



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2011-0086639  
(43) 공개일자 2011년07월28일

- (51) Int. Cl.  
*C09D 167/00* (2006.01) *C09D 5/16* (2006.01)  
*C09D 7/12* (2006.01) *C09D 193/04* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-7014361  
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2009년12월18일  
 심사청구일자 2011년06월22일  
 (85) 번역문제출일자 2011년06월22일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2009/071146  
 (87) 국제공개번호 WO 2010/073995  
 국제공개일자 2010년07월01일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2008-328306 2008년12월24일 일본(JP)

- (71) 출원인  
**내셔널 매리타임 리서치 인스티튜트**  
 일본 도쿄도 181-0004 미타카시 신카와 6-38-1  
**히다치 가세교교 가부시끼가이샤**  
 일본국 도쿄도 신주구구 니시신주구 2초오메 1반 1고  
**주교꾸 도쿄 가부시끼가이샤**  
 일본국 히로시마켄 오타케시 메이지 신카이 1-7  
 (72) 발명자  
**마츠오카 카즈요시**  
 일본국 도쿄도 미타카시 신카와 6초메 38반 1고  
**내셔널 매리타임 리서치 인스티튜트나이**  
**무라카미 치카히사**  
 일본국 도쿄도 미타카시 신카와 6초메 38반 1고  
**내셔널 매리타임 리서치 인스티튜트나이**  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**특허법인 원전**

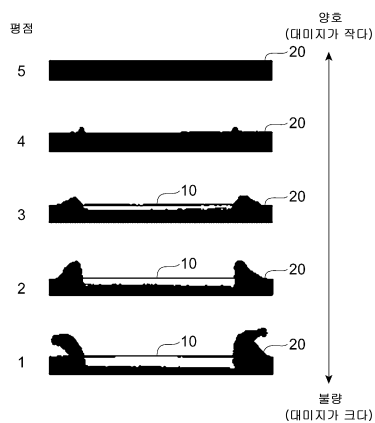
전체 청구항 수 : 총 11 항

**(54) 방오도료 조성물, 방오도막 및 기재의 방오방법**

**(57) 요약**

본 발명의 이액형 가수분해형 방오도료 조성물은, 고형분의 산가가 50~200, 고형분의 수산기가가 100 이하이고, 25℃에 있어서의 점도가 500mPa·s 이하인 폴리에스테르 수지를 함유하는 제 1 성분과, 산화아연 및 아산화구리를 함유하는 페이스트인 제 2 성분을 함유하고, 제 1 성분과 제 2 성분과의 합계량을 기준으로 하여, 휘발성 유기 화합물의 함유량이 400g/L 이하인 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명의 방오도막은, 상기 본 발명의 이액형 가수분해형 방오도료 조성물을 경화시켜 이루어지는 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명의 기재의 방오방법은, 상기 본 발명의 이액형 가수분해형 방오도료 조성물을 기재에 도포 혹은 합침하고, 다음에 경화시켜, 방오도막을 형성시키는 것을 특징으로 한다.

**대표도 - 도1**



(72) 발명자

**야마네 켄지**

일본국 도쿄도 미타카시 신카와 6초메 38반 1고 내  
셔널 매리타임 리서치 인스티튜트나이

**나이모토 준지**

일본국 히로시마켄 오타케시 메이지 신카이 1반 7  
주고꾸 도쿄 가부시끼가이샤나이

**카츠라하라 토오루**

일본국 이바라키켄 카미스시 스나야마 5반치 1 히  
다치가세고교 가부시끼가이샤나이

**카와구치 켄이치**

일본국 이바라키켄 카미스시 스나야마 5반치 1 히  
다치가세고교 가부시끼가이샤나이

**코지마 야스시**

일본국 이바라기켄 츠쿠바시 와다이 48 히다치가세  
고교 가부시끼가이샤나이

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

고형분의 산가가 50~200, 고형분의 수산기가가 100 이하이고, 25℃에 있어서의 점도가 500mPa·s 이하인 폴리에스테르 수지를 함유하는 제 1 성분과,

산화아연 및 아산화구리를 함유하는 페이스트인 제 2 성분

을 함유하고, 상기 제 1 성분과 상기 제 2 성분과의 함계량을 기준으로 하여, 휘발성 유기 화합물의 함유량이 400g/L 이하인 것을 특징으로 하는 2액형 가수분해형 방오도료 조성물.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 겔퍼미에이션크로마토그래피로 측정되는, 상기 폴리에스테르 수지의 중량 평균 분자량이 5,000 이하인 것을 특징으로 하는, 2액형 가수분해형 방오도료 조성물.

### 청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 제 2 성분 중의 산화아연의 함유량이, 상기 폴리에스테르 수지 100중량부에 대해서 10~300중량부인 것을 특징으로 하는, 2액형 가수분해형 방오도료 조성물.

### 청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 로진 및/또는 로진 유도체를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 2액형 가수분해형 방오도료 조성물.

### 청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 방오제(단, 아산화구리를 제외하다)를 더 함유하는 것을 특징으로 하는, 2액형 가수분해형 방오도료 조성물.

### 청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, 가소제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는, 2액형 가수분해형 방오도료 조성물.

### 청구항 7

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서, 체질 안료(단, 산화아연을 제외하다)를 더 함유하는 것을 특징으로 하는, 2액형 가수분해형 방오도료 조성물.

### 청구항 8

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 있어서, 안료 분산제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는, 2액형 가수분해형 방오도료 조성물.

### 청구항 9

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서, 착색 안료를 더 함유하는 것을 특징으로 하는, 2액형 가수분해형 방오도료 조성물.

### 청구항 10

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 기재된 2액형 가수분해형 방오도료 조성물을 경화시켜 이루어지는 것을 특징으로 하는 방오도막.

### 청구항 11

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 기재된 2액형 가수분해형 방오도료 조성물을 기재에 도포 혹은 함침하고,

뒤이어 경화시켜, 방오도막을 형성시키는 것을 특징으로 하는, 기재의 방오방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 환경에의 부하나 인체에의 영향을 줄이면서, 선박, 수중 구조물, 어망, 어구 등의 기재 표면에 뛰어난 방오성 등을 부여하는 것이 가능한, 2액형 가수분해형 방오도료 조성물, 및 그 방오도료 조성물을 이용한 방오도막 및 기재의 방오방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 선박, 수중 구조물, 어망 등에 있어서, 수중에 장기간 노출되는 기재의 표면에는, 굴, 홍합, 고랑따개비 (barnacle acorn shell) 등의 동물류, 이끼 등의 식물류, 및 박테리아 등 각종 수서 생물이 부착하기 쉽다. 이들의 수서 생물이 기재 표면에서 번식하면, 선박의 표면 조도가 증가하여 속도의 저하 및 연비의 확대를 일으키고, 또한, 기재 표면에 도포된 방식용 도막이 손상하여, 수중 구조물의 강도나 기능의 저하나, 수명의 현저한 단축화와 같은 피해가 발생할 우려가 있다. 또한, 양식망이나 정치망 등의 어망에 수서 생물이 부착, 번식하면 그물코의 폐색에 의한 어획 생물의 산소 결핍 치사 등 중대한 문제를 일으키는 일이 있다. 또한, 화력, 원자력 발전소 등의 해수의 급배수관에 수서 생물이 부착, 번식하면 냉각수의 급배수 순환에 지장을 초래하는 일이 있다. 그 때문에, 수서 생물의 부착을 방지하기 위해서 기재 표면에 도포하여 이용하는 각종 방오도료의 연구, 개발이 진행되고 있다.

[0003] 종래의 방오도료로서는, 수지로서 가수분해성의 폴리에스테르 수지를 사용한 방오도료 조성물이 알려져 있다. 폴리에스테르 수지는, 산과 알코올의 탈수 축합에 의해 에스테르화 되는 것에 의해 생성되기 때문에 가수분해를 받기 쉽고, 방오성능이 뛰어난 뿐만 아니라, 가수분해에 의해 용이하게 미생물 등의 대사 과정에 들어 간다고 생각된다.

[0004] 예를 들면, 특허문헌 1에는 숙신산과 1,2-프로필렌글리콜로 이루어지는 폴리에스테르 중에, 글리세린, 에틸렌글리콜 및 1,4-부탄디올의 1종 이상을 공중합시켜 이루어지는 지방족 폴리에스테르를 가수분해형 수지로서 사용하는 방오도료가, 특허문헌 2에는, 젯산을 비롯한 옥시산과 히드록시기 불포함의 다가 카르복실산과 다가 알코올을 반응시켜 얻어지는 가수분해형 폴리에스테르 수지를 함유하는 방오도료가, 특허문헌 3에는, 히드록시카르복실산의 금속염을 함유하여 이루어지는 지방족 폴리에스테르를 주성분으로 하는 방오도료용 가수분해형 폴리에스테르 수지가, 특허문헌 4에는, 글리콜산, 젯산, 카프로락톤 등에 탄소수 2~40의 디카르복실산류, 탄소수 2~40의 글리콜류를 공중합시키는 것에 의해 적당한 가수분해 속도의 코팅 적성이 뛰어난 방오도료용 폴리에스테르 수지가, 각각 개시되어 있다.

[0005] 또한, 특허문헌 5에는, 산가 20~400의 수지와, 금속 함유 방오제 및 카르복실기를 함유하는 일염기산 화합물을 함유하는 방오도료 조성물이, 특허문헌 6에는, 양 말단에 카르복실기를 가지는 가수분해형 폴리에스테르를 함유하는 방오도료 조성물이, 특허문헌 7에는, 아크릴 수지와 2가 이상의 금속 산화물을 반응시켜 이루어지는 수지와 산가 50~200의 폴리에스테르 수지 및 방오제를 함유하는 방오도료 조성물이, 특허문헌 8에는, 폴리테트라메틸렌글리콜 및 이소프탈산을 공중합 성분으로 하는 폴리부틸렌테레프탈레이트 공중합체에 방오제를 배합하여 이루어지는 방오방조용 폴리에스테르계 수지 조성물이, 특허문헌 9에는, 살생물제와, 산관능성 폴리머에 가수분해 가능한 폴리머인 결합제 폴리머를 함유하는 방오도료가, 특허문헌 10에는, 가수분해성 자기 연마형 수지(아크릴 수지 또는 폴리에스테르 수지)와, 아산화구리 및 구리피리티온을 함유하는 방오도료가, 각각 개시되어 있다.

