



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0057609
 (43) 공개일자 2014년05월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A01N 59/20 (2006.01) *C07D 213/89* (2006.01)
A01N 25/10 (2006.01) *C09D 5/14* (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7007068
 (22) 출원일자(국제) 2012년08월17일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2014년03월17일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2012/051251
 (87) 국제공개번호 WO 2013/025960
 국제공개일자 2013년02월21일
 (30) 우선권주장
 61/524,494 2011년08월17일 미국(US)

(71) 출원인
아크 케미컬스 인크
 미국 조지아주 30328 아틀란타 스위트 1100 뉴 노
 쓰사이드 드라이브 엔터블유 5660
 (72) 발명자
캡폭 폴 에스.
 미국 조지아주 30041 커밍 원더미어 크로싱 1025
마르틴 로버트 제이.
 미국 노스 캐롤라이나주 28801 애쉬빌 웨스트오버
 드라이브 318
 (74) 대리인
장훈

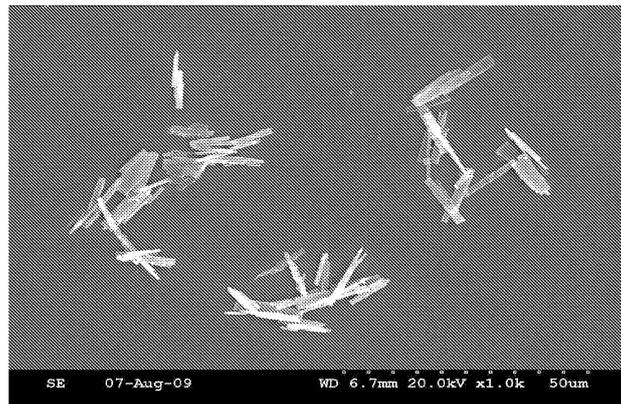
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **아연 피리티온 및 구리 화합물로부터의 구리 피리티온의 합성**

(57) 요약

본원 명세서에는, 구리 피리티온의 독특한 입자들을 함유하는 조성물로서, 여기서 입자들 중의 20중량% 초과 90 중량% 이하는, 입자 크기 분포 분석기를 사용하는 레이저 광 산란에 의하여 측정하여 10마이크론을 초과하는 입자 크기를 갖고, 상기 입자들은 평평하고 뾰족한 침상인 상기 조성물이 기재되어 있어 있다. 또한, 본원 명세서에는, 구리 피리티온을 함유하는 방오 페인트가 기재되어 있고, 또한 상기 조성물과 방오 페인트의 제조방법이 기재되어 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

구리 피리티온의 입자들을 함유하는 조성물로서, 상기 구리 피리티온의 입자들 중의 20중량% 초과 90중량% 이하가, 입자 크기 분포 분석기를 사용하는 레이저 광 산란에 의하여 측정하여 10마이크론(micron)을 초과하는 입자 크기를 갖고, 상기 구리 피리티온의 입자들은 평평하고 뾰족한 침상(flat acicular needle-shaped)인, 구리 피리티온의 입자들을 함유하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 입자들 중의 25 내지 70중량%가 10마이크론을 초과하는 입자 크기를 갖는, 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 입자들 중의 30 내지 60중량%가 10마이크론을 초과하는 입자 크기를 갖는, 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 실릴 아크릴레이트, 금속 아크릴레이트, 폴리비닐 클로라이드, 비닐 클로라이드의 공중합체, 비닐 아세테이트, 비닐 아세테이트의 공중합체, 아크릴계 공중합체, 에폭시, 알키드, 폴리비닐 알콜, 셀룰로스 에테르, 산 관능성 아크릴레이트, 키토산, 폴리비닐 에테르 및 이들의 배합물, 또는 로진(rosin), 로진 유도체 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 비중합체(non-polymer)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 중합체를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 중합체가 실릴 아크릴레이트인, 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 실릴 아크릴레이트가 약 2000 내지 약 6000의 수 평균 분자량을 갖는, 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 수산화아연을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 8

구리 피리티온 입자 및 실릴 아크릴레이트 중합체를 포함하는 방오 코팅 조성물로서, 상기 구리 피리티온 입자들 중의 20 내지 90중량%가, 입자 크기 분포 분석기를 사용하는 레이저 광 산란에 의하여 측정하여 10마이크론을 초과하는 크기를 갖고, 상기 구리 피리티온 입자들은 평평하고 뾰족한 침상인, 방오 코팅 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 방오 코팅 조성물이 수용성 또는 수 난용성(slightly water solulbe) 수지를 추가로 포함하고, 상기 수지는, 상기 방오 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 약 4 내지 약 15%의 양으로 존재하는, 방오 코팅 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 수지가 로진, 폴리비닐 에테르, 키토산 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 방오 코팅 조성물.

