



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2010년04월13일  
(11) 등록번호 10-0952677  
(24) 등록일자 2010년04월06일

(51) Int. Cl.

C09D 5/16 (2006.01) C09D 5/14 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0031157

(22) 출원일자 2008년04월03일

심사청구일자 2008년04월03일

(65) 공개번호 10-2009-0105604

(43) 공개일자 2009년10월07일

(56) 선행기술조사문헌

KR100364927 B1

KR1020050010300 A

JP2002080315 A

(73) 특허권자

한국건설기술연구원

경기도 고양시 일산구 대화동 2311-1

(72) 발명자

김원

서울특별시 마포구 도화동 550 마포 삼성아파트 107-301

김치영

경기도 고양시 일산동구 중산동 1555 중산마을 108-607

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

길용준, 노강석

전체 청구항 수 : 총 11 항

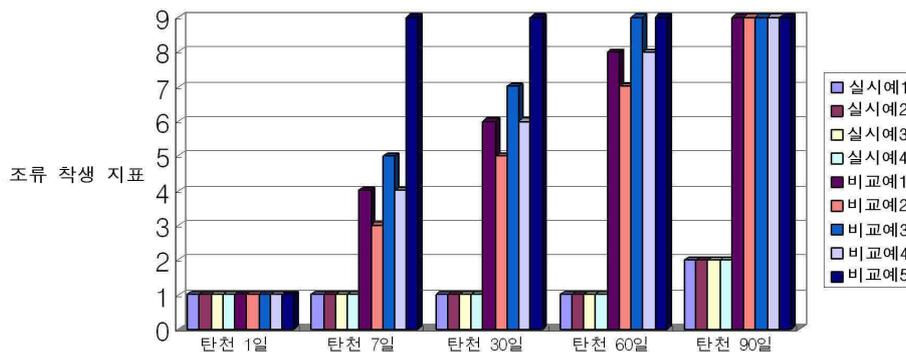
심사관 : 최영희

**(54) 조류 성장억제용 혼합물, 이를 이용한 방오도료 및 방오수위표**

**(57) 요약**

본 발명은 음이온을 발생시키는 세라믹 분말을 포함한 조류(藻類, algae) 성장억제용 혼합물 및 이를 이용한 방오시스템으로서의 방오도료, 그리고 상기 방오도료의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 음이온을 발생시키는 토루말린과 모나자이트 분말, 그리고 이들 세라믹 분말로부터 안정적인 음이온 방출을 위한 지르코니아, 나아가 상기 방출된 음이온의 활성 증진을 위한 황-메탈솜을 포함한 조류 성장억제용 혼합물에 관한 것으로, 이에 더하여 상기 혼합물을 이용하여 조류로 인한 오염을 방지하는 방오시스템과 그 대표적인 예로서 방오도료 및 그 제조방법과 상기 방오도료를 도포한 방오 수위표를 포함하는 발명에 관한 것이다. 본 발명은 상기 조류 성장억제 혼합물을 포함한 방오도료로 방오 수위표를 제작 시험한 결과, 기존의 수위표가 하천수 등에 침지되어 운영될 때, 조류 착생에 의해 육안 혹은 영상으로 수위 표시를 읽을 수 없는 결점을 해결할 수 있었으며, 이러한 성능은 수위표의 유지보수에 소요되는 노력과 비용이 절감되는 유용한 장점이 있다. 또한 본 조류 성장억제용 혼합물은 조류의 착생을 억제할 필요가 있는 각종 수중 시설물에 적용이 가능하여 적용범위가 넓다.

**대표도 - 도1**



(72) 발명자

**김동구**

서울특별시 강서구 방화동 881 보람 쉬움아파트  
102동 1502호

**이찬주**

인천광역시 남동구 만수 5동 905 효성 상아 A 4동  
306호

**황석환**

서울특별시 강서구 화곡동 1041-1 유풍빌라 B동  
101호

**정영호**

서울특별시 강동구 명일동 354 형인허브빌 1208호

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

토루말린 100 중량부;  
 모나자이트 50 내지 200 중량부;  
 지르코니아 25 내지 100 중량부; 및  
 황-메탈슘 250 내지 800 중량부  
 를 포함하는 조류(藻類) 성장억제용 혼합물.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,  
 상기 지르코니아는 용융처리된 것을 특징으로 하는 조류 성장억제용 혼합물.

**청구항 3**

청구항 1에 있어서,  
 상기 황-메탈슘의 메탈은 아연, 구리, 및 그 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 조류 성장억제용 혼합물.