**[0006] 선행 기술 문헌**

**[0007] 특허문헌**

- [0008] 특허문헌 1:일본국 특허공개공보 평7-166106호
- [0009] 특허문헌 2:일본국 특허공개공보 평7-082513호
- [0010] 특허문헌 3:일본국 특허공개공보 평8-176501호
- [0011] 특허문헌 4:일본국 특허공개공보 평7-53899호

- [0012] 특허문헌 5:일본국 특허공개공보 평9-132736호
- [0013] 특허문헌 6:일본국 특허공개공보 평11-255869호
- [0014] 특허문헌 7:일본국 특허공개공보 2000-248206호
- [0015] 특허문헌 8:일본국 특허공개공보 소57-128742호
- [0016] 특허문헌 9:일본국 특허공개공보 평2-196869호
- [0017] 특허문헌 10:일본국 특허공개공보 평10-298455호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0018] 그런데, 최근, 환경 문제의 관점에서, 방오도료의 분야에서는, 장기내용의 방오성능을 가지는 것(장기방오성) 및 재도장 작업을 줄이는 것에 추가하여, 도료 중의 휘발성 유기 화합물(이하, VOC:Volatile Organic Compounds) 함유량을 저감시키는 것도 중요한 항목으로 되어 있다.
- [0019] 그러나, 상기 특허문헌 1~10에는 저VOC화에 관하여 충분한 검토가 이루어져 있지 않았다. 그래서 본 발명자들이 검토한 바, 폴리에스테르 수지를 이용한 종래의 방오도료는 이하의 점에서 개선의 여지가 있는 것을 알 수 있었다.
- [0020] 즉, 종래의 방오도료의 경우, 모두 수지의 분자량이 높고, 도장에 적합한 점도로 하기 위해서 다량의 용제를 사용할 필요가 있다. 그 때문에, 실용화에 제공할 수 있으려면 도료 중의VOC량이 많아지게 되어, 환경에 바람직한 도료라고는 말할 수 없다. 또한, 점도 저하를 위해 폴리에스테르를 저분자량화하면 도료 중의 유기 용제량을 저감하는 것이 가능하지만, 그 경우는 해수 중에 있어서의 가수분해 속도가 너무 커져서, 가수분해 속도를 조절할 수 없기 때문에 장기 방오성이 떨어진다. 또한, 폴리젯산, 폴리글리콜산 등을 방오도료용 폴리에스테르 수지로서 사용하는 경우도, 가수분해 속도가 너무 빠르기 때문에 장기간의 방오성을 유지할 수 없다.
- [0021] 또한, 특허문헌 8에는, 폴리에스테르 수지와 아산화구리 및 아연화가 배합된 방오도료의 태양이 개시되어 있지만, 가수분해형 도료라고는 말하기 어렵고, VOC값을 낮게 억제하는 것도 곤란하다. 더욱이, 특허문헌 10에서 사용되는 수지는, 측쇄 말단이 유기산 잔기의 구조를 취하기 때문에, 금속 가교체를 형성하지 않는다. 그 때문에, 도장 작업성을 해치지 않고 VOC값을 저감하는 것은 매우 곤란하다.
- [0022] 이와 같이, 저VOC와 장기 방오성과는 트레이드 오프의 관계에 있고, 이들의 특성을 양립할 수 있는 방오도료는 아직 실현되어 있지 않다.
- [0023] 본 발명은, 상기 종래 기술이 가지는 과제를 감안하여 이루어진 것이고, 저V
- [0024] OC와 장기방오성을 고수준으로 양립할 수 있어, 기계적 강도가 뛰어난 방오도막을 형성 가능한 방오도료 조성물, 및 그 방오도료 조성물을 이용한 방오도막 및 기체의 방오방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0025] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은, 고형분의 산가가 50~200, 고형분의 수산기가(價)가 100 이하이며, 25℃에 있어서의 점도가 500mPa·s 이하인 폴리에스테르 수지를 함유하는 제 1 성분과, 산화아연 및 아산화구리를 함유하는 페이스트인 제 2 성분을 함유하고, 제 1 성분과 제 2 성분과의 합계량을 기준으로 하여, 휘발성 유기 화합물(VOC)의 함유량이 400g/L 이하인 것을 특징으로 하는 2액형 가수분해형 방오도료 조성물(이하, 경우에 따라 간단히 「방오도료 조성물」이라고 한다.)을 제공한다. 또한, 「2액형 방오도료」란, 도장 직전에 2액을 혼합하여 사용하는 타입의 방오도료이다.
- [0026] 본 발명의 방오도료 조성물은, 상기 제 1의 성분과 제 2의 성분을 혼합하여 사용하는 2액형의 방오도료 조성물이며, 제 1 성분과 제 2 성분과의 혼합 후에 폴리에스테르 수지 성분과 산화아연의 반응에 의한 가수분해성 금속 가교체를 형성하는 처방을 채용하고 있다. 이것에 의해, 도장 작업성을 해치는 일 없이 VOC값을 큰 폭으로 저감할 수 있어, 안정된 가수분해 기구에 의해 장기의 도막 연소성(研掃性)을 가지는 가수분해형 방오도료 조성물이 얻어진다.
- [0027] 그 한편, 본 발명에 있어서는, 수지 자체의 점도가 충분히 낮기 때문에, 도료 점도의 저하가 가능하고, 도막의

유연성이 높으며, VOC 400g/L 이하에서, 실용성이 있는 도장 작업성을 가지는 도료 정상 조성을 실현할 수 있다. 또한, 제 1 성분에는 포함되는 폴리에스테르 수지는 고산가 폴리에스테르 수지이며, 이것을 필수 성분으로 함으로써, 반응성을 충분히 높일 수 있어, 도막 건조성, 도막 강도, 도막 물성, 가수분해성(Self polishing성, 방오성) 등의 특성을 향상시킬 수 있다. 즉, 본 발명의 방오도료 조성물에 의하면, 장기에 걸쳐 방오성을 유지할 수 있어, 더욱 산가를 컨트롤함으로써 금속 가공에 의한 건조성, 가수분해성을 컨트롤할 수 있다.

- [0028] 본 발명의 방오도료 조성물에 있어서는, 겔퍼미에이션크로마토그래피로 측정되는, 상기 폴리에스테르 수지의중량 평균 분자량이 5,000 이하인 것이 바람직하다.
- [0029] 또한, 제 2 성분 중의 산화아연의 함유량은, 상기 폴리에스테르 수지 100중량부에 대해서 10~300중량부인 것이 바람직하다.
- [0030] 또한, 본 발명의 방오도료 조성물은, 로진 및/또는 로진 유도체를 더 함유하는 것이 바람직하다.
- [0031] 또한, 본 발명의 방오도료 조성물은, 방오제(단, 아산화구리를 제외하다)를 더 함유하는 것이 바람직하다.
- [0032] 또한, 본 발명의 방오도료 조성물은, 염소화 파라핀, 석유 수지류, 케톤 수지로부터 선택되는 적어도 1종의 가소제를 더 함유하는 것이 바람직하다.
- [0033] 또한, 본 발명의 방오도료 조성물은, 체질 안료(단, 산화아연을 제외하다)를 더 함유하는 것이 바람직하다.
- [0034] 또한, 본 발명의 방오도료 조성물은, 안료 분산제를 더 함유하는 것이 바람직하다.
- [0035] 또한, 본 발명의 방오도료 조성물은, 착색 안료를 더 함유하는 것이 바람직하다.
- [0036] 또한, 본 발명은, 상기 본 발명의 2액형 가수분해형 방오도료 조성물을 경화시켜 이루어지는 것을 특징으로 하는 방오도막을 제공한다.
- [0037] 또한, 본 발명은, 상기 본 발명의 2액형 가수분해형 방오도료 조성물을 기재에 도포 혹은 함침하고, 뒤이어 경화시켜, 방오도막을 형성시키는 것을 특징으로 하는, 기재의 방오방법을 제공한다.

[0038] **발명을 실시하기 위한 형태**

[0039] 이하, 본 발명의 적절한 실시형태에 관하여 상세하게 설명한다.

[0040] [방오도료 조성물]

[0041] 본 실시형태에 관련된 2액형 가수분해형 방오도료 조성물은, 고형분의 산가가 50~200, 고형분의 수산기가가 100 이하이며, 25℃에 있어서의 점도가 500mPa·s 이하인 폴리에스테르 수지(이하, 경우에 따라 「폴리에스테르 수지(A)」라고 한다.)를 함유하는 제 1 성분과, 산화아연 및 아산화구리를 함유하는 페이스트인 제 2 성분을 함유하는 것이고, 휘발성 유기 화합물의 함유량은, 제 1 성분과 제 2 성분과의 합계량을 기준으로 하여, 400g/L 이하이다. 우선, 각 성분 관하여 설명한다.

[0042] <폴리에스테르 수지(A)>

[0043] 폴리에스테르 수지(A)의 산 성분으로서, 벤조산, p-t-부틸벤조산 등의 모노카르복실산, 또한, 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 나프탈렌디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산, 혹은, 아디핀산, 세바신산, 아젤라인산, 숙신산, 하이믹산, 1,6-시클로헥산디카르복실산 등의 지방족 카르복실산, 트리메리트산, 피로메리트산 등의 3가 이상의 다염기산, 혹은 이들의 저급 알킬에스테르(예를 들면 C1~C4알킬 에스테르) 또는 이들의 산무수물 등을 들 수 있다. 모노카르복실산 및, 방향족 디카르복실산 및 포화 지방족 디카르복실산 등의 이염기산은, 각각 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 또한, 3가 이상의 다염기산도 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0044] 또한, 폴리에스테르 수지(A)의 알코올 성분으로서, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 3-메틸펜탄디올, 디에틸렌글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 수첨(水添) 비스페놀 A, 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드 부가물 또는 프로필렌옥사이드 부가물, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 글리세린, 펜타에리스리톨 등의 2가 이상의 다가 알코올을 들 수 있다. 이들의 알코올 성분은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 또한 디메틸프로피온산과 같은 히드록시산을, 상기의 카르복실산, 알코올과 동시에 이용하는 것도 가능하다.