청구항 11

제8항에 있어서, 구리 금속, 산화구리, 구리 티오시아네이트, 산화아연, 붕산아연, 바륨 메타보레이트, 트리페닐 붕소 피리딘, 트리페닐 붕소 옥티데실 아민, 트랄로피릴, 클로르페나피르, 톨릴폴루아니드, 디클로폴루아니드, 아연 피리티온, 4,5-디클로로-2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온, 2-메틸티오-4-3급-부틸 아미노-6-사이클로피

아미노-s-트리아진, 지네브, 지람, 폴리카바메이트, 마네브, 클로로탈로닐 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 첨가제를 추가로 포함하는, 방오 코팅 조성물.

청구항 12

제8항에 있어서, 수산화아연을 추가로 포함하는, 방오 코팅 조성물.

청구항 13

비반응성 중합체 결합제 또는 비반응성 비중합체 결합제의 존재하에 아연 피리티온을 구리 염과 반응시키는 단계를 포함하는, 구리 피리티온의 입자들을 함유하는 조성물의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 구리 염이 수산화구리, 탄산구리, 질산구리, 황산구리, 염화구리 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 구리 염이 수산화구리인, 방법.

청구항 16

제13항에 있어서, 상기 중합체가 실릴 아크릴레이트인, 방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 상기 중합체가 금속 아크릴레이트, 폴리비닐 클로라이드, 비닐 클로라이드의 공중합체, 비닐 아세테이트, 비닐 아세테이트의 공중합체, 아크릴계 공중합체, 에폭시, 알키드, 폴리비닐 알콜, 셀룰로스 에테르, 산 관능성 아크릴레이트, 키토산, 폴리비닐 에테르인, 방법.

청구항 18

제13항에 있어서, 상기 비중합체 결합제가 로진, 로진 유도체 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 방법.

청구항 19

제13항에 있어서, 상기 구리 피리티온 입자들 중의 20 내지 90중량%가, 입자 크기 분포 분석기를 사용하는 레이저 광 산란에 의하여 측정하여 10마이크론을 초과하는 크기를 갖고, 상기 구리 피리티온 입자들은 평평하고 뾰족한 침상인, 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 출원은, "아연 피리티온 및 구리 화합물로부터의 구리 피리티온의 합성"을 발명의 명칭으로 하는, 2011년 8월 17일자로 출원된 미국 가특허원 제61/524,494호에 대한 35 USC § 119(e)하의 우선권의 이익을 주장한다.

[0002] 본 발명은 중합체 매트릭스의 존재하에 아연 피리티온과 구리 화합물을 반응시켜 형성된 구리 피리티온의 독특한 입자들에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 구리 피리티온 입자들을 함유하는 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 선박, 어망 또는 기타 해저 구조물 또는 장치는 만각류, 홍합 및 조류 등과 같은 수생 생물에 의하여 공격받는 경향이 있다. 상기 생물들은 성장하고 번식하여 결국에는 심각한 문제들을 일으킬 수 있다. 예를 들면, 선체(ship's hull)의 경우, 선체 표면에서의 해양 생물들의 성장은 선체와 물 사이의 마찰 저항을 증가시켜, 연료 소비를 증가시키고 선박의 속도를 감소시킬 수 있다.

[0004] 상기 문제들에 대한 한 가지 접근법은 상기 구조물의 표면을 "자가 연마(self-polishing)" 중합체를 함유하는 방오 코팅으로 코팅하는 것이다. "자가 연마" 중합체는 일반적으로 중합체 주쇄 내에 가수분해성 그룹을 갖는다. 시간 경과에 따라, 코팅의 최외층에 있는 중합체가 가수분해되어 수 침식성 잔사(residue)가 된다. 이러한 수 침식성 잔사는 후속적으로 물에 의하여 제거되어, 평활하고 오염없는 표면을 발생시킨다. 이러한 작용은 일반적으로 "자가 연마" 효과라고 하며, 이는 방오 코팅이 코팅된 표면으로부터 제거될 때까지 지속된다. 이때, 신규한 방오 코팅은 표면 위에 위치하여야 한다. 일반적으로, 자가 연마 중합체는 통상적으로 금속 에스테르 또는 실릴 에스테르 관능기를 갖는 아크릴레이트이다.

[0005] 자가 연마 중합체는 구리 피리티온과 같은 살생물제와 함께 사용하여 방오 성능을 추가로 강화시킬 수 있다. 페인트에 이용되는 구리 피리티온은 통상적으로는 비교적 작은 입자 크기를 갖는다. 예시적으로, EP 제1 695 963 B1호에는 구리 피리티온 입자들 중의 20% 초과가 10마이크론(micron)을 초과하는 크기를 갖는 경우, 상기 입자들을 페인트에 분산시키는 것이 곤란하다고 기재되어 있다.

[0006] 불행하게도, 일부 제형에서는, 작은 입자 크기를 갖는 구리 피리티온이 특히 온수 중에서 페인트 필름으로부터 지나치게 신속하게 삼출되어, 페인트의 항균 효능을 손상시킬 수 있다.

