



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09D 5/16 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년07월02일 10-0733797 2007년06월25일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2000-0043118	(65) 공개번호	10-2001-0015443
(22) 출원일자	2000년07월26일	(43) 공개일자	2001년02월26일
심사청구일자	2005년07월19일		

(30) 우선권주장 99-212909 1999년07월27일 일본(JP)

(73) 특허권자 이시가와지마-하리마 주교교 가부시킴가이샤
일본국 도쿄도 고토쿠 토요스 3-1-1

도요 보세키 가부시킴가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 도지마하마 2쵸메 2반 8고

닛뽀 페인트 마린 가부시킴가이샤
일본 효고 고베시 나가타쿠 고마가바야시미나미쵸 1-26(우편번호: 653-0045)

(72) 발명자 미야모토다카시
일본시가고추시카타타2-1-1도요보세키가부시킴가이샤소고젠쿠쇼나이

이토다케시
일본시가고추시카타타2-1-1도요보세키가부시킴가이샤소고젠쿠쇼나이

시메노카츄야
일본시가고추시카타타2-1-1도요보세키가부시킴가이샤소고젠쿠쇼나이

시바자키미야코
일본시가고추시카타타2-1-1도요보세키가부시킴가이샤소고젠쿠쇼나이

아카민게니치
일본도쿄도구도요스3-1-15이시가와지마-하리마주교교가부시킴가이샤기반기주즈젠큐쇼나이

하야시요시타카
일본도쿄도구도요스3-1-15이시가와지마-하리마주교교가부시킴가이샤기반기주즈젠큐쇼나이

미추사다슈에츄구
일본효고고베시나가타쿠고마가바야시미나미쵸1-26닛뽀페인트마린가부시킴가이샤기반기주즈부나이

(74) 대리인 김진희
김태홍

(56) 선행기술조사문헌

한국공개특허공보 1999-44481호(1999.06.25)

심사관 : 김봉기

전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 방오 도료용 폴리에스테르 수지 및 그것을 이용한 방오 도료

(57) 요약

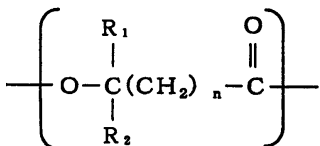
본 발명은 방오 도료용 폴리에스테르 수지에 관한 것으로서, 이는 특정 지방족 옥시산 구조 단위가 90몰% 이상을 차지하고, 주쇄 중에 금속을 $10 \sim 300 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$ 의 농도로 함유하며, 산가가 $20 \sim 1000 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$ 인 방오 도료용 폴리에스테르 수지이다. 이를 이용하면, 오염 방지하여야 할 대상물의 표면에 안정되게 필름이 유지되어 뛰어난 오염 방지 기능이 장기간 지속되며, 더구나, 가수분해에 의해 해수 중에 방출된 수지 성분에 의한 해수의 오염이 적은 방오 도료를 얻을 수 있다. 특히, 천연물계 방오제와 조합하여 사용되기 때문에, 해양 환경으로 부여하는 부하가 매우 작은 도료를 얻는 것이 가능하다.

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 나타내는, 구조 단위가 90 몰% 이상을 차지하고, 주쇄 중에 1가 내지 3가의 금속을 $10 \sim 300 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$ 의 농도로 함유하며, 산가가 $20 \sim 1000 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$ 인 것을 특징으로 하는 방오 도료용 폴리에스테르 수지:

화학식 1



식 중, R_1 은 H 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타내고, R_2 는 H 또는 메틸기를 나타내며, n 은 0~4의 정수를 나타낸다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 90 몰% 이상을 차지하는 구조 단위 중의 80 몰% 이상에 해당하는 단위가 젖산 잔기이며, 그 80 몰% 이상에 해당하는 젖산 잔기의 L 젖산 잔기와 D 젖산 잔기의 몰비(L 젖산 잔기/D 젖산 잔기)가 1~9의 범위에 있고, 또한, 수지의 환원 점도($\eta_{\text{sp}}/\text{C}$)가 $0.2 \sim 1.0 \text{ dl/g}$ 의 범위에 있는 것인 방오 도료용 폴리에스테르 수지.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 기재된 방오 도료용 폴리에스테르 수지와 천연물계 방오제를 함유하여 이루어지는 것인 방오 도료.

청구항 4.

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 방오 도료용 폴리에스테르 수지 및 그것을 이용한 방오 도료에 관한 것으로, 특히, 선박, 해양 구조물, 해수 도입관 등과 같은 각종 구조물이나 어망 등의 각종 도구에서 이들의 해중 또는 수중에 잠겨 있는 부분이 그 표면에 부착하는 미생물, 해조류 등의 동식물의 물에 서식하는 생물에 의해 오손되는 것을 방지하는데 이용되는 방오 도료용 수지를 개량한 것에 관한 것이다.