- [0045] 본 실시형태에 관련되는 방오도로 조성물의 점도 및 산화아연과의 반응성의 관점에서, 폴리에스테르 수지(A)(100중량%) 중의, 상기 산 성분 유래하는 구성 단위의 함량은, 바람직하게는 5~95중량%이며, 더욱 바람직하게는 10~90중량%이며, 특히 바람직하게는 20~80중량%이다. 또한, 상기 알코올 성분 유래하는 구성 단위의 함량은, 바람직하게는 5~95중량%이며, 더욱 바람직하게는 10~90중량%이며, 특히 바람직하게는 20~80중량%이다.
- [0046] 폴리에스테르 수지(A)의 제조방법으로서는, 우선, 상기의 산 성분과 알코올 성분을 배합하고, 공지의 제조방법, 예를 들면 용융법, 톨루엔, 크실렌 등의 용제법(환류법) 등에 의해 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응을 행하여, 포화 폴리에스테르 수지를 조제한다. 폴리에스테르 수지를 조제할 때에는, 무촉매로 감압하, 필요에 따라서, 3산가 안티몬, 산화제르마늄, N-부틸티타네이트와 같은 촉매의 존재 중의 감압하에서, 200~300℃에서 중축합 반응을 행하는 것에 의해 폴리에스테르 수지를 얻는 것도 가능하다.
- [0047] 폴리에스테르 수지(A)의 25℃에 있어서의 점도는 500mPa·s 이하이고, 바람직하게는 100~500mPa·s, 보다 바람직하게는 200~400mPa·s이다. 점도가 500mPa·s를 넘으면, 휘발성 유기 화합물(VOC) 함유량이 400g/L 이하면서 도포가 가능한 방오도로 조성물의 조제가 곤란하다.
- [0048] 폴리에스테르 수지(A)의 중량 평균 분자량은 5,000 이하이며, 바람직하게는 4,000 이하이며, 보다 바람직하게는 3,000 이하이다. 중량 평균 분자량이 5000을 넘으면, 수지 점도가 높고, 최종 도료의 점도가 너무 높게 되어, 도포할 수 있는 점도로 용제로 희석하기 때문에 VOC량이 증대하는 경향이 있다. 또한, 500 미만이면, 저분자량이기 때문에 도막 건조 후의 달라 붙는 성질이 남기 때문에, 중량 평균 분자량은 500 이상인 것이 바람직하다.
- [0049] 또한, 폴리에스테르 수지(A)의 중량 평균 분자량은, 겔퍼미에이션크로마토그래피(GPC)법에 의해 측정되고, 표준 폴리스티렌 검량선을 이용하여 구한 값이다. 분자량 측정의 GPC 조건은 이하와 같다.
- [0050] <GPC 조건>
- [0051] 펌프: 히타치제 L-6200
- [0052] 컬럼: 히타치카세이제 겔 팩 GL-420, GL-430, GL-440
- [0053] 용리액: 테트라히드로푸란
- [0054] 폴리에스테르 수지(A)의 고휘분 산가는 50~200이며, 80~150인 것이 바람직하고, 90~110인 것이 더욱 바람직하다. 고휘분 산가가 50 미만에서는, 산화아연과의 반응이 늦어지게 되므로 건조성이 뒤떨어지고, 200을 넘는 경우, 혼합시에 산화아연과 반응하여 도료가 고점도로 되어, 날이 경과됨에 따라 증점하는 경향이 있다.
- [0055] 또한, 본 실시형태에 있어서의 폴리에스테르 수지의 고휘분 산가는, 수산화 칼륨(KOH)에 의한 적정에 의해 측정할 수 있다.
- [0056] 폴리에스테르 수지(A)의 고휘분 수산기가는 100 이하이며, 50 이하인 것이 바람직하고, 20 이하이면 더욱 바람직하고, 10 이하인 것이 가장 바람직하다. 고휘분 수산기가가 100을 넘는 경우, 도료시에 사용하는 로진, 석유 수지와 상용성, 도막 외관이 저하하고, 도막에 있어서의 내수성이 뒤떨어진다.
- [0057] 여기에서, 폴리에스테르 수지(A)의 고휘분 산가를 상기 범위내로 하기 위해서는, 이염기산에 의해 말단에 산을 도입하는 방법, 다염기산을 변성하는 방법 등이 적용 가능하다. 보다 구체적으로는, 이염기산과 2가의 알코올을 사용하여, 산 말단 폴리에스테르로 해도 되고, 주쇄의 폴리에스테르를 합성 후, 다염기산(무수 트리메리트산 등)을 도입하는 것에 의해서도 가능하다. 합성 초기부터 다염기산을 도입하는 방법도 있지만, 폴리에스테르 합성 후, 부가에 의해 도입하는 것이 겔화, 증점 등이 적고 반응이 제어하기 쉽다. 또한, 무수 트리메리트산 등의 다염기산을 단독으로 도입해도 되지만, 카르복실기의 국제화가 많아져서, 극성이 높아지기 때문에 점도가 상승하기 쉽다. 모노카르복실산, 디카르복실산 등과 다염기산과의 병용이 보다 바람직하다.
- [0058] 또한, 폴리에스테르 수지(A)의 고휘분 수산기가를 (100 이하)로 하기 위해서는, 합성 초기의 배합에 의해 규정하는 것도, 최후에 모노카르복실산을 반응시키는 것에 의해서 수산기와 반응시켜 조정하는 것도 가능하다.
- [0059] 또한, 저점도화를 위해서 폴리에스테르를 저분자량화하면 수산기가 증가하는 경향이 있지만, 그 경우는, 벤조산 등의 모노카르복실산 등을 동시에 사용하고, 수산기와 반응시키는 것에 의해 수산기가를 조정할 수 있다.
- [0060] 희석하는 경우의 유기용매로서는, 예를 들면, 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소, 에스테르류, 케톤류 등, 알코올류 등의 용제로 희석할 수 있다. 그 구체예로서는, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류, 헥산 등의 지방족 탄화수소류, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르류, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류, 메

탄올, 부탄올, 이소부탄올 등의 알코올류를 들 수 있다. 이들의 유기용매는, 단독으로 또는 2종류 이상 조합하여 사용된다. 폴리에스테르 수지의 산가가 높은 것으로부터 저점도에 의한 저VOC화를 위해서는, 방향족계보다 에스테르, 케톤, 알코올 등의 극성 용매의 사용이 바람직하지만, 알코올에 의해 알콜리시스가 일어나, 수지의 점도가 낮아지는 경우가 있다. 에스테르, 케톤계의 용매가 바람직하다.

- [0061] <제 2 성분>
- [0062] 본 실시형태에 관련되는 제 2 성분은, 산화아연과 아산화구리를 필수 성분으로서 함유하는 페이스트(이하, 경우에 따라 「페이스트(B)」라고 한다.)이다.
- [0063] 페이스트(B)에 포함되는 산화아연은 활성 안료이며, 산화아연이 폴리에스테르 수지(A)의 카르복실기와 반응하는 것에 의해, 경화제로서 기능한다.
- [0064] 폴리에스테르 수지(A)와 산화아연과의 반응에 의해, 폴리에스테르 수지(A)의 카르복실기로부터 수소이온이 탈리한 잔기인 -COO기, 및 산화아연의 금속 이온인  $Zn^{2+}$ 에 의한 금속염 가교 구조(예를 들면,  $-COO \cdot Zn^{2+} \cdot COO-$ )가 형성될 수 있다. 당해 금속염 가교 구조는 가수분해하기 쉬운 것이고, 안정된 가수분해 반응을 나타낼 수 있다. 그것에 의해, 장기에 걸쳐 도막의 연소성을 발휘하는 것이 가능하기 때문에, 장기 방오성능이 뛰어나고, 또한 유연성이 뛰어난 도막을 얻을 수 있고, 또한 2액 반응형으로 함으로써 VOC값을 400g/L로 설정해도 실용성이 있는 도료 점도의 것이 가능해진다.
- [0065] 산화아연과 폴리에스테르 수지(A)의 카르복실기와의 반응은, 예를 들면, 폴리에스테르 수지(A)의 용액에 페이스트(B)를 혼합한 전후에서의 용액의 색상의 변화로부터 확인할 수 있는 경우가 있다. 또한, 혼합물의 경시적인 점도증가로부터 확인할 수 있는 경우도 있다.
- [0066] 페이스트(B)에 포함되는 산화아연으로서는, 여러가지 입경의 것을 이용할 수 있다. 활성 아연화 등의 미립자 산화아연을 이용하면, 입경이 큰 산화아연을 이용하는 경우보다, 폴리에스테르 수지(A)의 카르복실기와 산화아연과의 반응이 촉진되어, 단시간에 도막 경도가 향상하고, 도막의 내대미지성이 조기에 발현하는 등의 점에서 바람직하다.
- [0067] 본 실시형태에 관련되는 방오도료 조성물에 있어서, 산화아연의 함량은, 폴리에스테르 수지(A) 100중량부에 대해서 바람직하게는 10~300중량부, 더욱 바람직하게는 50~200중량부의 양이다. 10중량부 미만이면 내크랙성 등 도막 물성이 불량하게 되는 경향이 있고, 300중량부를 넘으면 경화성 불량, 도막 강도 불량으로 되는 경향이 있다.
- [0068] 또한, 본 실시형태에 이용되는 페이스트(B)는, 방오제로서의 아산화구리를 필수 성분으로서 함유한다. 아산화구리는, 광범위한 생물에 대한 방오성의 관점에서, 안정된 방오성능을 가지고, 다양한 해역에서 방오도막의 방오성이 발현되는, 등의 효과가 발휘된다.
- [0069] 본 실시형태에 관련되는 방오도료 조성물에 있어서, 아산화구리는, 폴리에스테르 수지 100중량부에 대해서 바람직하게는 50~800중량부, 더욱 바람직하게는 200~600중량부의 양으로 사용한다.
- [0070] <(C) 로진, 로진 유도체>
- [0071] 본 실시형태에 관련되는 방오도료 조성물은 로진 및/또는 로진 유도체를 더 함유할 수 있다. 로진으로서는, 검 로진, 우드 로진, 툴유(tall oil) 로진 등을 들 수 있다. 또한, 로진 유도체로서는, 수침 로진, 중합 로진, 말레인화 로진, 알데히드 변성 로진, 로진 금속염, 로진 아민 등을 들 수 있다. 로진 및/또는 그 유도체는, 1종 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수 있다. 로진 및/또는 로진 유도체는, 제 1 성분 또는 제 2 성분의 어느 하나에 함유시켜도 되고, 혹은 제 1 성분과 제 2 성분을 혼합한 후에 그 혼합물에 첨가해도 되지만, 제 2 성분에 함유시키는 것이 바람직하다.
- [0072] 로진, 및/또는 로진 유도체의 함유량은, 폴리에스테르 수지(A) 용액 100중량부에 대해서, 바람직하게는 0.5~300중량부이며, 더욱 바람직하게는 0.5~200중량부이며, 가장 바람직하게는 0.5~150중량부이다. 0.5중량부 미만이면 도료 점도가 상승하는 경향이 있고, 300중량부를 넘으면 크랙이 발생하는 등 물성면이 저하하는 경향이 있다.
- [0073] <(D) 방오제>
- [0074] 본 실시형태에 관련되는 방오도료 조성물은, 방오제(단, 아산화구리를 제외한다. 이하, 경우에 따라 「방오제(D)」라고 한다.)를 더 함유할 수 있다. 방오제(D)로서는, 유기계, 무기계의 어느 방오제이어도 되고, 구리피리티온, 징크피리티온 등의 금속 피리티온류, 4,5-디클로로-2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온, 2-메틸티오-4-t-부틸