[0007] 따라서, 페인트에 이용되는 통상적인 구리 피리티온 입자들에 비하여 보다 큰 입자 크기를 갖는 적당하게 분산된 구리 피리티온 입자들을 함유하는 페인트를 제공하는 것이 페인트 제조업계에서 요구된다. 본 발명은 이러한 요구에 대한 응답을 제공한다.

발명의 내용

[0008] 한 측면에서, 본 발명은, 구리 피리티온의 독특한 입자들을 함유하는 조성물을 제공하며, 여기서 상기 입자들 중의 20중량% 초과 90중량% 이하는, 입자 크기 분포 분석기를 사용하는 레이저 광 산란에 의하여 측정하여 10마이크론을 초과하는 입자 크기를 갖고, 상기 입자들은 평평하고 뾰족한 침상(flat acicular needle-shaped)이다.

[0009] 또 다른 측면에서, 본 발명은 위에서 기재한 구리 피리티온의 독특한 입자들의 합성 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 비반응성 중합체 매트릭스 중에서 아연 피리티온과 구리 화합물, 예를 들면, 수산화구리를 반응시킴을 포함한다. 입자들은 "동일반응계 내에서" 형성되어, 통상적인 방식으로 제조되는 경우보다 입자들의 응집이 훨씬 덜하게 된다. 취급시의 안전성은 추가적 이점인데, 이는 구리 피리티온을 페인트에 첨가시 분진 발생이 없기 때문이다. 추가로 본 발명의 구리 피리티온 입자들은 페인트 내로 용이하게 혼합될 수 있는데, 이는 상기 입자들의 형성시 상기 입자들이 비반응성 중합체에 이미 사전분산되기 때문이다.

[0010] 또 다른 측면에서, 본 발명은, 구리 피리티온 입자들 및 실릴 아크릴레이트를 함유하는 방오 코팅 조성물에 관한 것으로서, 여기서 구리 피리티온의 총 중량을 기준으로 하여, 입자들 중의 20 내지 90중량%, 입자 크기 분포 분석기를 사용한 레이저 광 산란에 의하여 측정하여 10마이크론을 초과하는 크기를 갖고, 상기 입자들은 평평하고 뾰족한 침상이다. 본 발명의 코팅 조성물은 통상의 구리 피리티온 입자들과 비교하여 10마이크론을 초과하는 크기를 갖는 구리 피리티온 입자들을 보다 높은 비율(%)로 함유한다. 보다 큰 입자들은 보다 장시간 동안 페인트 필름에 잔존할 것이며, 따라서 본 발명의 코팅 조성물은 지속적인 방오 효과를 갖고 특히 온수에서 유리할 것으로 기대된다.

[0011] 이러한 측면 및 기타 측면은 본 발명의 상세한 설명을 숙독하면 명확해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 구리 피리티온의 현미경 사진이다.

도 2는 비교용 구리 피리티온의 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 놀랍게도, 본 발명에 이르러, 비반응성 중합체 매트릭스 중에서 아연 피리티온과 구리 화합물을 서로 접촉시켜 반응시키는 경우, 독특한 형상 및 크기 분포를 갖는 구리 피리티온 입자들이 형성된다는 것이 밝혀졌다. "비반응성 중합체 매트릭스"란, 아연 피리티온 또는 구리 화합물과 반응하지 않는 중합체 매트릭스를 의미하게 하려

는 것이다. 이들 중합체 매트릭스의 예는 아래에 제시되어 있다. 형성된 구리 피리티온 입자들은 평평하고 뾰족한 침상을 갖는다. "평평하고 뾰족한 침상"이란, 상기 입자들이 길이, 폭 및 두께를 갖는데, 여기서 길이가 폭보다 크고 폭이 두께보다 큼을 의도한다. 평평하고 뾰족한 침상은 밀링된(milled) 구리 피리티온과는 명백히 상이한 형상이다.

