사용할 수 있다.
- [0089] 필름-형성 결합제를 형성하는 폴리머 및 기타 가용성 성분은 코팅 조성물 용매의 일부 또는 전부를 형성하는 통상적인 용매, 예를 들어 방향족 탄화수소, 예컨대 크실렌, 톨루엔 또는 트리메틸벤젠, 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 화이트 스피리트(white spirit), 상기 용매 중 2 종류 이상의 혼합물로 혼합시킬 수 있다. 코팅 조성물은 대안적으로 물을 기본으로 할 수 있다.
- [0090] 본 발명에 따른 방오성 코팅 조성물은 수생 생물 용의 살균제가 아닌, 0.5 ppm 내지 10 ppm(parts per million)의 수 중 용해도를 갖는 난용성 안료(sparingly soluble pigment)를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 안료의 예로는 아연 산화물, 바륨 설페이트, 칼슘 설페이트 및 돌로마이트를 포함한다. 난용성인 살균성 또는 비-살균성 안료의 혼합물을 사용할 수 있으며, 예를 들어 산화제1구리, 티오시아네이트 제1구리 또는 구리 피리치온이며, 상기 물질들은 매우 효과적인 살균성 안료이며, 선택적으로 아연 산화물과 같은 비-살균성 용해성 안료와 혼합할 수 있다.
- [0091] 낮은 금속성 구리 함량을 갖는 수생 생물 용 구리게 살균제에 더하여 방오성 코팅 조성물은 수생 생물 용의 1개 이상의 비-금속성 살균제, 즉 살균제인 수생 살균제 특성을 갖는 성분이며 안료일 수도 있고 안료가 아닐 수도 있는 성분을 함유할 수 있다. 이러한 화합물의 예로는 테트라메틸 티우람 디설피드, 메틸렌 비스(티오시아네이트), 캡탄, 피리디늄 트리페닐보론, 치환된 이소티아졸온, 예컨대 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, 디

클로로폴루아니드, 톨일플루아니드, 2-(p-클로로페닐)-3-시아노-4-브로모-5-트리플루오로메틸 피롤, 3-부틸-5-(디브로모메틸리덴)-2(5H)-푸란온 3-(벤조(b)티엔-2-일)-5,6-디히드로-1,4,2-옥사티아진-4-옥시드, L-멘트올, 5-메틸-2-(이소프로필)-시클로헥산올, 이소프로투론, 티아벤자돌, 도데실글루아니딘 모노히드로클로라이드, 클로로톨루론, cic-4-[3-(p-tert-부틸페닐)-2-메틸프로필]-2,6-디메틸몰포린, 플로메투론, 폴렛트, 프로메트린, 클로로페나피르, 클로로메틸 n-옥틸 디설피드 및 2,3,5,6-테트라클로로-4-(메틸-설폰닐)피리딘이다. 선택적으로 방오성 조성물은 1개 이상의 산-관능성 살균제, 예를 들어 (9E)-4-(6,10-디메틸옥타-9,11-디에닐)푸란-2-카르복실산 및 p-(설폰-옥시) 시나민산(조스테르산) 또는 제4 암모늄 화합물, 예컨대 세틸피리디늄 클로라이드를 포함한다.

[0092] 이러한 많은 비-금속성 살균제는 고형물이며, 모두 수 중에서 난용성이고, 코팅 조성물의 "자기 연마형" 활성화에 도움을 줄 수 있다.

[0093] 코팅 조성물은 물과 반응하지 않으며 수-불용성이 높을 수 있는(용해도는 중량으로 0.5 ppm 이하임) 안료, 예컨대 티타늄 이산화물 또는 철 산화물 또는 유기 안료, 예컨대 프탈로시아닌 또는 아조 안료를 추가로 함유할 수 있다. 이러한 높은 불용성 안료는 코팅 조성물의 총 안료 성분의 중량을 기준으로 60 중량% 이하, 가장 바람직하게는 40 중량% 이하로 사용하는 것이 바람직하다. 코팅 조성물은 종래의 증점제, 특히 요변성제, 예컨대 실리카, 벤토나이트 또는 폴리아미드 왁스 및/또는 안정화제 예를 들어 제올라이트 또는 지방족 또는 방향족 아민, 예컨대 디히드로아비에틸아민을 추가로 함유할 수 있다.