아미노-6-시클로프로필아미노-s-트리아진 등을 이용할 수 있다. 정치 조건으로의 방오성을 고려하면, 방오제(D)로서 구리피리딘, 4,5-디클로로-2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온, 2-메틸티오-4-t-부틸아미노-6-시클로프로필아미노-s-트리아진을 이용하는 것이 바람직하다. 방오제(D)는 제 2 성분에 함유시키는 것이 바람직하다.

[0075] 본 실시형태에 관련되는 방오도로 조성물에 있어서, 방오제(D)는, 폴리에스테르 수지(A)용액 100중량부에 대해서, 바람직하게는 10~600중량부, 더욱 바람직하게는 100~500중량부의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

[0076] <(E) 그 외의 첨가제>

[0077] 본 실시형태에 관련되는 방오도로 조성물은, 가소제(e1), 체질 안료(e2), 안료 분산제(e3), 착색 안료(e4), 늘어짐 멈춤제(e5), 침강 방지제(e6)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가제(이하, 「첨가제(E)」라고 총칭한다.)를 함유하고 있어도 된다. 첨가제(E)는, 제 1 성분 또는 제 2 성분의 어느 하나에 함유시켜도 되고, 혹은 제 1 성분과 제 2 성분을 혼합한 후에 그 혼합물에 첨가해도 되지만, 제 2 성분은 함유시키는 것이 바람직하다.

[0078] 이하, 가소제(e1), 체질 안료(e2)(단, 산화아연을 제외하다), 안료 분산제(e3), 착색 안료(e4), 늘어짐 멈춤제(e5), 침강 방지제(e6)에 관하여 상술한다.

[0079] (e1) 가소제

[0080] 가소제(e1)로서는, 염화파라핀, 석유 수지류, 케톤 수지, TCP(트리카레질포스페이트), 폴리비닐에틸에테르, 디알킬프탈레이트 등을 들 수 있다. 본 실시형태에 관련되는 방오도로 조성물이 가소제(e1)을 함유하고 있으면, 그 방오도로 조성물로부터 형성되는 도막(방오도막)의 내크랙성이 향상하는 점에서 바람직하다.

[0081] 상기 염소화 파라핀(염화 파라핀)으로서, 직쇄상이어도 되고 분기를 가지고 있어도 되고, 실온에서 액상이어도 고체(분체)이어도 되지만, 그 평균 탄소수가 통상 8~30, 바람직하게는 10~26의 것이 바람직하게 이용되고, 그 수평균 분자량이 통상 200~1200, 바람직하게는 300~1100이며, 점도가 통상 1 이상(포이즈/25℃), 바람직하게는 1.2 이상(포이즈/25℃)이고, 그 비중이 1.05~1.80/25℃, 바람직하게는 1.10~1.70/25℃의 것이 바람직하게 이용된다. 이와 같은 탄소수의 염소화 파라핀을 이용하면, 얻어지는 방오도로 조성물을 이용하여 갈라짐(크랙), 박리가 적은 도막을 형성할 수 있다. 또한, 염소화 파라핀의 탄소수가 8 미만에서는, 크랙의 억제 효과가 부족하게 되는 경우가 있고, 또한 그 탄소수가 30을 넘으면, 얻어지는 도막 표면의 소모성(갱신성)이 뒤떨어져서 방오성이 뒤떨어지는 경우가 있다. 또한, 이 염소화 파라핀의 염소화율(염소 함유량)은, 통상 35~75%, 바람직하게는 35~65%인 것이 바람직하다. 이와 같은 염소화율의 염소화 파라핀을 이용하면, 얻어지는 방오도로 조성물을 이용하여 갈라짐(크랙), 박리가 적은 도막을 형성할 수 있다. 이와 같은 염소화 파라핀으로서, 토우소(주)제의 「토요파라크스 150」, 「토요파라크스 A-70」 등을 들 수 있다. 또한, 석유 수지류로서 구체적으로는, C5계, C9계, 스티렌계, 디시클로펜타디엔계나 그들의 수소 첨가물 등을 사용할 수 있고, 시판품으로서, 일본제운제의 「퀀톤 1500」, 「퀀톤 1700」 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 염소화 파라핀(염화 파라핀), 석유 수지류, 케톤 수지가 바람직하다. 이들의 가소제는, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0082] 가소제(e1)는, 폴리에스테르 수지(A) 용액 100중량부에 대해서, 바람직하게는 0.1~300중량부이며, 더욱 바람직하게는 0.1~200중량부, 가장 바람직하게는 0.1~150중량부 포함되는 것이 바람직하다.

[0083] (e2) 체질 안료

[0084] 체질 안료(e2)(단, 산화아연을 제외한다)로서는, 탈크, 실리카, 마이카, 클레이, 칼리장석, 또한 침강 방지제로서도 이용되는 탄산칼슘, 카올린, 알루미늄하이드록사이드, 유기체거체로서도 이용되는 화이트카본, 수산화알루미늄, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 황산바륨 등을 들 수 있고, 이들 중에서는, 탈크, 실리카, 마이카, 클레이, 탄산칼슘, 카올린, 황산바륨, 칼리장석으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 체질 안료가 바람직하다. 체질 안료는, 굴절률이 작고, 기름이나 니스와 혼련한 경우에 투명하고 피도면을 숨기지 않는 듯한 안료이며, 본 실시형태에 관련되는 방오

[0085] 도로 조성물이 체질 안료(e2)를 함유하고 있으면, 내크랙성 등의 도막 물성 향상 등의 점에서 바람직하다.

[0086] 체질 안료(e2)는, 폴리에스테르 수지(A) 용액 100중량부에 대해서, 바람직하게는 0.1~500중량부, 더욱 바람직하게는 50~300중량부 포함되는 것이 바람직하다.

[0087] (e3) 안료 분산제

[0088] 안료 분산제(e3)로서는, 종래 공지의 유기계, 무기계의 각종 분산제를 이용할 수 있다. 유기계 안료 분산제로

서는, 지방족 아민 또는 유기산류(LION 주식회사제 「쥬오민 TDO」, BYK CHEMIE제 「DISPERBYK-101」) 등을 들 수 있다.

[0089] 안료 분산제(e3)은, 폴리에스테르 수지(A) 용액 100중량부에 대해서, 바람직하게는 0.01~100중량부, 더욱 바람직하게는 0.01~50중량부 포함되는 것이 바람직하다.

[0090] (e4) 착색 안료

[0091] 착색 안료(e4)로서는, 종래 공지 유기계, 무기계의 각종 안료를 이용할 수 있다. 유기계 안료로서는, 카본블랙, 나프톨레드, 프탈로시아닌 블루 등을 들 수 있다. 무기계 안료로서는, 예를 들면, 적산화철, 바라이트가루, 티탄백, 황색 산화철 등을 들 수 있다. 또한, 염색 등의 각종 착색제도 포함되어 있어도 된다. 본 실시형태에 관련되는 방오도로 조성물이 착색 안료(e4)를 함유하고 있으면, 상기 조성물로부터 얻어지는 방오도막의 색상을 임의로 조절할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0092] 착색 안료(e4)는, 폴리에스테르 수지(A) 용액 100중량부에 대해서, 바람직하게는 0.01~100중량부, 더욱 바람직하게는 0.01~10중량부 포함되는 것이 바람직하다.

[0093] (e5) 늘어짐 멈춤제(「흐름 멈춤제」라고도 한다.)