선박의 바닥부, 해저 통신 케이블, 수송 파이프 라인, 관측 부이(buoy), 부표, 오일 펜스, 실트프로텍터, 교각, 화력 또는 원자력 발전에 있어서의 냉각수로, 공업용 냉각수로, 파력 발전 부이, 해양 개발이나 해양 토목 공사에 관련되는 각종 기기, 양식용 어망, 어구 등의 장기간에 걸친 수중에 침지되는 기물, 설비 및 구조물에, 굴과에 속하는 절지 동물, 섭조개, 히드로충, 셀플라, 이끼벌레, 호야, 해면 등의 부착하는 동물이나, 석순, 파래, 시오미드로, 히피미드로, 시오그사, 밀 등의 해조류 및 쪽해초류, 규조류, 세균 등의 슬라임을 형성하는 부착 미생물(이하 이들을 총칭하여 「오손 생물」이라고도 함)이 부착되고, 이 때문에 상기 기기, 기물, 설비, 구조물 등은 여러가지 손실을 입는다.

예컨대, 선박에 오손 생물이 부착된 경우 선체와 해수의 마찰 저항이 증대하여 배 속도의 저하 및 연료 소비량의 증가를 초래한다. 또한, 배 바닥의 오손에 의한 연행 중지나 청소 비용 등의 경제적 손실 등, 오손 생물은 보수 및 운행상 상당한 경제적 손실을 가져온다. 또한, 교각 등의 해양에 구축되어 있는 구조물에서는 내구성을 높이기 위해서 도포되어 있는 방식 피복막이 오손 생물에 의해서 열화 또는 부식되고, 그 결과 구조물의 내용(耐用) 기간이 줄어든다. 또한, 부이, 그 밖의 구조물에서는 부력의 저하 및 수몰을 일으킨다. 또한, 발전소의 복수기 및 각종 공장의 열 교환기 등의 냉각 용수로에 있어서는, 취수시의 저항이 늘거나, 열 교환효율의 저하가 발생하거나, 또한, 수로로부터 이탈한 생물 덩어리에 의해 복수기, 열 교환기의 성능 저하 등 여러가지의 손해 및 손실이 발생한다. 또한, 어패류의 양식 어망에 오손 생물이 부착된 경우, 메쉬체의 내구성이 손상되거나, 오손 생물이 메쉬를 덮음으로써 해수의 유출입을 저해하여 산소 부족을 초래하고, 그 결과, 양식어 해수가 호흡 곤란을 일으켜 사멸하는 원인이 되거나, 세균 등의 증식을 조장하여 노르카디어병, 베르테니어병 등 고기 질병의 발생에 의한 어류의 피해 원인이 되거나 한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이와 같이, 수중에 존재하는 구조물 등에 대한 오손 생물의 부착은 산업상 매우 큰 손해를 가져온다. 따라서, 오손 생물의 부착 방지를 위해, 종래에서는 방오제와 가수분해형 수지를 배합한 방오 도료가 높은 방오성을 갖기 때문에 사용되어 왔다.

방오제로서는 아산화강이나 로댕동 등의 중금속 화합물, 테트라메틸티우람디설피드나 디메틸디오칼바민산 아연 등의 칼바민산 화합물 등이며, 가수분해형 수지로서는 TBTO 현수성 아크릴 수지, 시릴 에스테르계 아크릴 수지 등이다. 이러한 방오 도료에 의한 필름은 가수분해형 수지의 가수분해성에 의해서 필름 표면이 서서히 분해되고(깎여), 항상 활성인 방오제가 필름 표면에 나타나는 결과, 장기간 동안 안정된 방오성을 계속 발휘한다. 그러나, 최근, 이들의 방오제나 용출된 수지에 의한 해수의 오염이 우려되고 있다. 즉, 가수분해나 용출된 후에 양호한 생분해성을 나타내고, 해양 환경으로의 부하가 작으며, 또한 우수한 도공 적성, 및 필름 강도가 얻어지는 방오 도료가 요구되고 있다.

본 발명은 이러한 사정에 감안하여 이루어진 것으로, 해수 오염이 경감된 방오 도료용 수지 및 그것을 이용한 방오 도료를 제공하는 것을 과제로 하고 있다.

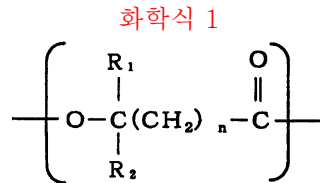
발명의 구성

상기 과제를 해결하도록 본 발명자들은 예의 연구한 결과, 주쇄 중에 금속을 특정 농도로 함유하고, 또한, 특정한 산가를 갖는 생분해성 지방족 폴리에스테르 수지가 양호한 생분해성과 가수분해성을 나타내기 위해서 환경으로의 부담이 적고, 또한 우수한 도공 적성 및 필름 물성이 얻어지는 도료를 구성할 수 있는 것을 발견하였다.