[0094] 본 발명의 코팅 조성물은 탑코트로서 도포하는 것이 일반적이다. 상기에서와 같이 새롭게 제작되는 용기에 있어서 통상적인 코팅 계획으로 도포할 수 있다. 그러나 또한 존재하는 용기를 수선 및 유지하기 위한 탑코트로서 사용할 수도 있으며, 또한 살균성 아연 및/또는 로진 물질을 함유하는 코팅 층 상에 탑코트로서 도포할 수도 있다.

[0095] 본 응용의 구성내에서 해수 수생 환경은 단위당 대략 35 실용 염분 단위(psu, 전도율 측정을 기본으로 하는 단위)의 염도를 갖는 수생 환경이며, 고 염도 수생 환경은 약 15 psu 내지 35 psu의 염도를 갖는 수생 환경이고, 저 염도의 수생 환경은 약 15 psu 이하의 염도를 갖는 수생 환경이며, 담수 수생 환경은 총 용해된 고형물 1 ℓ 당 약 1000 mg 이하를 함유하는 수생 환경이다. 저 염도 수생 환경의 예로는 강 어귀가 있으며, 발트해와 같은 해수로 제한적으로 변화되고 담수 투입이 높은 반-밀폐형 해양 환경이다. 담수 수생 환경의 예로는 강, 호수 및 기타 지표수가 있다.

실시예

[0096] 조성물 A에서 G까지의 제조

[0097] 고속 분산기에서 미리 정한 중량부로 하기 재료들을 혼합하여 방오성 코팅 조성물을 제조한다:

표 1

성분	코팅 조성물						
	A	B	C	D	E	F	G
필름 형성 수지 X	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	12.2
가소제	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.2
요변성제	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4
구리계 항균제 A	0.0	40.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
구리계 항균제 B	40.7	0.0	40.7	40.7	40.7	40.7	50.0
구리계 항균제 C	4.5	4.5	3.4	2.2	1.1	0.0	0.0
아연계 항균제 A	0.0	0.0	1.1	2.2	3.3	4.4	0.0
염색 안료	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	3
용매	34.3	34.3	34.3	34.3	34.3	34.3	31.2

[0098]

[0099] 필름-형성 수지 X는 실질적으로 EP0779304-A1의 제조 실시예 1에 따른 아크릴산 코폴리머이며, 상기 아크릴산

유닛은 구리를 나트렌산 잔기와 결합시켜 블록화한다.

[0100] 구리게 살균제 A는 금속성 구리 함량이 2.7 중량%인 산화제1구리 안료이며; 구리게 살균제 B는 금속성 구리 함량이 0.6 중량%인 산화제1구리 안료이고; 구리게 살균제 C는 금속성 구리가 실질적으로 없는 구리 피리치온 안료이다.

[0101] 아연계 살균제 A는 아연 피리치온 안료이다.

[0102] 용매는 크실렌, 부탄올, 메틸 이소부틸케톤 및 부톡시프로판올의 혼합물이며, 필름 형성 수지 A는 기타 코팅 조성물 성분과 혼합하기 이전에 용매 중에서 제조한다.

[0103] 상기에서 코팅 조성물 A는 본 발명에 따른 것이며, 코팅 조성물 B에서 G까지는 비교물이다.

[0104] 실시예 1 - 구리 살균제 중의 금속성 구리 함량의 영향

[0105] 개개의 250 ml의 컨테이너에 코팅 조성물 A와 코팅 조성물 B를 채우고, 이러한 컨테이너를 밀봉하고 45 °C 온도에서 저장하여 코팅 조성물의 안정성을 주기적으로 관찰한다. 1개월 후에 코팅 조성물 B에서는 안료의 침착 응집과 침강이 나타나며, 이러한 코팅 조성물은 더 이상 사용하기 적당하지 않다. 대조적으로 코팅 조성물 A는 6개월 후에 안료의 침강이 매우 약하게 나타난다. 상기 침강된 안료는 스파툴라로 교반하면 용이하게 재분산되며, 코팅 조성물은 사용하기에 여전히 적당하다.