[0094] 늘어짐 멈춤제(e5)로서는, 아마이드왁스, 수침 피마자유 왁스계, 폴리아마이드 왁스계 및 양자의 혼합물, 합성 미분 실리카를 들 수 있고, 바람직하게는, 폴리아마이드 왁스, 합성 미분 실리카가 바람직하다. 시판품이면, 쿠스모토카세이(주)제의 「디스파론 A630-20XC」, 이토세이유(주)제의 「ASAT-250F」 등을 들 수 있다. 본 실시형태에 관련된 방오도로 조성물이 늘어짐 멈춤제(e5)를 함유하고 있으면, 도장시의 늘어짐 멈춤성 등을 조정할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0095] 늘어짐 멈춤제(e5)는, 폴리에스테르 수지(A) 용액 100중량부에 대해서, 바람직하게는 0.1~100중량부, 더욱 바람직하게는 0.1~50중량부 포함되는 것이 바람직하다.

[0096] (e6) 침강 방지제

[0097] 침강 방지제(e6)으로서는, 유기 점도제 Al, Ca, Zn의 아민염, 폴리에틸렌 왁스, 산화 폴리에틸렌계 왁스 등을 들 수 있고, 바람직하게는, 산화 폴리에틸렌계 왁스가 바람직하다. 시판품이면, 쿠스모토카세이(주)제의 「디스파론 4200-20X」 등을 들 수 있다. 본 실시형태에 관련되는 방오도로 조성물이 침강 방지제(e6)을 함유 하고 있으면, 용제 불용물의 저장 기간 중의 침전을 방지할 수 있고, 교반성을 향상시킬 수 있는 점에서 바람직하다.

[0098] 침강 방지제(e6)은, 폴리에스테르 수지(A) 용액 100중량부에 대해서, 바람직하게는 0.1~100중량부, 더욱 바람직하게는 0.1~50중량부 포함되는 것이 바람직하다.

[0099] <(F) 용제>

[0100] 본 실시형태에 관련되는 방오도로 조성물은, 용제(F)를 더 함유할 수 있다. 용제(F)로서는, 종래 공지 광범위한 비점의 용제를 사용할 수 있고, 구체적으로는 타렌 등의 지방족계 용제; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족계 용제; 이소프로필알코올, n-부틸알코올, 이소부틸알코올 등의 알코올계 용제; 아세트산에틸, 아세트산 부틸 등의 에스테르계 용제; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸아밀케톤 등의 케톤계 용제; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에테르계 또는 에테르에스테르계 등의 용제를 들 수 있고, 바람직하게는 크실렌, 메틸이소부틸케톤, 프로필렌글리콜모노메틸에테르를 들 수 있다. 이들 용제는, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 이용된다.

[0101] 본 실시형태에 관련되는 방오도로 조성물은, 상기의 제 1의 성분과 제 2의 성분을 함유하는 것이고, 휘발성 유기 화합물(VOC) 함유량은 400g/L 이하이고, 바람직하게는 100~350g/L이다. VOC 함유량을 400g/L 이하로 하는 것에 의해, 환경에의 부하나 인체에의 영향을 줄이는 것이 가능하다. 또한, 이 VOC는, 실시예의 난에서 설명하는 측정 조건하에서의 값이다.

[0102] 본 실시형태에 관련되는 방오도로 조성물은, 미리 조제한 상기 제 1 성분과 상기 제 2 성분을, 교반·혼합 등 하는 것에 의해 제조할 수 있다. 교반·혼합할 때에는, 하이 스피드 디스퍼, 샌드 그라인드 밀, 바스켓 밀, 볼 밀, 3개 롤, 로스 믹서, 플래너터리 믹서(planetary mixer), 만능시나가와 교반기 등, 종래 공지 혼합·교반 장치가 적절히 이용된다.

[0103] [방오도막 및 기재의 방오방법]

- [0104] 본 실시형태에 관련되는 방오도막은, 상기한 본 실시형태에 관련되는 방오도료 조성물을 경화시켜 이루어지는 것이다. 또한, 본 실시형태에 관련되는 기재의 방오방법은, 상기한 본 실시형태에 관련되는 방오도료 조성물을 기재에 도포 혹은 함침하고, 다음에 경화시켜, 방오도막을 형성시키는 것이다.
- [0105] 방오방법의 대상으로 되는 기재는 특별히 제한되지 않지만, 수중 구조물, 선박, 어망, 어구의 어느 하나인 것이 바람직하다. 예를 들면, 상술한 방오도료 조성물을, 화력·원자력 발전소의 급배수구 등의 수중 구조물, 항만의 해안 도로, 해저터널, 항만 설비, 운하·수로 등과 같은 각종 해양 토목공사의 옹기 확산 방지막, 선박, 어업 자재(예 : 로프, 어망, 어구, 낚시찌, 부이) 등의 각종 성형체의 표면에, 통상의 방법에 따라서 1회~여러 차례 도포하면, 방오성이 뛰어나고, 방오제 성분이 장기간에 걸쳐 서방 가능하고, 두껍게 도포해도 적당한 가요성을 가져서 내크랙성이 뛰어난 방오도막 피복 선박 또는 수중 구조물 등이 얻어진다.
- [0106] 즉, 본 실시형태에 관련되는 방오도료 조성물을 각종 성형체의 표면에 도포경화해서 이루어지는 방오도막은, 석순, 고랑따개비, 파래, 셸 플라(serpula), 굴, 후사코케무시 등의 수서 생물의 부착을 장기간 계속적으로 방지할 수 있는 등 방오성이 우수하다. 특히, 선박 등의 소재가, FRP, 강철, 나무, 알루미늄 합금 등인 경우에도 이들의 소재 표면에 양호하게 부착한다. 또한, 예를 들면 본 실시형태에 관련되는 방오도료 조성물을 해중 구조물 표면에 도포하는 것에 의해서, 해중 생물의 부착 방지를 도모할 수 있고, 상기 구조물의 기능을 장기간 유지할 수 있어, 어망에 도포하면, 어망의 그물코의 폐색을 방지할 수 있고, 더구나 환경오염의 우려가 적다.
- [0107] 본 실시형태에 관련되는 방오도료 조성물은, 직접 어망에 도포해도 되고, 또 한 예비 방수제, 프라이머 등의 하지재가 도포된 선박 또는 수중 구조물 등의 표면에 도포해도 된다. 또한, 이미 종래의 방오도료에 의한 도장이 행해지고, 혹은 본 실시형태에 관련되는 방오도료 조성물에 의한 도장이 행해지고 있는 선박, 특히 FRP선 혹은 수중 구조물 등의 표면에, 보수용으로서 본 실시형태에 관계되는 방오도료 조성물을 마무리 도포해도 된다. 이와 같이 하여 선박, 수중 구조물 등의 표면에 형성된 방오도막의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 30~250 $\mu$ m/회 정도이다.
- [0108] 상기와 같이 하여 얻어지는 본 실시형태에 관련되는 방오도막은, 본 실시형태에 관련되는 방오도료 조성물을 경화시켜 이루어지는 것이기 때문에, 환경오염의 우려가 적고 광범위한 선박·수중 구조물 부착 생물에 대해서 장기방오성이 뛰어나다.
- [0109] 이상과 같이, 본 실시형태에 의하면, 환경에의 부하가 적고 뛰어난 방오성을 가지며, 또한 장기에 걸쳐 도막이 일정한 속도로 균일하게 소모하여 도막의 균일 소모성이 뛰어나고, 더구나 장기간 뛰어난 방오성능을 유지할 수 있고 도막의 장기 방오성 유지 성능이 뛰어나고, 외항선용으로서 적절한 방오도막을 형성할 수 있는 2액형 저 VOC 가수분해형 방오도료 조성물, 방오도막, 그 방오도막으로 피복 된 선박, 수중 구조물, 어구 또는 어망을 제공할 수 있다.

**발명의 효과**

- [0110] 본 발명에 의하면, 환경에의 부하나 인체에의 영향을 적게 억제하면서, 저VOC이면서 양호한 도장 작업성, 건조성, 장기방오성(소모성, 정치방오성)이 뛰어나고, 기계적 강도가 뛰어난 방오도막을 형성할 수 있는 각종 성형면에서 균형 잡힌 저VOC 하이솔리드형 가수분해형 방오도료 조성물을 제공할 수 있다.
- [0111] 또한, 본 발명에 의하면, 장기방오성이 뛰어나고, 기계적 강도가 뛰어난 방오도막을 제공할 수 있다.
- [0112] 또한, 본 발명에 의하면, 수중 구조물, 선박외판, 어망, 어구기재 등의 기재 표면을, 장기간 방오하는 것이 가능한 기재의 방오방법을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0113] 도 1은 실시예에 있어서의 도막 건조성 시험(반목 가압 시험)에 있어서의 평가 기준을 나타내는 설명도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0114] 실시예
- [0115] 이하, 실시예 및 비교예에 근거하여 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 전혀 한정되지 않는다. 또한, 이하의 실시예 및 비교예에 있어서, 「부」 및 「%」는, 각각 「중량부」 및 「중량%」를 나타낸다.