**청구항 4**

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 청구항의 조류 성장억제용 혼합물 100 중량부;  
 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 염화비닐 수지, 아크릴 우레탄 수지, 에폭시 수지, 아크릴 실리콘 수지, 불소 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리스티렌 수지, 염화비닐리덴 수지, 초산비닐 수지, 폴리비닐알콜 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리아미드 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에테르 수지, 페놀 수지, 크실렌 수지, 요소 수지, 멜라민 수지, 알키드 수지, 규소 수지, 폴리아미드 수지, 폴리페닐렌옥사이드 수지, 폴리술폰 수지, 폴리아릴레이트 수지, 폴리이미드 수지, 및 그 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 제 1 결합제 20 내지 30 중량부; 및

물 100 내지 150 중량부

를 포함하는 예비 분산액 35 내지 55 중량%; 및

폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 염화비닐 수지, 아크릴 우레탄 수지, 에폭시 수지, 아크릴 실리콘 수지, 불소 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리스티렌 수지, 염화비닐리덴 수지, 초산비닐 수지, 폴리비닐알콜 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리아미드 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에테르 수지, 페놀 수지, 크실렌 수지, 요소 수지, 멜라민 수지, 알키드 수지, 규소 수지, 폴리아미드 수지, 폴리페닐렌옥사이드 수지, 폴리술폰 수지, 폴리아릴레이트 수지, 폴리이미드 수지, 및 그 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 제 2 결합제 45 내지 65 중량%

로 이루어진 방오도료.

**청구항 5**

청구항 4에 있어서,  
 상기 방오도료는 상기 조류 성장억제용 혼합물 100 중량부 당 0.5 내지 5.0 중량부의 계면활성제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방오도료.

**청구항 6**

청구항 4에 있어서,  
 상기 방오도료는 상기 조류 성장억제용 혼합물 100 중량부 당 20 내지 200 중량부의 안료를 추가로 포함하는 것

을 특징으로 하는 방오도료.

**청구항 7**

청구항 4에 있어서,

상기 방오도료를 구성하는 고형분의 평균입경은 1 내지 5 μm인 것을 특징으로 하는 방오도료.

**청구항 8**

(A) 분쇄기에 청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 청구항의 조류 성장억제용 혼합물 100 중량부 당 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 염화비닐 수지, 아크릴 우레탄 수지, 에폭시 수지, 아크릴 실리콘 수지, 불소 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리스티렌 수지, 염화비닐리덴 수지, 초산비닐 수지, 폴리비닐알콜 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리아미드 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에테르 수지, 페놀 수지, 크실렌 수지, 요소 수지, 멜라민 수지, 알키드 수지, 규소 수지, 폴리아미드 수지, 폴리페닐렌옥사이드 수지, 폴리술폰 수지, 폴리아릴레이트 수지, 폴리이미드 수지, 및 그 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 제 1 결합제 20 내지 30 중량부 및 물 100 내지 150 중량부를 가하고, 상기 조류 성장억제용 혼합물 100 중량부를 첨가하는 단계;

(B) 상기 분쇄기로 10 내지 90 분 동안 600 내지 1500 rpm으로 분쇄하여 예비 분산액을 제조하는 단계; 및

(C) 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 염화비닐 수지, 아크릴 우레탄 수지, 에폭시 수지, 아크릴 실리콘 수지, 불소 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리스티렌 수지, 염화비닐리덴 수지, 초산비닐 수지, 폴리비닐알콜 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리아미드 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에테르 수지, 페놀 수지, 크실렌 수지, 요소 수지, 멜라민 수지, 알키드 수지, 규소 수지, 폴리아미드 수지, 폴리페닐렌옥사이드 수지, 폴리술폰 수지, 폴리아릴레이트 수지, 폴리이미드 수지, 및 그 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 제 2 결합제 45 내지 65 중량% 및 상기 단계 (B)의 예비 분산액 35 내지 55 중량%를 혼합하고 균질화하는 단계

를 포함하는 방오도료의 제조방법.

**청구항 9**

청구항 8에 있어서,

상기 단계 (A)의 분쇄기에 상기 조류 성장억제용 혼합물 100 중량부 당 0.5 내지 5.0 중량부의 계면활성제를 추가로 첨가하는 것을 특징으로 하는 방오도료의 제조방법.

**청구항 10**

청구항 8에 있어서,

상기 단계 (A)의 분쇄기에 상기 조류 성장억제용 혼합물 100 중량부 당 20 내지 200 중량부의 안료를 추가로 첨가하는 것을 특징으로 하는 방오도료의 제조방법.