[0106] 이렇게 수득된 결과로 구리게 살균제의 총 중량을 기준으로 2 중량% 이하의 금속성 구리 함량을 갖는 방오성 코팅 조성물은 저장 안정성이 강화된 것을 알 수 있다.

[0107] 실시예 2 - 담수 효능에 미치는 살균제 아연 화합물의 영향

[0108] (a) 담수 연화법(fresh water softening)

[0109] 바 어플리케이터를 사용하여 개별로 그리스가 제거된 유리 패널(대략 15 cm×10 cm)상에 코팅 조성물 A, C, D, E 및 F를 캐스팅하여 시험 코팅재를 준비한다. 상기 코팅재 필름을 시험하기 전에 대기 조건하에서 건조시킨다. 이후 코팅재 경도를 ISO 1522에 기재된 코니그 진자 제동 방법(Konig pendulum damping method)으로 결정한다. 경도는 6° 내지 3°로 진동의 폭을 줄이기 위한 진동 범위의 수로 정한다.

[0110] 이후에 상기 코팅재를 21 일 동안 23 °C의 담수에 침지시키고 물에서 꺼낸 직후에 코팅재를 건조하기 이전에 경도를 다시 측정한다.

[0111] 결과는 하기 표에 나타내었다.

[0112] (b) 수분 흡수

[0113] 큐브 어플리케이터를 사용하여 개별의 미리 중량을 잰 그리스를 제거한 유리 슬라이드(대략 2 cm×5 cm)상에 코팅 조성물 A, C, D, E 및 F를 캐스팅하여 시험 코팅재를 준비한다. 상기 코팅재 필름을 대기 조건하에서 건조시키고, 건조된 코팅 슬라이드의 중량을 재 도포된 코팅 조성물 필름의 중량을 결정한다. 이후에 코팅된 슬라이드를 7 일 동안 23 °C의 담수에 침지시킨다. 이후에 상기 슬라이드를 물에서 꺼낸 직후와 코팅재를 건조시키기 전에 다시 중량을 재서 수분 흡수량을 측정하고 건조된 필름의 원래 중량의 퍼센트로 나타낸다.

[0114] 결과는 하기 표에 나타내었다:

표 2

	코팅 조성물				
	A	C	D	E	F
담수 침지 이전의 코니그 진자 경도(진동 수)	12	12	11	11	11
담수 침지 이후의 코니그 진자 경도(진동 수)	15	15	10	9	8
수분 흡수량(중량%)	10.4	26.8	45.0	49.7	46.1

[0115]

[0116] 상기 결과로부터 아연계 살균제가 존재하면 담수 환경에 침지되는 경우 코팅 조성물의 필름 특성에 해로운 영향을 주어 코팅재의 연화가 심하게 되고 수분 흡수량이 과도하게 된다.

[0117] **실시예 3 - 구리 피리치온의 존재에 의한 영향**

[0118] 방오 성능을 시험하기 위해서 코팅 조성물 A와 코팅 조성물 G를 시판되는 항부식성 프라이머로 미리 코팅된 합판 보드에 도포하고, 상기 보드를 영국 데번 주 뉴튼 페레의 예름 강; 영국 에섹스 주 번햄-온-크로치의 크로치 강; 및 싱가포르 찬기의 조호르 스트레이트의 천연수에 침지시킨다. 이러한 코팅 조성물 필름에서 오염생물의 침강을 주기적으로 평가하고 0 내지 100의 눈금으로 비율을 정하며, 0은 심각한 침강과 연화의 증가 및 경질의 몸체 동물, 조류 및 전체 코팅재 필름에 점액 물질이 덮힌 것을 나타내며, 100은 오염이 없는 코팅 조성물 필름을 나타낸다. 결과는 하기 표에 나타내었다.