- [0014] 또한, 본 발명의 구리 피리티온을 함유하는 방오 페인트는 통상적인 구리 피리티온보다 우수한 내균열성을 갖는다는 것이 밝혀졌다.
- [0015] 상기 구리 피리티온 입자는 구리 피리티온 입자의 길이를 입자의 폭으로 나눈 것으로 정의되는, 약 5 내지 약 20 이상의 범위의 평균 종횡비를 갖는다. 보다 특히, 평균 종횡비는 5 내지 약 15의 범위이다. 종횡비는 입자 크기 이미지 위에 마이크로 스케일을 포개놓고 입자의 길이와 폭을 스케일과 비교함을 포함하는, 당업자에게 공지된 어떠한 기술을 사용하여도 측정될 수 있다. 평균 종횡비는 입자 크기 이미지에 의하여 제공된 입자들의 수를 측정하고, 각각의 입자에 대한 종횡비를 측정하고, 이미지의 입자에 대해 측정된 종횡비의 평균을 수학적으로 측정하여 결정한다. 입자의 이미지는 주사 전자 현미경을 사용하여 획득할 수 있다. 유리하게는, 입자들 중의 5% 이상은 약 4 내지 5마이크론의 평균 폭 및 20마이크론 초과 길이를 갖는다.
- [0016] 본 발명의 구리 피리티온 입자들은, 독특한 형상 이외에, 또한 독특한 크기 분포를 갖는다. 한 양태에서, 구리 피리티온의 총 중량을 기준으로 하여, 입자들 중의 20 내지 90중량%, 유리하게는 약 25 내지 약 70중량%, 보다 유리하게는 약 30 내지 약 60중량%, 입자 크기 분포 분석기를 사용한 레이저 광 산란에 의하여 측정하여 10마이크론을 초과하는 입자 크기를 갖는다. 예를 들면, 구리 피리티온의 입자 크기는 호리바(Horiba) LA-910 또는 LA-920 입자 크기 분포 분석기를 사용하여 측정할 수 있다. 또한, 구리 피리티온의 샘플은 입자 크기를 측정하기 전에 수용액 중에서 초음파 처리할 수 있다.
- [0017] 본 발명에 따라 제조된 구리 피리티온 입자들은 시판중인 밀링된 구리 피리티온과 비교하여, 덜 응집하거나 덜 침강하는 경향이 있다. 어떠한 특정 이론으로 한정하려는 것은 아니지만, 구리 피리티온 입자들은 본 발명의 공정 동안 형성되면서 중합체에 의하여 탈습(wet out)되어, 반 데르 발스(van der Waal) 힘에 의한 입자들의 응집(agglomeration) 및 집합(aggregation)을 최소화시킨다고 가정된다. 또한, 본 발명의 구리 피리티온 입자들은 형성되면서 중합체에 예비 분산되므로, 코팅 조성물 내로 혼입하기에 적합한 형태로 존재한다.
- [0018] 본 발명에 사용될 수 있는 예시적인 구리 화합물은 구리 염, 구리 카복실레이트, 수산화구리, 구리 원소 및 이들의 배합물을 포함한다. 예시적인 구리 염은, 예를 들면, 탄산구리, 질산구리, 황산구리, 염화구리 및 이들의 혼합물을 포함한다. 예시적인 구리 카복실레이트는, 예를 들면, 아세트산구리, 나프텐산구리, 구리 퀴놀리놀레이트, 스테아르산구리, 벤조산구리, 구리 에틸헥사노에이트, 구리 로시네이트 및 이들의 배합물을 포함한다. 하나의 특정 양태에서, 구리 화합물은 수산화구리이다. 수산화구리가 구리 화합물 반응물로서 사용되는 경우, 수산화아연 입자들이 또한 형성된다. 이론에 의하여 한정하려는 것은 아니지만, 수산화아연 입자들이 중합체 입자들에 의하여 "탈습"되어, 발생할 수 있는 입자 응집 위험을 최소화시킨다고 여겨진다.
- [0019] 반응에 사용되는 아연 피리티온의 형태는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 아연 피리티온은 밀링되지 않은 습윤 케이크 형태로 사용될 수 있다. 이는 밀링 단계를 필요로 하지 않는 본 발명을 기반으로 한 상업적 공정에 대한 비용 절감을 제공한다. 아연 피리티온을 제조하는 방법은 당업자에게 공지되어 있다. 아연 피리티온의 제조 일례는 미국 특허 제4,396,766호에 기재되어 있으며, 상기 특허문헌은 이의 전문이 인용에 의해 본원에 포함된다.
- [0020] 따라서, 한 양태에서, 본 발명은 위에서 기재된 바와 같은 구리 피리티온 입자들의 조성물을 제공한다. 상기 조성물은 아연 피리티온 및/또는 구리 화합물과 비반응성인 중합체를 추가로 함유할 수 있다. 적합한 중합체는, 예를 들면, 실릴 아크릴레이트, 금속 아크릴레이트, 예를 들면, 아크릴산아연, 아크릴산구리, 폴리비닐 클로라이드, 비닐 클로라이드의 공중합체, 비닐 아세테이트, 비닐 아세테이트의 공중합체, 아크릴계 공중합체, 에폭시, 알키드, 폴리비닐 알콜, 셀룰로스 에테르, 산 관능성 아크릴레이트, 키토산, 폴리비닐 에테르 및 이들의 배합물, 또는 로진(rosin), 로진 유도체 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 비중합체(non-polymer) 결합체를 포함한다.
- [0021] 유리하게는, 중합체는 실릴 아크릴레이트이다. 한 양태에서, 실릴 아크릴레이트는 약 2000 내지 약 6000의 수평균 분자량을 갖는다. 기타 적합한 실릴 아크릴레이트는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 미국 특허 제 6,458,878호, 제4,593,055호, 제4,898,895호 및 제4,977,989호에 기재되어 있으며, 상기 특허문헌은 이의 전문이 인용에 의해 본원에 포함된다.