**청구항 11**

청구항 4의 방오도료를 도포한 방오 수위표.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 음이온을 발생시키는 세라믹 분말을 포함한 조류(藻類, algae) 성장억제용 혼합물 및 이를 이용한 방오시스템으로서의 방오도료, 그리고 상기 방오도료의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 음이온을 발생시키는 토루말린과 모나자이트 분말, 그리고 이들 세라믹 분말로부터 안정적인 음이온 방출을 위한 지르코니아, 나아가 상기 방출된 음이온의 활성 증진을 위한 황-메탈습을 포함한 조류 성장억제용 혼합물에 관한 것으로, 이에 더하여 상기 혼합물을 이용하여 조류로 인한 오염을 방지하는 방오시스템과 그 대표적인 예로서 방오도료 및 그 제조방법과 상기 방오도료를 도포한 방오 수위표를 포함하는 발명에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0002] 하천, 해양, 저수지와 같은 수중에 설치되는 시설물, 설치물 또는 구조물들은 시간이 경과함에 따라 표면에 조류나 패류가 성장하게 된다. 대부분의 경우 이러한 수생생물의 성장을 고려하여 강도 및 내구성 면에서 여유를 두고 설계하는 것이 일반적이나, 수위표와 같은 본 발명의 적용분야에서는 상기 수생생물의 생장이 설치물 자체의 기능을 저해 내지 불능화시키는 결과를 가져와 이에 대한 대책이 필요하다.
- [0003] 예컨대, 본 발명의 적용분야 중 하나인 수위표는 하천이나, 해양, 저수지 등에 수직 혹은 경사지게 세운 자로서, 전면에 새겨진 눈금과 숫자를 이용하여 육안으로 수위를 측정할 수 있도록 함으로써, 수위 혹은 수량의 파악을 용이하게 하는 기구이다. 최근에는 자동으로 측정할 수 있는 수위계가 개발되어 사용되고 있으나, 이러한 자동 수위 측정장치들은 수위표를 통하여 육안으로 관측한 기준값에 의해 보정이 필요하다.
- [0004] 통상 하천, 해양, 저수지 수위를 측정하는 수위표의 경우, 알루미늄 판넬 혹은 철판에 도료를 이용하여 눈금을 표시하고, 이들 금속 표면재의 내구 수명을 향상시키기 위하여 금속 재질의 판 뒤에 나무 등을 덧대는 구조로 구성되어 있다. 최근에는 이들 수위표가 하천의 유속 및 이물질 등에 의한 표면 내마모성 향상을 위하여 고가의 범랑질 처리를 함으로써 그 기능 향상에 많은 노력을 기하고 있으나, 본래의 수위를 측정함에 있어서 조류 등에 의한 수위표 표면의 착생 때문에 수위 눈금 표시를 읽을 수 없는 치명적인 결함을 갖고 있다.
- [0005] 따라서 종래 수위표의 경우 일정시간 경과 후 표면에 착생-성장되어 있는 조류를 직접 인력을 투입하여 정기적으로 세척함으로써 본래의 수위 눈금을 볼 수 있도록 후처리하고 있다. 하지만 수질오염의 심화로 인해 세척주기가 짧아짐에 따른 유지관리 비용 상승과, 유지관리 시점을 놓쳐 착생된 조류가 완전하게 고착됨으로써, 후처리가 불가하여 수위표를 교체해야 하는 경우가 빈번하게 발생한다. 따라서 효율적이며 효과적인 방오 수위표의 개발이 절실하게 요구되어 왔다.
- [0006] 한편, 이러한 조류 및 패류의 착생을 방지하기 위한 도료의 개발은 주로 선박의 하부도료, 즉 선저도료를 중심으로 선박의 에너지 효율 관리측면에서 핵심 기술로 연구, 적용되어 왔다.
- [0007] 선박의 경우, 선저에 이같은 조류 특히 패류 등이 부착되면 선박의 운항저항이 증가되어 연료의 소모가 커지기 때문에 이를 개선시키기 위한 방오도료 제조 기술이 선박 개발에 있어서 하나의 핵심 기술임은 주지의 사실이다.
- [0008] 이러한 방오 선저도료에 주로 사용되고 있는 방오 처리기술은 주석 화합물 특히 TBT (Tri Butyl Tin), 아산화동 등을 이용하여 조류 및 패류의 착생을 효과적으로 억제하여 왔으나, 이들 화합물들은 패류(복조류)에 임포섹스(imposex)를 유발시키는 치명적 환경호르몬이기 때문에 2003년부터 국내에서도 사용이 전면 금지되어 있는 물질이며, 현재는 비주석계 물질 개발에 의한 비주석 방오페인트 개발에 전력을 다하고 있다.
- [0009] 이제까지 개발된 비주석계통은 주로 동유기화합물, 혹은 유기 폴리아민류, 유기 폴리산 등으로서 그 효능면에서 주석계를 대체하기에는 아직 부족한 실정이다.
- [0010] 한편, 조류에 의한 수질 오염방지 기술은 주로 수처리 기술로 많은 연구들이 이루어지고 있는데, 하이드록실 라디칼 또는 수퍼옥사이드 이온 (이하 "음이온"이라 칭함) 방출 화합물 등을 이용한 탁월한 수처리제 및 수처리 기술이 개발되어 왔다.
- [0011] 특히, 광촉매의 하이드록실 라디칼에 의한 조류 억제 연구가 1993년 FOX & DULAY, 1993년 LEGRINI, OLIVEROS & BRAUN 등에 의하여 이론적으로 규명되었다.
- [0012] 그들에 의하면 광촉매 작용에 의해 발생하는 하이드록실 라디칼의 산화포텐셜이 약 2.8 V로서 오존 (2.07 V), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1.78 V), HOCl (1.49 V), 염소 (1.36 V) 보다 뛰어나기 때문에 조류의 생장억제에 효과적임을 과학적으로 규명하였다.
- [0013] 따라서, 최근의 수처리 기술은 이러한 광촉매 기술을 응용한 광촉매-펜톤법, 광촉매-UV-펜톤법, 프라즈마법 등 모든 부문에 이들 하이드록실 라디칼과 수퍼옥사이드 이온을 이용하고 있다.
- [0014] 그러나 아직까지 하천, 해양, 저수지 등 수중에 설치되는 시설물, 설치물 또는 구조물에 방오기능을 부여하는 연구는 수행된 바 없다. 특히, 수위를 측정하기 위하여 사용되고 있는 수위표에, 방오 처리에 의한 방오기능을 부여한 예는 없었다. 뿐만 아니라, 상기 방오 선저도료의 방오기능 발현 메커니즘은 해수에 의해 도막이 가수분해를 일으켜 미세하게 박리되면서 새롭게 형성된 도막에 있는 방오제가 방오 성능을 발휘하는 것인데, 본 발명과 같은 수중 설치물 등에 적용시키기 위해서는 해수 뿐만 아니라 담수에서의 도료 도막의 가수분해성 조절과

백색과 같은 흰색의 방오 칼라 제조에 문제가 있다.