또, 본 발명중의 용어 「생분해」는 미생물 등이 관여하는 가수분해, 산화 분해 등의 대사에 의한 분해를 의미한다.

즉, 본 발명은 이하의 특징을 갖고 있다.

(1) 하기 화학식 1로 나타내는 구조 단위가 90몰% 이상을 차지하고, 주쇄 중에 금속을 $10 \sim 300 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$ 의 농도로 함유하며, 산가가 $20 \sim 1000 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$ 인 것을 특징으로 하는 방오 도료용 폴리에스테르 수지.



(식 중, R1은 H 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타내며, R2는 H 또는 메틸기를 나타내며, n은 0~4의 정수를 나타낸다.)

(2) 상기 90몰% 이상을 차지하는 구조 단위 중의 80몰% 이상으로 충당하는 단위가 젖산 잔기이며, 그 80몰% 이상으로 충당하는 젖산 잔기의 L 젖산 잔기와 D 젖산 잔기의 몰비(L 젖산 잔기/ D 젖산 잔기)가 1~9의 범위에 있고, 또한, 수지의 환원 점도($\eta_{\text{sp}}/\text{C}$)가 $0.2 \sim 1.0 \text{ dl/g}$ 의 범위에 있는 상기(1)에 기재된 방오 도료용 폴리에스테르 수지.

(3) 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 방오 도료용 폴리에스테르 수지와 방오제를 함유하여 이루는 방오 도료.

(4) 상기 방오제가 천연물계 방오제인 상기(3)에 기재의 방오 도료.

본 발명의 방오 도료용 폴리에스테르 수지는 상기 화학식 1로 나타내는 구조 단위가 90몰% 이상을 차지하여, 주쇄 중에 금속을 $10 \sim 300 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$ 의 농도로 함유하여 산가가 $20 \sim 1000 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$ 을 나타내는 폴리에스테르 수지이다. 화학식 1중의 R1은 탄소수 1~3의 알킬기로서, 예컨대, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기 등을 들 수 있고, 이러한 구조 단위의 구체예로서는 예컨대, 젖산 잔기, 글리콜산 잔기, 2-히드록시 이소부티르산 잔기, 3-히드록시 부티르산 잔기, 4-히드록시 길초산 잔기 등을 들 수 있다.

즉, 본 발명의 방오 도료용 폴리에스테르 수지는 예컨대, 폴리 젖산, 폴리 글리콜산, 폴리(2-히드록시 이소부티르산), 폴리(3-히드록시 부티르산), 폴리(4-히드록시 길초산) 또는 이들로부터 선택되는 2종 이상의 공중합체 등의 생분해성을 나타내는 지방족 폴리에스테르를 주성분으로 하는 것으로, 해수 중에서 가수분해한 후 생분해하는 것이다.

상기 화학식 1로 나타내는 구조 단위 이외의 다른 구조 단위를 포함하는 경우, 그 다른 구조 단위로서는 예컨대, 화학식 1로 나타내는 구조 단위 이외의 지방족 옥시카르본산 유래의 단위, 지방족 디올과 지방족 디카르본산으로부터 얻어지는 에스테르 단위의 잔기 등을 들 수 있다. 구체적으로는 옥살산 잔기, 호박산 잔기, 아디핀산 잔기, 글루타르산 잔기, 에틸렌 글리콜 잔기, 프로필렌 글리콜 잔기, 트리메틸렌 클리콜 잔기, 1,3-부탄 디올 잔기, 1, 4-부탄 디올 잔기 등이다.

본 발명의 방오 도료용 폴리에스테르 수지는 주쇄 중에 금속을 $10 \sim 300 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$, 바람직하게는 $30 \sim 200 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$, 보다 바람직하게는 $50 \sim 150 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$ 의 농도로 함유하며, 또한, $20 \sim 1000 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$, 바람직하게는 $30 \sim 500 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$, 보다 바람직하게는 $40 \sim 300 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$ 의 산가를 갖고 있다.

「주쇄 중에 금속을 함유한다」는 의미는 주쇄 중의 인접하는 2개의 구조단위가 금속을 통해 연결된 상태 및 /또는 주요 체인의 말단에 금속이 결합한 상태를 뜻하고 있다.

일반적으로 생분해성 지방족 폴리에스테르 수지는 중합도가 높아지면 가수분해하기 어렵게 된다. 한편, 도료용 수지는 도료의 도공 적성 및 필름 물성을 양호하게 하기 위해서 비교적 높은 중합도를 갖는 것이 필요하다.