- [0022] 로진 및 로진 유도체와 같은 비중합체 결합체가 또한 사용될 수 있다고 인식된다. 예시적인 로진 유도체는, 이들로 제한되지는 않지만, 구리 로지네이트 및 로진 에스테르를 포함한다.
- [0023] 또 다른 양태에서, 본 발명은 구리 피리티온 입자들의 제조방법을 제공한다. 상기 방법은 비반응성 중합체 매트릭스의 존재하에 아연 피리티온을 구리 화합물과 반응시킴을 포함한다.
- [0024] 통상적으로, 반응은 용매의 존재하에 수행할 수 있다. 바람직하게는, 용매는 습윤 케이크가 사용되는 경우, 아연 피리티온 습윤 케이크로부터의 물이 중합체 용액과 혼화성이 되도록 적어도 수 혼화성 성분을 함유한다. 수 비함유 중합체 용액을 필요로 하는 경우, 건조 분말이 사용될 수 있으며, 수 혼화성 용매는 필요하지 않다. 일부 양태에서, 용매 혼합물은 수 혼화성 및 수 불혼화성 성분을 함유한다. 예시적인 수 혼화성 성분은, 이들로 제한되지는 않지만, 메톡시 프로판올, 메톡시 부탄올, 메톡시-메틸에톡시 프로판올, 부톡시 에탄올, 에톡시 에탄올 및 프로판올을 포함한다. 예시적인 수 불혼화성 성분은, 이들로 제한되지는 않지만, 크실렌, 톨루엔, 에틸 벤젠, 나프타, 메틸 이소부틸 케톤 및 쿠멘을 포함한다. 부분적으로 수 혼화성인 용매, 예를 들면, 메틸 에틸 케톤 또는 부탄올이 또한 사용될 수 있다. 본 발명의 방법에 사용하기에 적합한 예시적인 용매는 메톡시 프로판올과 크실렌의 배합물이다. 수 혼화성 용매가 사용될 필요는 없지만, 임의적이다.
- [0025] 반응은 실온 또는 승온에서 정상 대기압하에 수행할 수 있다. 한 양태에서, 아연 피리티온 약 1mol은 구리 화합물 약 1mol과 반응하여 구리 피리티온 약 1mol을 생성한다. 반응은 용매와 상기 비반응성 중합체, 예를 들면, 실릴 아크릴레이트 중합체의 혼합물 중에서 수행한다.
- [0026] 또 다른 양태에서, 본 발명은, 위에서 기재된 구리 피리티온 입자들 및 실릴 아크릴레이트 중합체를 함유하는 방오 코팅 조성물을 제공하며, 여기서 구리 피리티온의 총 중량을 기준으로 하여, 입자들 중의 20 내지 90중량%는, 호리바 LA-910 또는 LA-920과 같은 입자 크기 분포 분석기를 사용하는 레이저 광 산란에 의하여 측정하여 10마이크론을 초과하는 크기를 갖고, 상기 입자들은 평평하고 뾰족한 침상이다.
- [0027] 유리하게는, 배합된 실릴 아크릴레이트 중합체 및 구리 피리티온은 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 약 10 내지 약 80%, 보다 바람직하게는 약 30 내지 약 60%의 양으로 존재한다.
- [0028] 본 발명의 방오 코팅 조성물은 하나 이상의 수용성 수지 또는 수 난용성(slightly water solulbe) 수지, 예를 들면, 로진, 폴리비닐 에테르, 키토산 또는 이들의 배합물을 추가로 함유할 수 있다. 상기 수지의 제형화량은 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 1 내지 20%, 보다 바람직하게는 4 내지 15%의 범위 내이다.
- [0029] 방오 코팅 조성물은 또한 일부 기타 첨가제를 포함할 수 있다. 예를 들면, 경질 오염물을 방지하는 독소, 예를 들면, 구리 금속, 산화제1구리, 구리 티오시아네이트, 산화아연, 붕산아연, 바륨 메타보레이트, 트리페닐 붕소 피리딘, 트리페닐 붕소 옥티데실 아민, 트랄로피릴, 클로르페나피르, 톨릴플루아니드 또는 디클로플루아니드; 및 연질 오염물을 억제하는 독소, 예를 들면, 아연 피리티온, 구리 피리티온, 4,5-디클로로-2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온, 2-메틸티오-4-3급-부틸 아미노-6-사이클로프로필아미노-s-트리아진, 지네브, 지람, 폴리카바메이트, 마네브, 클로로탈로닐 및 이들의 임의의 혼합물을 포함한다.
- [0030] 산화아연은 통상적으로 산화제1구리와 함께 경질 오염물의 억제를 위한 방오 페인트에 사용된다. 그러나, 산화아연은 해수와 같은 알칼리 조건하에 수산화아연으로 전환되므로, 본 발명자는 경질 오염물의 성장을 억제하는 것이 사실상 수산화아연이라고 여긴다. 불행하게도, 산화아연은 통상적으로 페인트에 분산시키기 힘들지만, 페인트가 까끌거리지 않도록 잘 분산되어야 한다. 산화아연을 페인트 중의 미립자들로 분산시키는 이러한 방법은 장시간 소요될 수 있다. 본 발명은 "동일반응계 내의" 수산화아연을 추가의 분산을 필요로 하지 않고 미립자들로 제공함으로써 이러한 장애를 극복한다.
- [0031] 본 발명에 따르는 방오 코팅은, 예를 들면, 수지 및/또는 기타 독소를 실릴 아크릴레이트 중합체 및 크고 평평한 입자를 갖는 입상 구리 피리티온을 함유하는 조성물에 가하여 제조할 수 있다. 방오 코팅은 통상적인 기술에 의하여 기재 표면 위에 피복하고, 이의 용매를 대기 온도 또는 승온에서 증발시키는 경우, 건조 필름을 형성한다.
- [0032] 본 발명을 다음 실시예에 의하여 추가로 상세히 설명한다. 달리 명백히 기술되지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이고, 모든 온도는 섭씨이다.