- [0116] <폴리에스테르 수지(A)의 제조>
- [0117] (제조예 1:폴리에스테르 수지 용액(a-1)의 제조)
- [0118] 이소프탈산 371.0부, 세바신산 427.1부, 네오펜틸글리콜 238.2부, 에틸렌글리콜 89.0부를 2L의 4구 플라스크 내에 배합하고, 질소 가스의 존재하, 220℃에서 5시간 반응시켰다(에스테르화 반응). 반응 중, 생성하는 물을 환류 탈수에 의해 제거하고, KOH 적정법에 의한 산가의 측정 및 아세틸화법에 의한 수산기가의 측정을 행하고, 고흡분 산가가 100, 고흡분 수산기가가 30으로 되었을 때에 반응을 멈추었다. 반응액을 냉각 후, 메틸이소부틸케톤으로 희석하고, 불휘발분 70.3%, 산가 70(고형분 환산 100), 수산기가 21(고형분 환산 30), 점도 320mPa·s, 중량 평균 분자량 1,800의 폴리에스테르 수지 용액(a-1)을 얻었다.
- [0119] (제조예 2:폴리에스테르 수지 용액(a-2)의 제조)
- [0120] 원료의 사용량을 표 1에 나타내는 양으로 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 폴리에스테르 수지 용액(a-2)를 얻었다.
- [0121] (제조예 3:폴리에스테르 수지 용액(a-3)의 제조)
- [0122] 이소프탈산 225.0부, 세바신산 366.0부, 네오펜틸글리콜 205.0부, 에틸렌글리콜 131.0부, 벤조산 86.0부를 2L의 4구 플라스크 내에서 배합하고, 질소 가스의 존재하, 220℃에서 6시간 반응시켰다(에스테르화 반응). 생성하는 물을 환류 탈수에 의해 제거하고, KOH적정법에 의한 산가의 측정 및 아세틸화법에 의한 수산기가의 측정을 행하고, 고흡분 산가 43, 고흡분 수산기가 115로 되었을 때에 반응을 정지했다. 그 후, 170℃까지 냉각하고, 무수 트리메리트산을 108.0중량부 더하고, 2시간 보온하여, 부가 반응을 행하여 고흡분 산가가 90, 고흡분 수산기가가 60인 곳에서 반응을 멈추었다. 냉각 후 메틸이소부틸케톤으로 희석하고, 가열 잔분 70.0%, 산가 63(고형분 환산 90), 수산기가 42(고형분 환산 60), 점도 345mPa·s, 중량 평균 분자량 2,060의 폴리에스테르 수지 용액(a-3)을 얻었다.
- [0123] (제조예 4-7:폴리에스테르 수지 용액(a-4)~(a-7)의 제조)
- [0124] 원료의 종류 및 사용량을 표 2에 나타난 대로 변경한 것 이외는 제조예 3과 동일하게 하여 폴리에스테르 수지 용액(a-4)~(a-7)을 얻었다.
- [0125] (비교 제조예 1~4)
- [0126] 비교 제조예로서의 수지 용액의 제조에 이용한 원료의 사용량은, 표 3에 나타내었다.
- [0127] 비교 제조예 1, 2에 있어서는, 제조예 3과 동일한 공정에서 합성을 행하고, KOH적정법으로 고흡분 산가 2 이하를 확인 후, 무수 트리메리트산을 반응시켜 수지 용액(a-8) 또는 (a-9)를 얻었다.
- [0128] 비교 제조예 3에 있어서는, 제조예 3과 동일한 공정에서 합성을 행하고, KOH적정법으로 고흡분 산가 10을 확인 후, 무수 트리메리트산을 반응시켜, 고흡분 산가 40으로 하여 수지 용액(a-10)을 얻었다.
- [0129] 비교 제조예 4에 있어서는, 제조예 3과 동일한 공정에서 합성을 행하고, KOH적정법으로 고흡분 산가 140을 확인 후, 무수 트리메리트산을 반응시켜, 고흡분 산가 210으로 하여 수지 용액(a-11)을 얻었다.
- [0130] <수지 특성의 평가>
- [0131] 제조예 1~7에서 얻어진 폴리에스테르 수지 용액(a-1)~(a-7) 및 비교 제조예 1에서 얻어진 수지 용액(a-8)~(a-11)에 관해서, 이하의 평가를 실시했다. 얻어진 결과를 표 1~3에 나타냈다.
- [0132] (1) GPC ;
- [0133] 이하의 조건에서 측정했다.
- [0134] (GPC 측정 조건)
- [0135] 장치:히타치사제 L-6200
- [0136] 컬럼:히타치카세이사제 겔 팩 GL-420, GL-430, GL-440
- [0137] 용리액:THF
- [0138] 유속:2.0ml/min

- [0139] (2) 가열 잔분(중량 NV) ;
- [0140] 수지 용액 1g을 평저 접시로 계량하여 취하고, 중량이 이미 알려진 철사를 사용하여 균일하게 넓히고, 125℃에서 1시간 건조 후, 잔사 및 철사의 중량을 재고, 가열 잔분(중량%)을 산출했다.
- [0141] 또한, 「가열 잔분」은 전술한 「불휘발분」과 동의이다.
- [0142] (3) 점도 ;
- [0143] 폴리에스테르 수지 용액의 점도를, 25℃에서 B형 점도계에 의해 측정했다.
- [0144] (4) 상용성 평가
- [0145] 제조예로부터 얻어진 폴리에스테르 수지 용액과, 표 1~3에 나타낸 각종 병용수지를 고휘분비 1:1로 혼합하고, 유리판에 필름 어플리케이터(극간 0.3mm)로 도부하고, 23℃ 건조 24시간 후의 외관을 조사했다. 표 1~3 중, 「A」는 상용성 있음, 「B」는 상용성 없음(분리)를 각각 의미한다.

표 1

		제조예 1	제조예 2
폴리에스테르 수지(A) 용액		a-1	a-2
모노머 조성 (부)	에틸렌글리콜	89	79
	네오펜틸글리콜	238.2	235
	트리메틸올프로판	-	-
	세바신산	427.1	452
	프탈산	-	-
	이소프탈산	371	358.9
	테레프탈산	-	-
	벤조산	-	-
무수 트리메리트산		-	-
불휘발분(%)		70.3	69.9
수지 특성	점도 (mPa·s)	320	360
	고형분 산가 (mgKOH/g)	100	110
	고형분 수산기 (mgKOH/g)	30	10
	수평균분자량(Mn)	860	920
	중량평균분자량(Mw)	1800	2200
상용성	로진	A	A
	지환식 탄화수소 (퀀톤 1500)	A	A
	케톤 수지 (라로팔 A81)	A	A

[0146]

표 2

		제조예 3	제조예 4	제조예 5	제조예 6	제조예 7
폴리에스테르 수지(A) 용액		a-3	a-4	a-5	a-6	a-7
모노머 조성 (부)	에틸렌글리콜	131	112	126	120	118
	네오펜틸글리콜	205	184	173	202	177
	트리메틸프로판	-	10	-	-	-
	세바신산	366	331	309.7	334	318
	프탈산	-	-	-	190	-
	이소프탈산	225	218	204.7	-	148
	테레프탈산	-	-	-	-	105
	벤조산	86	-	119.3	110	122
무수 트리메리트산	108	127	180	-	130.9	
불휘발분(%)		70	69.7	69.8	70.3	72.2
수지 특성	점도 (mPa·s)	345	320	320	400	340
	고형분 산가 (mgKOH/g)	90	100	120	100	100
	고형분 수산기 (mgKOH/g)	50	5	5	30	5
	수평균분자량(Mn)	1000	1000	900	900	920
	중량평균분자량(Mw)	2060	2090	1890	1960	1840
	로진	A	A	A	A	A
상용성	지환식 탄화수소 (퀀톤 1500)	A	A	A	A	A
	케톤 수지 (라로팔 A81)	A	A	A	A	A

[0147]

표 3

		비교 제조예1	비교 제조예2	비교 제조예3	비교 제조예4
수지 용액		a-8	a-9	a-10	a-11
모노머 조성 (부)	에틸렌글리콜	-	-	33.7	120
	네오펜틸글리콜	544	526	292.9	197.1
	트리메틸프로판	-	-	91.5	10.7
	세바신산	-	-	168.4	354.6
	프탈산	-	-	-	-
	이소프탈산	390.2	291.3	379	233.5
	테레프탈산	-	-	-	-
	아디핀산	93	81.3	-	-
	벤조산	-	-	92.1	-
무수 트리메리트산	83	187.6	68.1	160.7	
불휘발분(%)		69.4	71.3	70	70
수지 특성	점도 (mPa·s)	1100	1200	210	2000
	고형분 산가 (mgKOH/g)	50	100	40	210
	고형분 수산기 (mgKOH/g)	210	240	80	157
	수평균분자량(Mn)	770	820	1080	360
	중량평균분자량(Mw)	1340	1000	2000	500
	로진	B	B	B	B
상용성	지환식 탄화수소 (퀀톤 1500)	B	B	B	B
	케톤 수지 (라로팔 A81)	B	B	B	B

[0148]

[0149] <방오도로 조성물의 조제>

[0150] (실시에 1)

[0151] 방오도로 조성물의 제 2 성분을 이하와 같이 하여 조제했다.

[0152] 우선, 1000ml의 폴리용기에 용제 크실렌(8.5부), PGM(2.5부), 메틸이소부틸 케톤(1부), 주오민 TDO(1.3부), 로진(7.5부), 염소화 파라핀(2부)을 배합하여, 균일하게 용해할 때까지 페인트 셰이커로 교반했다.

[0153] 뒤이어, 탈크 FC-1(3부), 산화아연(11부), 칼리장석(4.2부), 노바팜레드 F5RK(0.3부), 아산화구리(43.4부), 구리피리톤(2.5부), 침강 방지제 Dis4200-20 X(1부)를 배합하고, 유리 비드 200부를 첨가하여, 1시간 분산했다.



- [0154] 또한, 늘어짐 멈춤제 Dis630-20X(1.8부)를 첨가하여 20분 더 분산한 후 80 메쉬의 여과망으로 여과하여, 제 2 성분인 페이스트(1)을 조제했다.
- [0155] 한편, 제 1 성분으로서, 제조예 1에 의해서 얻어진 폴리에스테르 수지 용액
- [0156] (a-1)을 그대로 사용했다.
- [0157] 제 1 성분으로서의 상기 폴리에스테르 수지 용액(a-1) 10중량부와, 상기 제 2 성분을 디스퍼를 이용하여 균일하게 혼합하여, 방오도로 조성물을 조제했다.
- [0158] (실시에 2-19)
- [0159] 제 2 성분의 배합 성분 및 배합량, 및 제 1 성분의 종류 및 양을 표 4-6에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여, 방오도로 조성물을 조제했다.
- [0160] (비교예 1~7)
- [0161] 제 2 성분의 배합 성분 및 배합량, 및 제 1 성분의 종류 및 양을 표 7에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여, 방오도로 조성물을 조제했다.