적절한 가수분해 속도(생분해를 포함)와 비교적 높은 중합도라는 2개의 성질을 만족하기 위해서, 본 발명의 폴리에스테르 수지는 주쇄 중에 금속을 특정 농도로 함유하고, 또한, 특정한 산가를 갖고 있는 것에 따라 비교적 높은 중합도의 중합체로 한 경우에도, 도료가 양호한 방오성을 발휘하기에 적합한 가수분해 속도를 얻을 수 있다. 여기서, 비교적 높은 중합도는 대강 수지의 환원 점도(η_{sp}/C)가 0.2~1.0 dl/g을 나타내는 중합도이다.

즉, 주쇄 중의 금속 농도 및 수지의 산가 중 어느 한쪽이라도 상기 규정의 수치 범위에서 떨어지면, 방오 도료에 알맞은 가수분해 속도를 얻지 못하게 되어 버린다. 주쇄 중의 금속 농도 또는 수지의 산가가 상기 규정의 수치 범위보다도 작은 경우는 가수분해 속도가 너무 늦기 때문에, 방오 도료에 의해 얻어지는 필름의 감소 속도가 늦어져, 항상 활성인 방오성의 필름 면을 표출할 수 없게 된다. 한편, 주쇄 중의 금속 농도 또는 수지의 산가가 상기 규정의 수치 범위보다도 큰 경우는 가수분해 속도가 지나치게 빠르기 때문에, 오염 방지에 의해 얻어지는 필름의 감소 속도가 빨라져 필름 수명이 줄어들어 버린다. 또한, 특히 주쇄 중의 금속 농도가 상기 규정의 수치 범위보다도 큰 경우는 용매에 대한 용해성이 저하하여 도료의 조제에 곤란을 초래하고, 수지의 산가가 상기 규정의 수치 범위보다도 큰 경우는 필름의 연필 경도, 표면과의 밀착성, 내한류(cold flow)성 등의 필름 물성이 저하하여 방오성을 부여하여야 할 대상물의 면에 필름이 안정되게 유지되지 못하게 되어 버린다.

본 발명의 폴리에스테르 수지는, 예컨대,

- ① 글리콜리드, 락티드, 카프로락톤 등의 고리형 모노머를 공지의 개환 중합 촉매를 사용하여, 질소 분위기하에 가열하여 개환 중합하는 중합 반응,
- ② 지방족 히드록시 카르본산, 및 필요에 따라서 지방족 디카르본산, 지방족 다가 알콜 등의 모노머를 공지의 촉매를 사용하고, 가열, 감압하여 직접 탈수 중축합하는 중합 반응,
- ③ 고분자량의 지방족 폴리에스테르를 알콜, 디올, 히드록시카르본산, 디카르본산 등을 이용하여 분해하는 그 중합 반응 등에 보다 원하는 환원 점도(η_{sp}/C)의 폴리에스테르 수지를 생성하고, 그 생성 단계에서 적시에 후술의 주쇄 중으로 금속 도입 처리를 행하는 것으로부터 얻을 수 있다. 여기서 ①~③의 반응 중 어느 하나로 얻어진 폴리에스테르의 2개 이상을 금속의 도입에 의해 결합시켜 목적의 폴리에스테르 수지를 얻는 것도 가능하다. 또, (1)의 개중합에서는 후술하는 바와 같이, 중합 개시제로서 지방족 히드록시 카르본산의 금속염, 지방족 디카르본산의 금속염, 또는 지방족 디올의 금속 알콕시드를 이용하는 것에 따라, 저분자량의 폴리에스테르에 우선 금속을 도입하고, 그 후, 이 폴리에스테르를 고분자량화함에 의해서도 본 발명의 폴리에스테르 수지를 얻는 것이 가능하다.

상기 ②의 반응으로 사용되는 지방족 히드록시 카르본산으로서는 젯산, 글리콜산, 2-히드록시 이소부티르산, 3-히드록시 부티르산, 4-히드록시 길초산 등을 들 수 있다. 또한, 지방족 디카르본산(그 유도체)로서는 옥살산, 호박산, 글루타르산, 아디핀산 등이나, 이들의 산무수물, 이들의 저급 알킬 에스테르를 들 수 있다. 또한, 지방족 다가 알콜로서는 에컨대, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 1, 3-부탄디올, 1,4-부탄 디올 등을 들 수 있다.

상기 ③의 반응으로 이용하는 디올로서는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 1,3-부탄 디올, 1,4-부탄 디올 등을 들 수 있고, 히드록시 카르본산으로서는, 젯산, 글리콜산, 2-히드록시 이소부티르산, 3-히드록시 부티르산, 4-히드록시 길초산 등을 들 수 있으며, 디카르본산으로서는, 옥살산, 호박산, 글루타르산, 아디핀산 등을 들 수 있다.