- [0033] 실시예
- [0034] 실시예 1. 자가 연마 실릴 아크릴레이트 중합체 및 구리 피리티온을 함유하는 조성물의 제조
- [0035] A. 실릴 아크릴레이트 공중합체의 제조
- [0036] 추가의 깔때기, 환류 냉각기, 교반기 및 온도계를 갖춘 1ℓ 반응 플라스크에, 크실렌 368.0g을 가하였다. 반응 혼합물을 95±5℃까지 상승시키는 한편, 질소 블랭킷하에 저속에서 교반하였다.
- [0037] 다음 단량체 및 개시제를 개별적인 플라스크 속에서 완전히 예비혼합하였다: 메틸 메타크릴레이트 180.0g, 2-메틸 에틸 아크릴레이트 20.0g, 트리아이소프로필 실릴 아크릴레이트 200.0g 및 2,2-아조비스(2-메틸부탄니트릴) 4.0g. 단량체/개시제 혼합물을 반응 플라스크 위에 설치한 추가의 깔때기로 옮기고; 95±5℃에서 3시간에 걸쳐 반응 플라스크로 일정한 속도로 가하는 한편, 추가로 2시간 동안 연속적으로 교반하였다.
- [0038] 그 다음, 추가의 깔때기에 예비혼합된 크실렌(32.0g) 및 t-부틸퍼옥시 2-에틸헥실 카보네이트(2.0g)을 충전시켰다. 이러한 체이서 혼합물을 반응 플라스크에 가하고, 95±5℃에서 반시간의 과정에 걸쳐 적가하였다. 반응 혼합물을 95±5℃에서 추가로 1½시간 동안 교반하여, 실릴 아크릴레이트 중합체를 수득하였다.
- [0039] 겔 투과 크로마토그래피에 의하여 측정된 위의 중합체의 분자량은 통상적으로 대략 $M_w = 17,000$ 및 $M_n = 4700$ 이다. 50% 크실렌 중의 실릴 아크릴레이트의 점도는 통상적으로 약 3,000cp(12rpm에서 #4 LV 스피들)이다.
- [0040] B. 실릴 아크릴레이트 중합체 및 구리 피리티온을 함유하는 조성물의 제조
- [0041] ½파인트(pint) 혼합 용기에, 섹션 A에서 제조한 실릴 아크릴레이트 중합체 용액 93.0g을 가하였다. 혼합 용기를 1' 블레이드가 달린 고속 카울스형 디스펜서하에 위치시켰다. 믹서를 1000rpm으로 돌렸다. 혼합 용기에 60% 고체 아연 피리티온 습식 케이크 25.9g 및 메톡시프로판올 26.3g을 가하였다. 믹서의 속도를 2000rpm으로 증가시켰다. 혼합 용기에, 수산화구리 1.45g(58% 구리)을 가한 다음, 10분 동안 혼합하고, 수산화구리의 3개의 뱃치(각 뱃치 1.45g)를 더 가하였다. 일단 반응 혼합물이 암적색으로 바뀌면, NH₄OH(29.6%) 2.50g을 혼합 용기에 가하고, 30분 동안 교반을 지속하여 실릴 아크릴레이트 중합체 및 구리 피리티온을 함유하는 조성물을 제공하였다.
- [0042] 실시예 2 및 비교실시예 A. 구리 피리티온의 현미경 분석
- [0043] 실시예 2: 실시예 1로부터 형성된 구리 피리티온의 현미경 이미지를 도 1에 나타내었다. 우측 하부상 스케일은 0 내지 50마이크론이다. SEM은 본 발명의 구리 피리티온 입자들이 평평하고 뾰족한 침상임을 나타낸다.
- [0044] 비교실시예 A: 상표명 쿠퍼 오마딘(Copper Omadine)으로 아치 케미칼즈 인코포레이티드(Arch Chemicals, Inc.)로부터 입수가 가능한, ACM(공기 분류 밀링) 구리 피리티온에 대한 현미경 이미지를 도 2에 나타낸다. 우측 하부의 스케일은 0 내지 20마이크론이다. 도 2.
- [0045] 실시예 3 및 비교실시예 B. 구리 피리티온 입자들의 침강 특성
- [0046] 실시예 3: 실릴 아크릴레이트와 크실렌 용액 중의 동일반응계 내의 아연 피리티온 분말 및 수산화구리로부터 11% 구리 피리티온을 제조하였다. 샘플을 2주 후 침강에 대하여 관찰하였다.
- [0047] 비교실시예 B: 통상적인 방식으로 제조된 구리 피리티온 분말을 동일한 실릴 아크릴레이트와 크실렌 용액으로 11% 구리 피리티온의 농도로 분산시켰다. 샘플을 2주 후 침강에 대하여 육안으로 검사하였다.
- [0048] 실시예 3을 비교실시예 B와 육안으로 비교하면, 통상적인 구리 피리티온이, 본 발명에 따라 동일반응계 내에서 형성된 구리 피리티온보다 많이 침강됨이 나타난다.
- [0049] 동일반응계 내에서 형성된 구리 피리티온의 우수한 침강 특성을 추가로 나타내기 위하여, 분산물을 점도가 둘다에 대하여 10cp 아래로 매우 낮도록 크실렌으로 50%로 희석시켰다. 24시간 후, 통상적인 구리 피리티온의 침강과, 본 발명에 따르는 동일반응계 내에서 형성된 구리 피리티온의 침강 사이의 실질적인 차이가 존재한다.