[0015] 또한, 하이드록실 라디칼과 슈퍼옥사이드 이온을 방출시키기 위하여 광촉매 기술을 수위표에 도입하는 것은, 도막 형성 기술과 이들 이온이 충분히 방출되도록 하는 기술이 아직 부족하여 곤란한 실정이다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

[0016] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 음이온을 발생시키는 세라믹 분말을 포함한 조류 성장억제용 혼합물을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0017] 본 발명은 또한 상기 혼합물을 포함하는 방오시스템을 제공하는 것을 또다른 목적으로 한다.

[0018] 본 발명은 또한 상기 혼합물을 포함하는 방오도료를 제공하는 것을 또다른 목적으로 한다.

[0019] 본 발명은 또한 상기 방오도료의 제조방법을 제공하는 것을 또다른 목적으로 한다.

[0020] 본 발명은 또한 상기 방오도료를 도포한 방오 수위표를 제공하는 것을 또다른 목적으로 한다.

**과제 해결수단**

[0021] 본 발명의 조류(藻類) 성장억제용 혼합물은 상술한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여,

[0022] 토루말린 100 중량부;

[0023] 모나자이트 50 내지 200 중량부;

[0024] 지르코니아 25 내지 100 중량부; 및

[0025] 황-메탈슘 250 내지 800 중량부

[0026] 를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0027] 한편, 본 발명의 방오도료는

[0028] 상기 조류 성장억제용 혼합물 100 중량부;

[0029] 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 염화비닐 수지, 아크릴 우레탄 수지, 에폭시 수지, 아크릴 실리콘 수지, 불소 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리스티렌 수지, 염화비닐리덴 수지, 초산비닐 수지, 폴리비닐알콜 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리아미드 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에테르 수지, 페놀 수지, 크실렌 수지, 요소 수지, 멜라민 수지, 알키드 수지, 규소 수지, 폴리아미드 수지, 폴리페닐렌옥사이드 수지, 폴리술폰 수지, 폴리아릴레이트 수지, 폴리이미드 수지, 및 그 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 제 1 결합제 20 내지 30 중량부; 및

[0030] 물 100 내지 150 중량부

[0031] 를 포함하는 예비 분산액 35 내지 55 중량%; 및

[0032] 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 염화비닐 수지, 아크릴 우레탄 수지, 에폭시 수지, 아크릴 실리콘 수지, 불소 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리스티렌 수지, 염화비닐리덴 수지, 초산비닐 수지, 폴리비닐알콜 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리아미드 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에테르 수지, 페놀 수지, 크실렌 수지, 요소 수지, 멜라민 수지, 알키드 수지, 규소 수지, 폴리아미드 수지, 폴리페닐렌옥사이드 수지, 폴리술폰 수지, 폴리아릴레이트 수지, 폴리이미드 수지, 및 그 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 제 2 결합제 45 내지 65 중량%

[0033] 로 이루어진 것을 특징으로 한다.

[0034] 또한, 상기 방오도료는 상기 조류 성장억제용 혼합물 100 중량부 당 0.5 내지 5.0 중량부의 계면활성제를 추가로 포함할 수 있다.

[0035] 또한, 상기 방오도료는 상기 조류 성장억제용 혼합물 100 중량부 당 20 내지 200 중량부의 안료를 추가로 포함할 수 있다.

- [0036] 또한, 상기 방오도료를 구성하는 고형분의 평균입경은 1 내지 5  $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.
- [0037] 한편, 본 발명의 방오도료의 제조방법은
- [0038] (A) 분쇄기에 청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 청구항의 조류 성장억제용 혼합물 100 중량부 당 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 염화비닐 수지, 아크릴 우레탄 수지, 에폭시 수지, 아크릴 실리콘 수지, 불소 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리스티렌 수지, 염화비닐리덴 수지, 초산비닐 수지, 폴리비닐알콜 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리아미드 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에테르 수지, 페놀 수지, 크실렌 수지, 요소 수지, 멜라민 수지, 알키드 수지, 규소 수지, 폴리아미드 수지, 폴리페닐렌옥사이드 수지, 폴리술폰 수지, 폴리아릴레이트 수지, 폴리이미드 수지, 및 그 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 제 1 결합제 20 내지 30 중량부 및 물 100 내지 150 중량부를 가하고, 상기 조류 성장억제용 혼합물 100 중량부를 첨가하는 단계;
- [0039] (B) 상기 분쇄기로 10 내지 90 분 동안 600 내지 1500 rpm으로 분쇄하여 예비 분산액을 제조하는 단계; 및
- [0040] (C) 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 염화비닐 수지, 아크릴 우레탄 수지, 에폭시 수지, 아크릴 실리콘 수지, 불소 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리스티렌 수지, 염화비닐리덴 수지, 초산비닐 수지, 폴리비닐알콜 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리아미드 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에테르 수지, 페놀 수지, 크실렌 수지, 요소 수지, 멜라민 수지, 알키드 수지, 규소 수지, 폴리아미드 수지, 폴리페닐렌옥사이드 수지, 폴리술폰 수지, 폴리아릴레이트 수지, 폴리이미드 수지, 및 그 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 제 2 결합제 45 내지 65 중량% 및 상기 단계 (B)의 예비 분산액 35 내지 55 중량%를 혼합하고 균질화하는 단계
- [0041] 를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0042] 또한, 상기 지르코니아는 용융처리된 것이 바람직하다.
- [0043] 또한, 상기 황-메탈솅의 메탈은 아연, 구리, 및 그 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