상기 주쇄 중의 금속 도입하는 처리 방법은, 예컨대,

- (A) 상기 ①의 개환 중합에 있어서, 중합 개시제로서 지방족 히드록시카르본산의 금속염, 지방족 디카르본산의 금속염, 또는, 지방족 디올의 금속 알콕시드를 이용하여 금속을 도입한 저분자량 폴리에스테르를 얻은 후, 이것을 지방족 히드록시카르본산 지방족 디카르본산, 지방족 디올 등을 이용하여 고분자량화하는 방법,
- (B) 상기 ①~③ 중 어느 하나 또는 2개 이상의 반응을 행하여 저분자량의 폴리에스테르를 얻은 후, 그 저분자량의 폴리에스테르에 금속을 도입하여 고분자량화(중합체끼리 금속을 통해 결합)하는 방법 등으로 행해진다. 이들 (A)(B)는 병용하여 행하여도 좋다. 어느쪽의 방법이라도 얻어진 폴리에스테르 수치 중의 금속이 10~300 eq/10⁶ g의 범위가 되도록 금속의 양을 조정한다.

상기 (A)의 지방족 히드록시 카르본산의 금속염, 지방족 디카르본산의 금속염, 또는 지방족 디올의 금속염으로서는 예컨대, 상기 ①의 중합 반응의 모노머로서 예시했지만, 금속염 또는 금속 알콕사이드 등을 들 수 있다.

본 발명의 폴리에스테르 수지의 주쇄 중에 도입하는 금속은 마그네슘, 칼슘, 동, 주석, 아연, 철, 망간, 바륨, 알루미늄, 코발트, 니켈, 스트론튬, 인듐, 나트륨, 칼륨, 티탄, 바나듐 등의 1가~3가의 여러가지의 금속을 사용할 수 있고, 특히, 2가의 금속을 이용하는 것이 바람직하다. 이것은 1가의 금속만에서는 고분자량화(고중합도)가 곤란하며 3가의 금속만에서는 이것을 다량으로 사용한 경우에 수지가 겔화할 위험성이 있기 때문이다. 2가의 금속 중에서도 환경 부하의 절감이라는 관점에서 칼슘 및 마그네슘이 바람직하다.

수지의 산가는, 예컨대,

(i) 중합체의 중합도(환원 점도),

(ii) 상기 ①의 중합 반응에 있어서, 산무수물, 디카르본산, 히드록시 카르본산 또는 디올 등을 중합 개시제로서 이용하거나, 중합 중에 첨가하는 것,

(iii) 상기 ③의 해중합 반응으로 첨가하는 히드록시카르본산, 디카르본산 등의 첨가중,

(iv) 디올이나 산무수물 등에 의해 중합체의 말단 변성을 행하는 것 등으로 조제할 수 있다. 이들 (i)~(iv)는 2개 이상을 병용하여 행하여도 좋다.

본 발명의 방오 도료용 폴리에스테르 수지는 90몰% 이상이 젯산 잔기, 글리콜산 잔기, 2--히드록시 이소부티르산 잔기, 3-히드록시 부티르산잔기, 4-히드록시 길초산 잔기 등의 지방족 폴리에스테르의 구조 단위로 구성된 것이지만, 특히, 젯산 잔기가 80몰% 이상, 바람직하게는 90몰% 이상을 차지하는 것 것이 도료화할 때 용제로의 용해성, 필름 물성, 생분해성 등의 점에서 바람직하다. 또한, 그 중, 젯산 잔기에 있어서의 L 젯산 잔기와 D 젯산 잔기의 몰비(L 젯산 잔기/D 젯산 잔기)가 1~9, 바람직하게는 1~5인 것이 보다 적합하다. 이러한 구성이면 툴루엔, 크실렌, 초산 에틸 등의 범용 용제로 간단히 용해하고 도료의 조제가 용이해져 비용적으로도 유리해진다.

본 발명의 폴리에스테르 수지는 도료의 도공 적성 및 필름 물성의 점에서 대강 환원 점도(η_{sp}/c)가 0.2~1.0 dl/g, 바람직하게는 0.3~0.8 dl/g을 나타내는 중합체로 하는 것이 바람직하다. 환원 점도(η_{sp}/C)에 관한 수치 범위보다도 낮은 경우는 필름이 취약해져, 오염 방지하여야 할 대상물의 표면(기초)으로의 밀착성이 저하할 위험성이 있고, 높은 경우는 도료의 도공 적성이 저하하여 균일한 두께 및 성형의 필름을 형성하기 어렵게 된다. 또한, 이러한 수치 범위보다도 높은 경우는 주쇄 중의 금속 농도 및 수지의 산가가 상기 수치 범위내에 있어도, 가수분해 속도가 저하하여 오염 방지 성능의 저하를 부를 위험성이 있다. 여기서 환원 점도는 클로로포름에 수지를 125 mg/25 ml의 농도로 용해하여, 우벨로테 점도관을 이용하여 온도 25℃에서 측정한 값이다.