**표 4**

		실시에						
		1	2	3	4	5	6	7
제1 성분 (부)	폴리에스테르 수지 용액 a-1	10	-	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-2	-	10	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-3	-	-	10	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-4	-	-	-	10	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-5	-	-	-	-	10	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-6	-	-	-	-	-	10	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-7	-	-	-	-	-	-	10
	폴리에스테르 수지 용액 a-8	-	-	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-9	-	-	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-10	-	-	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-11	-	-	-	-	-	-	-
소계		10	10	10	10	10	10	10
제2 성분 (부)	크실렌	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
	PGM	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	MIBK	1	1	1	1	1	1	1
	로진	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	라로파르 A81	-	-	-	-	-	-	-
	퀀톤 1500	-	-	-	-	-	-	-
	CERECLOR S-52	2	2	2	2	2	2	2
	쥬오민 TDO	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	BYK-101	-	-	-	-	-	-	-
	산화아연	11	11	11	11	11	11	11
	탈크 FC-1	3	3	3	3	3	3	3
	칼리장석	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
	구리피리티온(칼파오마진)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	4, 5-디클로로-2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온	-	-	-	-	-	-	-
	아산화구리 NC803	43.4	43.4	43.4	43.4	43.4	43.4	43.4
	침강 방지제 Dis4200-20x	1	1	1	1	1	1	1
	유기적안료 (노바팜레드 F5RK)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
흐름 멈춤제 Dis630-20xc	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	
소계	90	90	90	90	90	90	90	
합계	100	100	100	100	100	100	100	

[0162]

표 5

		실시예						
		8	9	10	11	12	13	14
제1 성분	폴리에스테르 수지 용액 a-1	10	10	10	10	-	10	10
	폴리에스테르 수지 용액 a-2	-	-	-	-	10	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-3	-	-	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-4	-	-	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-5	-	-	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-6	-	-	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-7	-	-	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-8	-	-	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-9	-	-	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-10	-	-	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-11	-	-	-	-	-	-	-
	소계	10	10	10	10	10	10	10
제2 성분	크실렌	8.5	8.5	8.5	5.3	5.3	6.5	8.5
	PGM	2.5	2.5	2.5	1.5	1.5	2.5	2.5
	MIBK	1	1	1	1	1	1	1
	로진	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.2
	라로파르 A81	-	-	-	-	-	-	0.3
	퀀톤 1500	-	-	-	-	-	-	-
	CERECLOR S-52	2	2	2	2	2	2	2
	쥬오민 TDO	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	0.8	1.3
	BYK-101	-	-	-	-	-	0.5	-
	산화아연	15	18	7	10	10	11	11
	탈크 FC-1	3	3	3	3	3	3	3
	칼리장석	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
	구리피리티온(칼파오마진)	2.5	2.5	2.5	2.5	-	2.5	2.5
	4, 5-디클로로-2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온	-	-	-	-	-	2	-
	2-메틸티오-4-t-프틸아미노-6-시클로프로필아미노-s-트리아진	-	-	-	-	3	-	-
	아산화구리 NC803	39.4	36.4	47.4	48.6	48.1	43.4	43.4
	침강 방지제 Dis4200-20x	1	1	1	1	1	1	1
	유기적안료 (노바팜레드 F5RK)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
흐름 멈춤제 Dis630-20xc	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	
	소계	90	90	90	90	90	90	
	합계	100	100	100	100	100	100	

[0163]

표 6

		실시예				
		15	16	17	18	19
제1 성분	폴리에스테르 수지 용액 a-1	-	10	10	-	10
	폴리에스테르 수지 용액 a-2	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-3	-	-	-	10	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-4	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-5	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-6	10	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-7	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-8	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-9	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-10	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-11	-	-	-	-	-
	소계	10	10	10	10	10
제2 성분	크실렌	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
	PGM	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	MIBK	1	1	1	1	1
	로진	7.2	7.2	7	7	7.5
	라로파르 A81	0.3	-	0.5	-	-
	퀀톤 1500	-	0.3	-	0.5	-
	CERECLOR S-52	2	2	2	2	2
	쥬오민 TDO	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	BYK-101	-	-	-	-	-
	산화아연	11	11	11	11	11
	탈크 FC-1	3	3	3	3	3
	칼리장석	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
	구리피리티온(합파오마진)	-	2.5	2.5	2.5	-
	4, 5-디클로로-2-n-옥틸-4- -이소티아졸린-3-온	-	-	-	-	-
	2-메틸티오-4-t-프틸아미노 -6-시클로프로필아미노-s- 트리아진	2.5	-	-	-	-
	아산화구리 NC803	43.4	43.4	43.4	43.4	45.9
	침강 방지제 Dis4200-20x	1	1	1	1	1
	유기적안료 (노바팜레드 F5RK)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	흐름 멈춤제 Dis630-20xc	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	소계	90	90	90	90	90
합계	100	100	100	100	100	

[0164]

표 7

		비교예						
		1	2	3	4	5	6	7
제1 성분	폴리에스테르 수지 용액 a-1	-	-	-	-	10	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-2	-	-	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-3	-	-	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-4	-	-	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-5	-	-	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-6	-	-	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-7	-	-	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-8	10	-	-	-	-	-	10
	폴리에스테르 수지 용액 a-9	-	10	-	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-10	-	-	10	-	-	-	-
	폴리에스테르 수지 용액 a-11	-	-	-	10	-	10	10
소계		10	10	10	10	10	10	10
제2 성분	크실렌	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
	PGM	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	MIBK	1	1	1	1	1	1	1
	로진	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	라로파르 A81	-	-	-	-	-	-	-
	퀀톤 1500	-	-	-	-	-	-	-
	CERECLOR S-52	2	2	2	2	2	2	2
	쥬오민 TDO	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	BYK-101	-	-	-	-	-	-	-
	산화아연	11	11	11	11	-	-	11
	탈크 FC-1	3	3	3	3	5	5	3
	칼리장석	4.2	4.2	4.2	4.2	7.2	7.2	4.2
	구리피리틴(칼파오마진)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	-
	4, 5-디클로로-2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온	-	-	-	-	-	-	-
	아산화구리 NC803	43.4	43.4	43.4	43.4	49.4	49.4	45.9
	침강 방지제 Dis4200-20x	1	1	1	1	1	1	1
	유기적안료 (노바팜레드 F5RK)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	흐름 멈춤제 Dis630-20xc	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	소계	90	90	90	90	90	90	90
합계		100		100	100	100	100	100

[0165]

[0166]

<방오도료 조성물의 물성 평가>

[0167]

실시에 1~19 및 비교예 1~7의 방오도료 조성물 및 그들을 이용하여 형성한 도막의 물성은, 이하와 같이 평가했다. 얻어진 결과를 표 8~11에 나타낸다.

[0168]

(1) 휘발성 유기 화합물(VOC) 중량 측정

[0169]

상기의 도료 비중 및 중량 NV의 값을 이용하여 하기식으로부터 산출했다.

[0170]

$VOC(g/L) = \text{도료 비중} \times 1000 \times (100 - \text{중량 NV}) / 100$ .

[0171]

(2) 비중

[0172]

제 1 성분과 제 2 성분을 혼합한 직후에, 25℃에 있어서, 내용적이 100ml의 비중 컵에 충만한 방오도료 조성물의 중량을 칭량하는 것에 의해, 비중(도료 비중)(g/cm<sup>3</sup>)를 측정했다.

[0173]

(3) 가열 잔분(중량 NV)

[0174]

제 1 성분과 제 2 성분을 혼합한 직후에, 방오도료 조성물 1g을 평저접시로 칭량하여 담고, 중량이 이미 알려진 철사를 사용하여 균일하게 넓히고, 125℃에서 1시간 건조 후, 잔사 및 철사의 중량을 계량하고, 가열 잔분(중량%)를 산출했다.

[0175]

(4) 방오도료 조성물의 점도 측정

[0176]

제 1 성분과 제 2 성분의 총량이 1000g으로 되도록 계량하고, 혼합 후의 도료 점도를 23℃로 조정하고, 리온 점도계(RION CO., LTD VISCOTESTER VT-04F 고점도용, 1호 로터)를 이용하여 측정했다.