**효 과**

- [0044] 본 발명의 조류 성장억제용 혼합물은 음이온 방출능을 보유한 세라믹 분말을 함유함으로써 조류의 성장을 억제할 수 있다. 특히, 토루말린 및 모나자이트로부터 방출되는 하이드록실 라디칼과 슈퍼옥사이드 이온이 지르코니아에 의해 안정적으로 방출이 이루어지고, 황-메탈솅에 의해 활성이 증진됨으로써 조류 성장 억제 효과를 제고할 수 있다. 즉, 상기 성분들의 조성비를 최적화함으로써 종래에는 도달할 수 없었던 조류 성장억제 효과를 거둘 수 있었다.
- [0045] 본 발명은 이러한 조류 성장억제 혼합물을 이용하여 방오도료를 제조하였고, 이를 이용하여 하천, 해양, 저수지 등에 적용할 수 있는 방오 수위표를 제작 시험한 결과, 기존의 수위표가 하천수 등에 침지되어 운영될 때, 조류 착생에 의해 육안 혹은 영상으로 수위 표시를 읽을 수 없는 결점을 해결할 수 있었으며, 이러한 성능은 수위표의 유지보수에 소요되는 노력과 비용이 절감되는 유용한 장점이 있다. 또한 본 조류 성장억제용 혼합물은 조류의 착생을 억제할 필요가 있는 각종 수중 시설물에 적용이 가능하여 적용범위가 넓다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- [0046] 이하, 본 발명의 바람직한 구현예에 대하여 첨부도면을 참조하여 상세히 설명한다. 또한, 하기의 설명에서는 구체적인 구성요소 등과 같은 많은 특정사항들이 개시되어 있는데, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐 이러한 특정 사항들 없이도 본 발명이 실시될 수 있음은 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 자명하다 할 것이다. 그리고, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 혹은 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0047] 본 발명은 조류의 성장 억제 및 부착을 방지하기 위하여 음이온 방출 세라믹 분말을 사용하여 이들 세라믹 분말로부터 반영구적으로 방출되는 하이드록실 라디칼과 슈퍼옥사이드 이온 (이하 "음이온"이라 칭함)이 조류의 세포 지질 산화작용과 조류의 DNA복제를 억제시킴으로써 조류의 성장을 억제하는 신규 방오기술과 황-메탈솅에 의한 방오 효과 시너지 기술에 의한 신규 방오도료 및 방오 수위표 제조기술이다.
- [0048] 이와 같은 음이온에 의한 조류의 생성 억제에 관한 보다 구체적인 연구는 1997 년 Robertson, Lawton, Munch & Rouzade 및 1999 년 Lawton, Robertson, Cornishi & Jaspars가 박테리아와 조류 세포의 음이온에 의한 분해를 규명하였고, 1988 년과 1994 년에는 *Escherichia Coli*가 이들 음이온에 의해 완전 분해 소멸됨을 규명하여 최근에는 그 응용 범위가 훨씬 넓어지고 있다.