본 발명의 폴리에스테르 수지의 유리 전이 온도(T_g)는 30℃ 이상, 바람직하게는 35℃ 이상인 것이 좋고, 유리 전이 온도(T_g)가 30℃ 보다 낮으면 필름 표면이 점착성을 나타내며, 대상물의 시공 등에 있어서의 취급성이 저하할 위험성이 있다. 여기서의 유리 전이 온도(T_g)는 DSC 측정에 의해 구한 값이다.

본 발명의 폴리에스테르 수지는 공지된 방오제와 조합한 후 도료화하여 방오 도료로 사용한다.

방오제로서는 해양 오염의 점에서 천연물계 방오제를 이용하는 것이 바람직하다. 천연물계 방오제로서는 탄닌산이나 카테킨 등의 탄닌류, 이소티옥시아네이트류, 게라니올, 파르네올 등의 테르펜류, 비타민 K3나 아세틸화 비타민 K3 등의 비타민류, 메틸렌비스티옥시아네이트 등의 티옥시아네이트류, 2, 5, 6-트리프로모-1-메틸그라민 등의 그라민류 등을 들 수 있다.

천연물계 방오제의 공지의 오염제로서는 아산화동, 로댕강, 징크디메틸디티오카바메이트, 테트라메틸티우람디설피드, 테트라메틸티우람디설피드 등을 들 수 있다.

방오제와 수지와 배합량에 특별히 제한은 없지만, 수지 100 중량부에 대하여 방오제를 10~200 중량부 배합하는 것이 바람직하고, 20~100 중량부 배합하는 것이 보다 바람직하다.

도료의 조제에 이용하는 유기 용매로서는 톨루엔이나 크실렌 등의 방향족계 용제, 초산 에틸이나 초산 부틸 등의 에스테르계 용제, 테트라히드로 푸란 등의 에테르계 용제, 이소프로필 알콜이나 부틸 알콜 등의 알콜계 용제, 메틸 에틸 케톤이나 메틸 이소 부틸 케톤 등의 케톤계 용제 등을 들 수 있다.

또한, 통상 도료에 가해지는 첨가물, 예컨대, 안료, 점도 조정제, 레벨링제, 침강 방지제, 가소제, 계면유나 실리콘 오일 등의 오일류, 등을 첨가하여도 좋다. 또한, 산무수물이나 로진 등의 분해 속도 조정제를 첨가하는 것도 바람직하다.

도료의 고형분 농도는 사용 목적에 따라서 적절하게 결정할 수 있지만 통상, 40~60 중량% 이다.

이하, 본 발명의 방오 도료용 폴리에스테르 수지의 합성에 및 방오 도료의 실시예를 설명하지만, 본 발명은 이들 합성예나 실시예에 의해서 한정되는 것은 아니다.

제조예 1

DL-락티드 500 g(L 젖산/D 젖산 = 1), 중합 개시제로서 글리콜산 4.56 g, 개환 중합 촉매로서 옥틸산 주석 141 mg을 플라스크내에 가하여 질소 분위기하에 190℃에서 중합을 행하였다. 얻어진 저분자량의 폴리 젖산을 진공하에서 미반응의 DL-락티드 및 젖산의 제거(탈 모노머)를 행한 후, 무수 호박산 8 g을 첨가하여 반응시켰다. 또한 이 반응 생성물에 칼슘아세틸아세트나이트를 11.9 g(100 eq/10⁶ g) 첨가하여 칼슘에 의해 사슬을 연장하였다. 또한 진공하에서 아세틸아세톤을 제거함으로써 최종적으로 주쇄 중에 칼슘이 도입된 폴리에스테르 A를 얻었다. 그 폴리에스테르 A의 조성, 환원점도를 표 1에 나타낸다.

제조예 2

DL-락티드 500g(L 젖산/D 젖산 = 1), 중합 개시제로서 글리콜산 3.04g, 개환 중합체로서 옥틸산 주석 141 mg을 플라스크내에 가하여 질소 분위기하에 190℃에서 중합을 행하였다. 얻어진 저분자량의 폴리 젖산을 진공하에서 탈 모노머를 행한 후, 무수 호박산 5.33 g을 첨가한 후 반응시켰다. 또한, 이 반응물에 초산 마그네슘을 10.7g(100 eq/10⁶ g)를 첨가하여 마그네슘에 의한 사슬 연장을 행하고, 그 후 진공 상태에서 탈 초산하여 최종적 주쇄 중에 마그네슘이 도입된 폴리에스테르 B를 얻었다. 그 폴리에스테르 B의 조성, 환원 점도를 표 1에 나타낸다.

제조예 3

폴리 DL- 젖산 500 g(L 젖산/D 젖산 = 3)에 호박산 8 g을 가하여 질소 분위기하에 190℃로 가열함으로써 해중합을 행하였다. 이 해중합물에 동 아세틸아세트네이트를 13.1 g(100 eq/10⁶ g)을 첨가하여 동에 의한 사슬 연장을 행하고, 또한 진공 상태로 함으로써, 탈 아세틸아세톤하여 동이 주쇄 중에 도입된 폴리에스테르 C를 얻었다. 그 폴리에스테르 C의 조성, 환원 점도를 표 1에 나타낸다.