통상적인 밀링된 구리 피리티온은 22mm 침강되었다. 동일반응계 내에서 발생된 구리 피리티온은 24시간에 7mm 만 침강되었다.

[0050] 실시예 4 및 비교실시예 C. 레이저 광 산란에 의한 입자 크기 분석.

[0051] 둘 다 통상적으로 밀링된 구리 피리티온(비교실시예 C) 및 동일반응계 내에서 발생된 구리 피리티온(실시예 4) 입자들 크기를 레이저 광 산란에 의하여 측정하였다. 상이한 초음파 예비처리로 측정하여 약한 응집물을 파괴시켰다. 초음파 처리 시간은 0, 30 및 120초였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 데이터는 동일반응계내 발생된 입자들이 훨씬 더 크고 이경(bimodal) 분포로 광범위하게 나타남을 보인다.

표 1

구리 피리티온	초음파 처리 시간	평균 입자 크기	% □ 5 μ	% □ 10 μ
비교 실시예 C	0	5.29	49.0	21.4
비교 실시예 C	30초	5.28	49.0	21.2
비교 실시예 C	120초	4.99	52.0	12.9
실시예 3	0	12.66	36.3	53.2
실시예 3	30초	11.32	37.0	52.8
실시예 3	120초	10.29	37.0	51.5

[0052]

[0053] 스토크스(Stokes) 법은 모든 조건이 동일한 경우, 보다 작은 구형 입자들이 동일한 액체 속에서 더 느리게 침강해야 함을 제시한다. 동일반응계 내에서 발생된 구리 피리티온의 훨씬 큰 입자들은 훨씬 느리게 침강하므로, 상기 본 발명의 입자들이 상기 구형 입자들과는 매우 상이하다는 결론에 이른다. SEM은 본 발명의 입자들이 평평하고 뾰족한 침상임을 나타낸다. 보다 큰 침상은 통상적인 구리 피리티온과 비교하여 입자들의 침강을 물리적으로 방해한다.

[0054] 실시예 5. 구리 피리티온으로 제조된 페인트의 내균열성

[0055] 보다 긴 구리 피리티온 입자들은 보다 짧고 작은 통상적으로 밀링된 구리 피리티온 입자들과 비교시 페인트 필름을 보다 잘 강화시킬 것으로 예상된다. 이를 측정하기 위하여, 통상적인 구리 피리티온을 첨가하거나, 구리 피리티온을 본 발명에 의하여 동일반응계 내에서 형성하는 것을 제외하고는, 동일한 실릴 아크릴레이트 중합체로부터 방오 페인트를 제형화시켰다.

[0056] 실릴 아크릴레이트 중합체 용액을 실시예 1에서와 같이 제조하고, 페인트를 당해 중합체로부터 제조하였다. 우선, 구리 피리티온과 중합체의 혼합물(분산물)을 제조하고, 페인트를 이들 혼합물로부터 제조하였다. 모든 중량은 g이다.