표 3

	코팅 조성물 A			코팅 조성물 B		
	싱가포르	영국 데번주	영국 에섹스주	싱가포르	영국 데번주	영국 에섹스주
방오 효능 (1개월)	100	100	100	100	100	100
방오 효능 (3개월)	68	80	68	48	52	64
방오 효능 (10개월)	68	92	68	20	4	20
방오 효능 (14개월)	40	52	40	20	4	20

[0119]

[0120] 상기 결과로 본 발명의 코팅 조성물은 구리 피리치온을 배합물에 사용한 경우 탁월한 방오성 효능을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0121] **실시예 4 - 염수 효능 상에 살균제 아연 화합물이 미치는 영향**

[0122] 바 어플리케이터를 사용하여 개별의 그리스를 제거한 유리 패널(대략 15 cm×10 cm)상에 코팅 조성물 A와 F를 캐스팅하여 시험 코팅재를 준비한다. 이후에 상기 코팅재 필름을 시험하기 전에 대기 조건하에서 건조시킨다. 이후 코팅재 경도를 ISO 1522에 기재된 코니그 진자 제동 방법으로 결정한다. 경도는 6° 내지 3°로 진동의 폭을 줄이기 위한 진동 범위의 수로 정한다.

[0123] 이후에 상기 코팅재를 14 일 동안 23℃의 담수에 침지시키고 물에서 꺼낸 직후 및 코팅재를 건조하기 이전에 경도를 다시 측정한다.

[0124] 결과는 하기 표에 나타내었다:

표 4

	코팅 조성물	
	B	F
담수 침지 이전의 코니그 진자 경도(진동 수)	12	11
담수 침지 이후의 코니그 진자 경도(진동 수)	13	12

[0125]

[0126] 상기 결과로 담수 환경에 침지한 결과와 대조적으로 아연계 살균제가 존재하면 해수 환경에 침지하는 경우 코팅 조성물의 필름 특성에 해로운 영향을 주지 않으며 코팅재의 연화도 부적절하게 되지 않는다는 것을 알 수 있다.

[0127] 실시예 5 - 본 발명의 추가의 실시양태

[0128] 고속 분산기에서 미리 정한 중량부로 하기 재료들을 혼합하여 방오성 코팅 조성물을 제조한다:

표 5

성분	코팅 조성물		
	H	I	J
필름 형성 수지 X	0.0	17.6	0.0
필름 형성 수지 Y	14.8	0.0	14.5
가소제	3.6	4.6	3.6
요변성제	0.5	0.6	0.5
구리계 항균제 A	0.0	0.0	0.0
구리계 항균제 B	0.0	0.0	0.0
구리계 항균제 C	4.6	9.4	4.5
구리계 항균제 D	0.0	0.0	40.6
구리계 항균제 E	0.0	19.8	0.0
아연계 항균제 A	0.0	0.0	0.0
아연 산화물	39.3	0.0	0.0
염색 안료	6.3	7.9	6.2
용매	30.9	40.1	36.1

[0129]

[0130] 필름 형성 수지 Y는 필름 형성 수지 X와 실질적으로 균등한 아크릴산 코폴리머이며, 상기 아크릴산 유닛은 아연을 나프텐산 잔기에 결합시켜 블록화시킨다.

[0131] 구리계 살균제 D는 금속성 구리 함량이 0.001 중량% 이하인 산화제1구리 안료이다. 구리계 살균제 E는 실질적으로 금속성 구리가 없는 구리 티오시아네이트 안료이다.

[0132] 수분 흡수

[0133] 실시예 2 (b)에서 기재한 것과 같이 코팅 조성물 H, I 및 J의 수분 흡수량을 측정한다.

표 6

	H	I	J
수분 흡수량(중량%)	0.1	4.9	16.0

[0134]

[0135] 상기 결과는 본 발명의 코팅 조성물의 유용성을 설명한다.