제조예 4

DL-락티드 500 g(L 젖산/D 젖산 = 1], 중합 개시제로서 젖산 칼슘 3.28 g (30 eq/10⁶ g), 개환 중합 촉매로서 옥틸산 주석 141 mg을 플라스크내에 가하여 질소 분위기하에, 190℃에서 중합을 행하였다. 진공하에서 탈 모노머를 행한 후, 이 폴리 젖산에 무수 호박산 3.6 g을 첨가한 후, 반응시켜 산가를 조정하고, 최종적으로 칼슘이 주쇄 중에 도입된 폴리에스테르 D를 얻었다. 그 폴리에스테르 D의 조성, 환원 점도를 표 1에 나타낸다.

제조예 5

DL-락티드 500 g(L 젖산/D 젖산 = 1), 중합 개시제로서 글리콜산 1.52 g, 개환 중합 촉매로서 옥틸산 주석 141 mg을 플라스크내에 가하여 질소 분위기하에, 190℃에서 중합을 행한 후, 진공하에서 탈모노머를 행하여 폴리에스테르 E를 얻었다. 그 폴리에스테르 E의 조성, 환원 점도를 표 1에 나타낸다.

제조예 6

DL-락티드 500 g(L 젖산/D 젖산 = 1), 중합 개시제로서 글리콜산 9.126 g, 개환 중합 촉매로서 옥틸산 주석 141 mg을 플라스크내에 가하여 질소 분위기하에 190℃에서 초기 중합을 행하였다. 진공하에서 탈 모노머를 행한 후, 무수호박산 8 g을 첨가하고 반응시켰다. 또한 마그네슘아세틸아세트나아트를 44.5 g(400 eq/10⁶ g) 첨가하여 마그네슘에 의한 사슬 연장을 행하고, 진공 상태에서 탈 아세틸아세톤을 행하여, 최종적으로 주쇄 중에 마그네슘이 도입된 폴리에스테르 F를 얻었다. 그 폴리에스테르 F의 조성, 환원 점도를 표 1에 나타낸다.

제조예 7

DL-락티드 500 g (L 젖산/D 젖산 = 1) 중합 개시제로서 글리콜 산 4.56 g, 개환 중합 촉매로서 옥틸산 주석 141 mg을 플라스크내에 가하여 질소 분위기하에 190℃에서 중합을 행하였다. 얻어진 저분자량의 폴리 젖산을 진공하에서 탈모노머를 행한 후, 무수호박산 8 g을 첨가하고 반응시켰다. 또한 칼슘 아세틸아세트네이트를 11.9 g(100eq/10⁶ g) 첨가하여 칼슘에 의한 사슬 연장을 행한 후, 진공 상태로 탈 아세틸아세톤 하였다. 또한 얻어진 반응물에 에틸렌 글리콜을 4.65 g 첨가하고, 말단 변성을 행하여 산가를 조정하여, 최종적으로 주쇄 중에 마그네슘이 도입된 폴리에스테르 G를 얻었다. 그 폴리에스테르 C의 조성, 환원 점도를 표 1에 나타낸다.

【표 1】

	금속염농도 (eq/10 ⁶ g)	L 젖산/D 젖산	환원점도 (dl/g)	산가 (eq/10 ⁶ g)
폴리에스테르A	100	1	0.61	107
폴리에스테르B	100	1	0.57	128
폴리에스테르C	100	3	0.59	116
폴리에스테르D	30	1	0.33	137
폴리에스테르E	0	1	0.60	29
폴리에스테르F	400	1	0.65	810
폴리에스테르G	100	1	0.60	10

실시예 1

폴리에스테르 A 50 g를 톨루엔 80 g에 용해시키고, 그 후 메틸렌비스티오시아네이트 20 g, 벤갈라 20g, 침강 방지제 2 g을 첨가하여 혼합하는 것에 의해, 도료 (I)를 얻었다. 도료 조성을 표 2에 나타낸다.

실시예 2

폴리에스테르 B50 g를 톨루엔 80 g에 용해시켜, 그 후 메틸렌비스티오시아네이트 10 g, 아산화동 60 g, 벤갈라 20 g, 침강 방지제 2 g을 가하여 혼합함으로써, 도료(II)를 얻었다. 도료 조성을 표 2에 나타낸다.

실시예 3

폴리에스테르 C50 g를 크실렌 80 g에 용해시켜, 그 후 아세틸화 비타민 K3을 35 g, 벤갈라 20g, 침강 방지제 2g을 가하여 혼합하는 것에 의해 도료(III)를 얻었다. 도료 조성을 표 2에 나타낸다.