[0057] 구리 피리티온 분산물 A

[0058] 실릴 아크릴레이트 용액, 50% 100.0

[0059] 아연 피리티온 97% 12.50

[0060] Cu(OH)₂ 4.16

[0061] NH₄OH 1.50

[0062] Cu(OH)₂를 3000rpm에서 1" 분산 블레이드의 전단하에 80분에 걸쳐 서서히 가한다.

[0063] 구리 피리티온 분산물 B

[0064] 실릴 아크릴레이트 용액, 50% 50.0

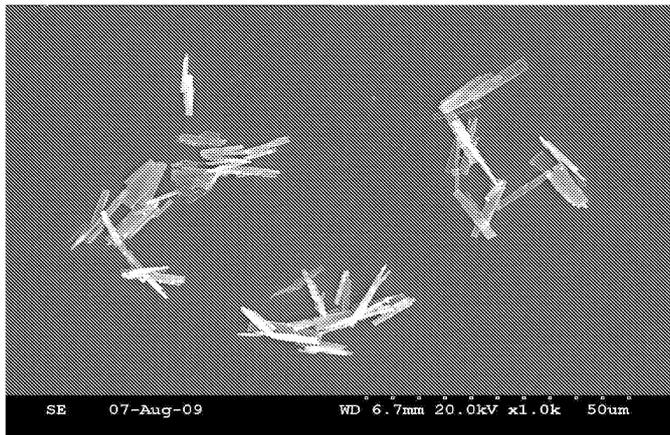
[0065] 구리 피리티온 97% 12.5

[0066] 3000rpm에서 1" 분산 블레이드의 전단하에 20분 동안 혼합한다. 속도를 낮춘 다음 가한다;

- [0067] 실릴 아크릴레이트 용액 50.0
- [0068] 위의 구리 피리티온 분산물 각각으로부터 페인트를 제조하였다.
- [0069] 페인트 A
- [0070] 실릴 아크릴레이트/구리 피리티온 분산물 A 30.0
- [0071] 활석 5.0
- [0072] 산화제1구리 50.0
- [0073] 벤통(Bentone) SD-2 0.50
- [0074] 위의 성분들을 1" 분산 블레이드로 3000rpm에서 20분 동안 혼합한 다음, 다음 성분들을 가하였다:
- [0075] 디스팔론(Disparlon) A650-20X 폴리아미드 왁스 4.00
- [0076] 크실렌 12.0
- [0077] 3000rpm에서 5분 동안 혼합을 지속하고, 속도를 낮춘 다음, 다음 성분들을 가하였다:
- [0078] 실릴 아크릴레이트 구리 피리티온 믹스 A 20.50
- [0079] 페인트 B
- [0080] 실릴 아크릴레이트/구리 피리티온 분산물 B 30.0
- [0081] 활석 5.0
- [0082] 산화아연 1.50
- [0083] 산화제1구리 50.0
- [0084] 벤통 SD-2 0.50
- [0085] 위의 성분들을 1" 분산 블레이드로 3000rpm에서 20분 동안 혼합한 다음, 다음 성분들을 가하였다:
- [0086] 디스팔론 A650-20X 폴리아미드 왁스 4.00
- [0087] 크실렌 12.0
- [0088] 혼합을 3000rpm에서 5분 동안 지속하고, 속도를 낮춘 다음, 다음 성분을 가하였다:
- [0089] 실릴 아크릴레이트 구리 피리티온 혼합물 B 18.0
- [0090] 두 습식 페인트를 둘 다 바(bar)(Bird) 도포기를 사용하여 개별적인 레네타(Leneta) 차트에 도포하여 약 0.003in(75마이크론)의 습식 필름 두께를 생성하였다. 페인트 필름을 7일 동안 건조시켰다. 각각의 샘플을 ¼ in 맨드렐(mandrel) 위에서 구부렸다. 필름을 맨드렐 위로 3초 간격에 걸쳐 서서히 구부렸다. 구부린 후, 페인트 필름의 표면을 균열에 대하여 육안으로 검사하였다. 본 발명의 구리 피리티온으로 제조된 페인트로부터의 페인트 필름은 균열이 부재하였다. 통상적으로 제조된 구리 피리티온으로 제조된 페인트로부터의 페인트 필름은 어느 정도의 균열을 나타내었다.
- [0091] 본 발명을 이의 특정 양태를 참조하여 위에서 기재하였지만, 본원에 기재된 본 발명의 개념으로부터 벗어나지 않고 다수의 변화, 변경 및 변동이 가능하다는 것이 명백하다. 따라서, 첨부한 특허청구범위의 진의 및 넓은 범위에 속하는 이러한 변화, 변경 및 변동 모두를 포함하는 것이 의도된다.

도면

도면1



도면2