- [0049] 이와 같은 음이온은 광촉매와 달리 UV광이 없더라도 토루말린, 모나자이트 등 천연광물질들의 분자 격자구조 및 조성 때문에 대기 중의 수분 혹은 물과 접촉하여 방출되는 것으로 학계에 보고되고 있다.
- [0050] 본 발명은 이와 같은 천연 음이온 발생광물을 미세 분말화하며 이용함으로써 본 발명의 목적에 부합되는 백색 도료를 제조하는 것이 가능하고, 동시에 방출되는 음이온에 의한 조류의 성장 억제기능을 갖는 신규 혼합물 및 이를 이용한 방오도료 제조기술이며, 이들 천연 음이온 세라믹의 조류 성장 억제기능을 향상시키기 위하여 황-메탈습을 보조적으로 첨가함으로써 상기 조류 성장 억제기능을 제고하는 기술이다.
- [0051] 본 발명의 천연 음이온 발생 광물의 하나인 토루말린(tourmaline)은 함붕소사이클로규산염으로서  $XY_3B_3Si_6O_{27}(O,OH,F)_4$ 인 화학구조를 가지고 있으며, 여기서 X는 Ca, Na, K, 또는 Mn이고, Y는 Mg, Fe, Al, Cr, Ti, 또는 Li의 화학구조를 갖고 있다. 이 물질은 그 격자구조 영향으로 항상 전하를 띠고 있기 때문에 전기석이라고도 불린다. 이 토루말린은 이처럼 항상 전하를 띠기 때문에 대기 중의 소전하를 전기적으로 포집하고 일정한 에너지 (열, 바람 등)가 가해지면 포집된 전하가 이동하여 순간적으로 높은 전압이 형성되기 때문에, 이때 수분을 가수분해시켜 예의 하이드록실 라디칼과 슈퍼옥사이드 이온을 발생시키는 것으로 학자들은 추정하고 있다.
- [0052] 본 발명을 구성하는 또 하나의 천연 음이온 발생 광물인 모나자이트(Monazite)는 세륨, 란탄, 토륨의 인산염이다. 이 모나자이트는 이들 희토류 금속들에 의해 항상 에너지를 방출하면서, 상기 인산염이 물과 접촉하여 하이드록실 라디칼과 슈퍼옥사이드 이온을 방출하는 물질이다.
- [0053] 특히, 일부 함유되어 있는 희토류 금속, 불소 (약 8.7 %) 등이 주위의 인을 제거하는 효과 또한 부차적으로 갖고 있다. 그러나 이들 2 종의 천연 광물만으로는 대기, 혹은 주위 온습도의 영향으로 인해 효과적이며 안정적인 음이온의 방출을 기하기 어려웠다. 본 발명은 이의 개선을 위해, 이들 2 종의 광물에 지르코니아를 첨가하여 안정적인 음이온 방출을 이끌어낼 수 있었다. 이러한 음이온의 안정적 방출은 상기 지르코니아를 고온 특히 1000 내지 1500 °C에서 용융처리하는 경우 더욱 뚜렷한 결과를 얻을 수 있다.
- [0054] 또한, 1992 년 Ireland & Valinierks, 1993 년 Ireland, Klostermann, Rice & Clark들이 연구한 논문에서는 황화합물의 첨가가, 발생된 음이온의 활성도를 상승시킨다는 보고가 있었으며, 이러한 결과를 활용하여 황-메탈습을 병행하여 첨가함으로써 본 발명의 효과를 더욱 증진시킬 수 있다. 여기서, 황-메탈습이란 티오산의 금속염으로서 황이 부가된 산의 금속염을 가리키며, 티오황산나트륨 (sodium thiosulfate)이나 아연-디부틸디티오카르바메이트 (zinc-dibutyl dithiocarbamate) 등을 예로 들 수 있다.
- [0055] 더욱이, 상기 황-메탈습은 상기 메탈이 아연, 또는 구리일 경우 더욱 효과적임을 발견하였다.
- [0056] 본 발명의 상기 토루말린, 모나자이트, 지르코니아 및 황-메탈습의 조성비는 토루말린 100 중량부 당, 모나자이트 50 내지 200 중량부, 지르코니아 25 내지 100 중량부 및 황-메탈습 250 내지 800 중량부인 것이 바람직하다. 상기 조성비를 벗어나는 경우 조류 성장억제 효과가 급감하는 것으로 나타났다.
- [0057] 한편, 본 발명은 상기 조류 성장억제용 혼합물을 이용하는 다양한 방오시스템을 제공하는 것을 또 하나의 주요한 목적으로 하고 있으며, 이러한 방오시스템의 예로서 조류의 성장 및 부착을 억제하는 방오도료를 들 수 있다.
- [0058] 본 발명의 방오도료는 결합제로서 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 염화비닐 수지, 아크릴 우레탄 수지, 에폭시 수지, 아크릴 실리콘 수지, 불소 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리스티렌 수지, 염화비닐리덴 수지, 초산비닐 수지, 폴리비닐알콜 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리아미드 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에테르 수지, 페놀 수지, 크실렌 수지, 요소 수지, 멜라민 수지, 알키드 수지, 규소 수지, 폴리아미드 수지, 폴리페닐렌옥사이드 수지, 폴리술폰 수지, 폴리아릴레이트 수지, 폴리이미드 수지, 및 그 혼합물 등의 수지를 접착 기재에 따라 다양하게 사용할 수 있으며, 특별히 그 종류가 제한되지 아니한다.
- [0059] 본 발명의 방오도료는 상기 세라믹 분말의 균질한 분포 및 제조의 편의를 위해 상기 세라믹 분말을 먼저 예비 분산시킨 후 상기 결합제와 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0060] 구체적으로, 상기 토루말린/모나자이트/지르코니아/황-메탈습의 조류 성장억제용 혼합물 100 중량부에 상기 결합제에서 선택된 제 1 결합제 20 내지 30 중량부 및 물 100 내지 150 중량부를 혼합 분산시킨 예비 분산액을 수득하고, 상기 예비 분산액 35 내지 55 중량% 및 상기 결합제에서 선택된 제 2 결합제 45 내지 65 중량%를 혼합하여 본 발명의 조류 성장억제를 위한 방오도료를 제조한다.