실시예 4

폴리에스테르 D 50 g를 초산 에틸 80 g에 용해시키고, 그 후 메틸렌비스티오시아네이트 20 g, 벤갈라 20 g, 침강 방지제 2 g를 가하여 혼합함으로써 도료(I V)를 얻었다. 도료 조성을 표 2에 나타낸다.

실시예 5

폴리에스테르 수지 A 50g를 톨루엔 80g에 용해시켜 그 후, 메틸렌비스티오시아네이트 20 g, 벤갈라 20 g, 침강 방지제 2 g를 추가 혼합함으로써 도료(V)를 얻었다. 도료 조성을 표 2에 나타낸다.

비교예 1

폴리에스테르 E 50 g를 톨루엔 80 g에 용해시켜, 그 후 메틸렌비스티오시아네이트 20 g, 벤갈라 20 g, 침강 방지제 2 g를 가하여 혼합함으로써 도료(VI)를 얻었다. 도료 조성을 표 2에 나타낸다.

비교예 2

폴리에스테르 F 50 g를 톨루엔 80 g에 용해시키고, 그 후 메틸렌비스티오시아네이트 20 g, 벤갈라 20 g, 침강 방지제 2g를 가하여 혼합함으로써 도료(VII)를 얻었다. 도료 조성을 표 2에 나타낸다.

비교예 3

폴리에스테르 G 50 g를 크실렌 80 g에 용해시키고, 그 후 메틸렌비스티오시아네이트 20 g, 벤갈라 20 g, 침강 방지제 2 g를 가하여 혼합함으로써 도료(VIII)를 얻었다. 도료 조성을 표 2에 나타낸다.

[표 2]

	도료배합조성(중량부)			
	수지/방오제	벤갈라	침강방지제	기타
실시에 1 도료(I)	폴리에스테르A/메틸렌비스티오시아네이트 50/20	20	2	-
실시에 2 도료(II)	폴리에스테르B/메틸렌비스티오시아네이트/아산화동 50/10/60	20	2	-
실시에 3 도료(III)	폴리에스테르C/아세틸화비타민K3 50/35	20	2	-
실시에 4 도료(IV)	폴리에스테르D/메틸렌비스티오시아네이트 50/20	20	2	-
실시에 5 도료(V)	폴리에스테르A/메틸렌비스티오시아네이트 50/20	20	2	로진 5
비교예 1 도료(VI)	폴리에스테르E/메틸렌비스티오시아네이트 50/20	20	2	-
비교예 2 도료(VII)	폴리에스테르F/메틸렌비스티오시아네이트 50/20	20	2	-
비교예 3 도료(VIII)	폴리에스테르G/메틸렌비스티오시아네이트 50/20	20	2	-

상기 조정한 도료(I)~(VIII)의 성능 평가를 이하의 방법으로 행하였다.

생물 부착성 :

30 cm×10 cm의 FRP 판에 도료를 웨트 두께 300 μm로 코팅하여, 풍건하고 세토 나िका이의 이와쿠니 바다에 고정하고 있는 뱀목의 수면에서 1.5 m 아래에 침지를 행하여, 3개월후, 6개월후의 FRP 판으로의 생물의 부착성을 평가하였다. 평가는 눈으로 확인함으로써 생물 부착량을 판단하여 매우 양호(매우 적음)~매우 불량(매우 많음)까지의 5단계(5-매우 양호, 4-양호, 3-약간 불량, 2-불량, 1-매우 불량)로 평가하였다.

[필름 감소 속도]

필름 가수분해에 의한 감소 속도는 상기 도료를 도포한 FRP 판을 뿔목상의 로터에 고정하고, 이 로터를 해수 중에서 15 노트로 회전시켜, 1개월에 감소한 필름의 두께를 측정함으로써 평가하였다.

평가 결과를 표 3에 나타낸다.

[표 3]

	생물부착성		필름감소속도 ($\mu\text{m}/\text{월}$)
	3개월 후	6개월 후	
실시예 1	5	5	8
실시예 2	5	5	7
실시예 3	5	5	9
실시예 4	5	5	11
실시예 5	5	5	10
비교예 1	3	1	0
비교예 2	4	1	50
비교예 3	1	1	0

발명의 효과

이상의 설명에 의해 분명한 바와 같이, 본 발명의 방오 도료용 폴리에스테르 수지는, 오염 방지하여야 할 대상물의 표면에 안정되게 필름이 유지되게하고, 우수한 오염 방지 성능을 장기간 지속하게 하고, 더구나, 가수분해에 의해 해수 중에 방출된 수지 성분에 의한 해수의 오염이 적은 방오 도료를 얻을 수 있게 한다. 특히, 천연물계 방오제와 조합하는 것에 따라, 해양 환경으로 부여하는 부하가 매우 작은 도료를 얻을 수 있다.