- [0177] (5) 에어리스 스프레이(airless spray) 작업성
- [0178] 제 1 성분과 제 2 성분을 5000g으로 되도록 계량하고, 에어리스 스프레이에서의 도장 작업성(무화성, 도막 외관)을 확인했다. 표 8~11 중, 「A」는 도장 작업성이 양호한 것, 「B」는 도장 작업성이 뒤떨어지는 것을 각각 의미한다.
- [0179] (6) 도막 건조성 시험(반복 가압 시험) ;
- [0180] 150×70×3.2mm의 샌드 블래스트 처리 강판에, 에폭시계 방식 도료(중국도료제품 "벤노우 500")를 건조 막두께가 150 $\mu$ m로 되도록 도장하고, 실온(약 20℃)에서 1일 건조시켜 도막을 형성하고, 이 도막의 표면에 더 에폭시계 바인더 도료(중국도료제품 "벤노우 500N")을 건조 막두께가 100 $\mu$ m로 되도록 도장하고, 실온(약 20℃)에서 1일 건조시켜 도막을 형성했다. 이 도막의 표면에, 방오도료 조성물을 그 건조막 두께가 100 $\mu$ m로 되도록 도장하고, 실온(약 20℃)에서 1일 건조시켜 도막을 형성하는 조작을 2회 반복하고, 방오도막의 건조 막두께가 200 $\mu$ m인 시험판을 작성했다.
- [0181] 상기 시험판을 실온 23℃에서 또한 1, 3, 5, 7일 건조하고, 도막상(중앙부)에 30×30×10mm의 목편을 두고, 그 목편 위로부터 수직 방향으로 40kgf/cm<sup>2</sup>(3.9MPa)의 압력을 20분간 가하고, 도막 표면 상태를 관찰했다(도막의 변형도를 측정했다.). 평가 기준을 도 1에 나타냈다. 도 1 중, 10은 목편, 20은 도막이다. 평가 기준 5는, 도막(20)의 변형이 없고, 가장 양호한 상태를 나타내고 있다. 평가 기준 4는, 도막(20)의 변형이 약간 확인되지만, 목편(10)의 노출은 확인되지 않고, 양호한 상태를 나타내고 있다. 평가 기준 3, 2, 1은, 도막(20)의 변형에 의해 목편(10)이 노출한 상태를 나타내고 있어, 대미지(변형)의 정도는 3, 2, 1의 순서로 커지고 있다.
- [0182] (7) 방오도막의 소모도 시험 ;
- [0183] 50×50×1.5mm의 경질 염화비닐판에 어플리케이터를 이용하여, 실시예에서 조정한 방오도료 조성물을 건조 막두께 150 $\mu$ m로 되도록 도포하고, 이것을 실내에서 실온(약 20℃)에서 7일간 건조시켜, 시험판을 작성했다. 25℃의 해수를 넣은 항온조에 설치한 회전 드럼의 측면에 이 시험판을 설치하고, 주속 15노트로 회전시켜, 1개월 마다의 방오도막의 소모도(막두께 감소)를 측정했다.
- [0184] (8) 방오도막의 정치 방오성 시험 ;
- [0185] 100×300×3.2mm의 샌드 블래스트 처리 강판에, 에폭시계 도료(중국도료제품"벤 노우 500")을 건조 막두께 150 $\mu$ m, 에폭시계 바인더 도료(중국도료제품 "벤 노우 500N")을 건조 막두께 100 $\mu$ m로 되도록, 이 순서로 1일마다 도장한 후, 상기 에폭시계 바인더 코트로부터 형성된 도막의 표면에, 뒤이어 실시예에서 조정한 방오도료 조성물을 그 건조 막두께가 150 $\mu$ m로 되도록 도장 간격 1일로 도포하고, 시험판을 작성했다.
- [0186] 상기 시험판을 23℃에서 7일간 건조시켜, 나가사키현 나가사키만에 정치 침지하고, 1개월 마다의 부착 생물의 부착 면적을 육안으로 계측하고, 하기 평가 기준
- [0187] 0: 수생 생물의 부착 없음
- [0188] 0.5: 수생 생물의 부착 면적이 0%를 넘고 10% 이하
- [0189] 1: 수생 생물의 부착 면적이 10%를 넘고 20% 이하
- [0190] 2: 수생 생물의 부착 면적이 20%를 넘고 30% 이하
- [0191] 3: 수생 생물의 부착 면적이 30%를 넘고 40% 이하
- [0192] 4: 수생 생물의 부착 면적이 40%를 넘고 50% 이하
- [0193] 5: 수생 생물의 부착 면적이 50%를 넘는다
- [0194] 에 근거하여 평가를 행했다.

표 8

	실시예						
	1	2	3	4	5	6	7
VOC (g/L)	339	339	339	339	339	339	339
비중	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97
가열 잔분(중량%)	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8
도료 혼합물 점도 (dPa·s)	19	18	20	19	21	21	21
에어리스 스프레이 작업성	무화성	A	A	A	A	A	A
	외관	A	A	A	A	A	A
도막 건조성/ 가압시험	건조 1일 후	2	2	2	2	2	2
	건조 3일 후	4	4	3	4	5	4
	건조 7일 후	5	5	5	5	5	5
도막 소모성 (25℃/15노트)	1개월 후	6.9	7.6	12.1	8.9	12.1	13.3
	2개월 후	11.1	13.2	18.9	16.8	18.9	17.6
	3개월 후	14.8	21.2	26.7	23.6	26.7	23.4
	4개월 후	20.1	27.8	34.3	28.9	34.3	33.2
	5개월 후	27.5	33.4	39.7	35.5	39.7	42.3
	6개월 후	33.2	39.7	44.3	41.2	44.3	48.7
정치 방오성	1개월 후	0	0	0	0	0	0
	2개월 후	0	0	0	0	0	0
	3개월 후	0	0.5	0	0.5	0	0
	4개월 후	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	5개월 후	1	1	1	1	1	1
	6개월 후	1	1	1	1	1	1

[0195]

표 9

	실시예						
	8	9	10	11	12	13	14
VOC (g/L)	339	339	339	279	273	335	339
비중	1.97	1.97	1.97	2.144	2.1	1.98	1.97
가열 잔분(중량%)	82.8	82.8	82.8	87	87	83.1	82.8
도료 혼합물 점도 (dPa·s)	20	20	17	24	25	19	20
에어리스 스프레이 작업성	무화성	A	A	A	A	A	A
	외관	A	A	A	A	A	A
도막 건조성/ 가압시험	건조 1일 후	2	2	2	2	2	2
	건조 3일 후	4	4	4	4	4	4
	건조 7일 후	5	5	5	5	5	5
도막 소모성 (25℃/15노트)	1개월 후	4.3	6.3	10.8	4.7	8.7	4.2
	2개월 후	8.9	11.4	17.8	11.1	11.3	8.9
	3개월 후	13.3	18.9	26.7	14.8	16.7	12.3
	4개월 후	18.9	24.5	35.7	20.1	22.3	19.1
	5개월 후	23.2	29.7	41.3	27.5	26.4	24.5
	6개월 후	27.5	33.2	50.6	33.2	32.3	33.4
정치 방오성	1개월 후	0	0	0	0	0	0
	2개월 후	0	0	0	0	0	0
	3개월 후	0	0	0.5	0.5	0	0
	4개월 후	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	5개월 후	1	0.5	1	1	0.5	1
	6개월 후	1	0.5	1	1	0.5	1

[0196]



표 10

		실시예				
		15	16	17	18	19
VOC (g/L)		335	339	339	339	346
비중		1.95	1.97	1.97	1.97	2.02
가열 잔분(중량%)		82.8	82.8	82.8	82.8	82.8
도료 혼합물 점도 (dPa·s)		18	20	19	19	19
에어리스 스프레이 작업성	무화성	A	A	A	A	A
	외관	A	A	A	A	A
도막 건조성/ 가압시험	건조 1일 후	2	2	2	2	2
	건조 3일 후	4	4	4	4	4
	건조 7일 후	5	5	5	5	5
도막 소모성 (25℃/15노트)	1개월 후	8.1	6.7	9.8	7.8	7.8
	2개월 후	13.6	11.4	14.3	16.4	11.1
	3개월 후	18.7	17.6	20.2	21.3	15.6
	4개월 후	23.3	18.9	25.5	26.6	21.2
	5개월 후	28.7	24.5	31.3	31.7	26.5
	6개월 후	33.9	31.2	37.6	36.6	31.3
정치 방오성	1개월 후	0	0	0	0	0
	2개월 후	0	0	0	0	0.5
	3개월 후	0	0.5	0	0	1
	4개월 후	0.5	0.5	0.5	0.5	1
	5개월 후	0.5	1	1	1	1.5
	6개월 후	1	1	1	1	2

[0197]

표 11

		비교예						
		1	2	3	4	5	6	7
VOC (g/L)		339	339	339	339	332	332	339
비중		1.97	1.97	1.97	1.97	1.93	1.93	1.97
가열 잔분(중량%)		82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8
도료 혼합물 점도 (dPa·s)		31	33	23	63	19	56	30
에어리스 스프레이 작업성	무화성	B	B	A	B	A	B	B
	외관	B	B	A	B	A	B	B
도막 건조성/ 가압시험	건조 1일 후	1	1	1	1	1	1	1
	건조 3일 후	2	2	2	2	1	1	2
	건조 7일 후	2	2	2	2	2	2	2
도막 소모성 (25℃/15노트)	1개월 후	20.2	23.2	25.4	30.5	34.1	25.4	19.8
	2개월 후	23.3	24.1	27.1	31.2	36.5	28.8	25.4
	3개월 후	24.3	25.1	28.4	32.2	37.1	30.3	28.9
	4개월 후	26.4	25.9	29.1	33.3	37.7	30.7	30.7
	5개월 후	27.1	26.3	30.1	34.1	38.3	31.7	31.7
	6개월 후	27.3	27.3	31.3	35.1	39.5	33.3	32.3
정치 방오성	1개월 후	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	2개월 후	0.5	0.5	1	3	3	3	3
	3개월 후	1	1	1	4	4	4	4
	4개월 후	2	2	2	5	5	5	4
	5개월 후	3	3	3	5	5	5	4
	6개월 후	4	4	4	5	5	5	5

[0198]

[0199]

상기의 실시예 및 비교예에서 이용한 원료의 일부에 관하여, 그 상세한 것을 표 12에 나타냈다.

표 12

품명	제조 회사명	종류	고형분 (%)
탈크 FC-1	후쿠오카 탈크	체질 안료	100
산화아연	큐슈하쿠스이카가쿠	체질 안료	100
노바팜레드 F5RK	Clariant North America	유기적안료	100
칼파오마진	아치케미컬	유기방오제	100
아산화구리NC-803	NC 테크	아산화구리	100
칼리장석	KINSEI MATIC	칼리장석	100
CERECLOR S-52	CHLOR CHEMICAL	염소화 파라핀	100
퀀톤 1500	일본 제온	지환식 탄화수소	100
라로파르 A81	BASF	케톤 수지	100
4,5-디클로로-2-n-옥틸 -4-이소티아졸린-3-온	롬 & 하스	유기방오제	30
듀오민 TDO	LION	안료 분산제	100
BYK-101	BYK CHEMICAL	안료 분산제	100
2-메틸티오-4-t-부틸아미노 -6-시클로프로필아미노-s -트리아진	Ciba	유기방오제	100
Dis630-20XC	쿠스모토카세이	늘어짐 멈춤제	20
Dis4200-20X	쿠스모토카세이	침강 방지제	20

[0200]

부호의 설명

[0201]

10...목편, 20...도막.

도면

도면1