- [0061] 상기 예비 분산액이 35 중량% 미만에서는 조류의 성장억제 효능 지속기간이 짧고, 55 중량%를 초과하면 과성능으로 경제적이지 못한 단점이 있다.
- [0062] 상기 예비 분산액 중 제 1 결합제나 물의 조성비가 상기 범위를 벗어나는 경우 작업성이 떨어지거나 건조시간이 길어지는 단점이 있다.
- [0063] 한편, 본 발명의 방오도료에 포함되는 상기 세라믹 분말 등 고형분의 평균입경은 1 내지 5  $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하며, 상기 평균입경이 1  $\mu\text{m}$  미만일 경우, 응용 물성면에서 더욱 효능이 뛰어나지만 경제적이지 못하고, 5  $\mu\text{m}$ 를 초과하면 도막의 거칠기가 커서 조류 이외의 미립불순물이 고착할 우려가 있기 때문에 바람직하지 못하다.
- [0064] 본 발명의 방오도료는 당해 기술분야에서 공지된 첨가물들을 추가로 포함할 수 있음은 당연하다. 예컨대, 본 발명의 방오도료는 상기 세라믹 분말 등 고형분과 물 및 합성수지 결합제의 균질 분산 혼합을 위해 계면활성제를 추가로 포함할 수 있다. 나아가, 후술할 방오 수위표의 눈금과 같이 백색 이외의 색상을 발현해야 하는 경우 카본블랙과 같은 안료를 포함할 수도 있다.
- [0065] 이러한 첨가물들의 함량은 당업계에 공지되어 있으며, 예컨대 상기 조류 성장억제용 혼합물 100 중량부 당 계면활성제는 0.5 내지 5.0 중량부, 안료는 20 내지 200 중량부를 첨가할 수 있다.
- [0066] 한편, 본 발명의 방오도료는 수중에 설치되는 시설물, 설치물 또는 구조물에 제한 없이 도포될 수 있으며, 기능상 조류의 부착 및 생장이 방지되어야 하는 대상에 도포되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0067] 이러한 수중 설치물 등 중 대표적인 것이 전술한 수위표이며, 본 발명의 방오도료로 도포된 방오 수위표는 함유된 조류 성장억제용 혼합물로 인해 조류의 부착 및 생장이 현저히 억제되어 유지 관리가 간편한 장점을 지닌다.
- [0068] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 구체적으로 살펴본다.
- [0069] 그러나, 본 발명이 하기 실시예에 의해서 그 권리범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0070] **실시예**
- [0071] 실시예 1
- [0072] 먼저, 비드밀 분산기 (나노인텍, 한국)에 아크릴 수지 (예성테크 3200G, NAD Type ACRYLIC RESIN) 50 g과 물 260 g을 투입한 뒤, 토루말린 (Nazca, 일본) 22.7 g, 모나자이트 (Nazca, 일본) 22.7 g, 용융지르코니아 (Nazca, 일본) 14.6 g, 아연-디부틸디티오카르바메이트 130 g과 분산 계면활성제 (BYK, K-190) 3 g을 넣고 800 rpm으로 20 분간 예비 분산한 후 1200 rpm으로 상승시켜 20 분 미세 분산하여 평균입경이 3  $\mu\text{m}$ 가 되도록 콘트롤하여 예비 분산액을 준비했다.
- [0073] 이후 상기 아크릴 수지 500 g에 상기 예비 분산액을 투입하고 균질 분산 혼합하여 본 발명의 방오도료를 제조했다.
- [0074] 눈금용 블랙 방오도료는 상기 제조된 방오도료의 10 중량%로 마스터배치화된 카본블랙을 첨가하여 제조했다.
- [0075] 방오 수위표 표본은 가로 X 세로 = 15 X 100 cm 철판에 본 발명의 방오도료(백색)를 물도장 3 회 실시하여 건조 후 실크스크린법으로 본 발명의 블랙 방오도료를 인쇄하여 제작했다.
- [0076] 실시예 2 내지 4 및 비교예 1 내지 5
- [0077] 하기 표 1의 조성비에 따라 본 발명의 방오도료 및 비교를 위한 도료를 제조하고 수위표 표본을 제작했다.

**표 1**

		실시예				비교예				
		1	2	3	4	1	2	3	4	5
	아크릴수지	500	450	500	650	450	500	500	500	1000
사전 분산 액	아크릴	50	60	50	40	200	200	200	200	-
	물	260	270	250	170	300	250	250	250	-
	토루말린	22.7	18	8.7	17	22	22	22	-	-
	모나자이트	22.7	18	17.4	17	18	-	-	22	-
	지르코니아	14.6	10	4.4	17	10	18	-	18	-
	황-메탈슘	130	174	169.5	89	-	10	28	10	-
	계	500	550	500	350	550	500	500	500	1000

[0079] 시험예

[0080] 실시예 및 비교예의 성능 평가는 제조된 수위표 표본을 실제 하천수에 침지하여, 시간 경과에 따른 조류의 착생-성장 상태를 1 ~ 9의 지수로 다음의 표 2에 의거 평가 및 수치화하였다.

표 2

지표	평가 기준
1	조류 착생 : 전혀 없음
2	조류 착생 : 1 내지 2 개의 미세스팟 관찰
3	조류 착생 : 1 내지 2 개의 미세스팟 성장 관찰
4	조류 착생 : 1 내지 2 개의 스팟 성장 관찰
5	조류 착생 : 수위표 부분 성장 관찰
6	조류 착생 : 수위표 전면 성장 관찰, 수위 읽기 가능
7	조류 착생 : 수위표 전면 성장 관찰, 수위 읽기 부분가능
8	조류 착생 : 수위표 전면 성장, 수위 읽기 불가능
9	조류 착생 : 수위표 전면에 두껍게 성장

[0082] 본 발명의 성능 평가를 위하여 적용한 하천수의 수질 평가 결과는 표 3과 같다.

표 3

	단위	탄천 하천수	곡릉천 하천수	비고
pH	-	8.13	7.93	수소이온농도
BOD	mg/ℓ	13.24	1.97	생물학적산소요구량
COD	mg/ℓ	29.6	9.6	화학적산소요구량
T-N	mg/ℓ	0.07	7.63	총 질소량
T-P	mg/ℓ	1.6	0.1	총 인량
SS	mg/ℓ	6	36	부유물량

[0084] 실시예 및 비교예의 90 일간 하천수 적용 결과는 다음 표 4 및 표 5와 같다.

표 4

	실시예				비교예				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
탄천 1 일	1	1	1	1	1	1	1	1	1
탄천 7 일	1	1	1	1	4	3	5	4	9
탄천 30 일	1	1	1	1	6	5	7	6	9
탄천 60 일	1	1	1	1	8	7	9	8	9
탄천 90 일	2	2	2	2	9	9	9	9	9

표 5

	실시예				비교예				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
곡릉천 1 일	1	1	1	1	1	1	1	1	1
곡릉천 7 일	1	1	1	1	2	2	3	2	7
곡릉천 30 일	1	1	1	1	4	4	5	4	9
곡릉천 60 일	1	1	1	1	7	6	8	7	9
곡릉천 90 일	1	1	1	1	8	8	9	8	9

[0087] 본 발명의 실시예 및 비교예의 조류 착생 시험 결과에서 알 수 있듯이, 조류의 성장은 일차적으로 하천수의 수질 상태에 따라 많은 영향을 받는다.

[0088] 일반적으로 조류의 성장은 T-N을 영양원으로 하고 T-P를 촉매로 활성화되는 것이 조류 생장의 메커니즘이다. 본 발명의 시험 결과 T-N의 영향보다는 T-O의 영향이 큰 것으로 나타났으며, 또한 BOD, COD의 부하량이 큰 것이 조류의 성장을 촉진하는 것으로 나타났다.

[0089] 본 발명의 실시예 및 비교예 중 비교예 5 (기존 수위표)와 비교예 1 내지 4 (음이온)의 경향성만을 볼 때, 하이드록실 라디칼과 슈퍼옥사이드 이온이 조류의 부착 및 성장을 효과적으로 억제하는 것을 알 수 있다.

[0090] 특히, 본 발명의 실시예처럼 토루말린/모나자이트/용융지르코니아/황-메탈솅 조합은 확실하고 효율적인 조류 생장억제 기능을 발휘함을 알 수 있다.

[0091] 이 같은 사실은 본 발명의 하이드록실 라디칼 및 슈퍼옥사이드 이온이 유기물 분해작용에 의해 수위표 방오도막 표면에서 BOD, COD 유발물질을 분해 제거함과 동시에, 본 발명의 음이온 광물질에 함유되어 있는 희토류 금속이 T-P를 제거하는 작용을 겸하고 있고, 방출되고 있는 하이드록실 라디칼 및 슈퍼옥사이드 이온이 조류의 세포지질 산화와 DNA의 복제 억제에 의한 성장 억제를 동시에 유발함을 입증하는 것으로 사료된다.

[0092] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대해서 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특성의 실시예에 한정되지 아니하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본원 발명의 요지를 벗어남이 없이 다양한 변형 실시가 가능함은 물론이다. 따라서, 본 발명의 범위는 위의 실시예에 국한해서 해석되어서는 안되며, 후술하는 특허청구범위 뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 할 것이다.

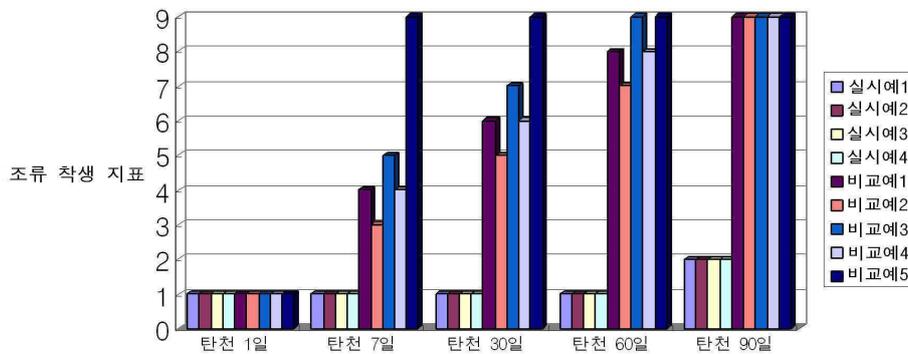
**도면의 간단한 설명**

[0093] 도 1은 실시예 및 비교예의 수위표 표본을 탄천에 적용한 평가결과이다.

[0094] 도 2는 실시예 및 비교예의 수위표 표본을 곡릉천에 적용한 평가결과이다.

**도면**

**도면1**



도면2

