

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
C09D 5/33

(45) 공고일자 2005년08월17일
(11) 등록번호 10-0507537
(24) 등록일자 2005년08월02일

(21) 출원번호 10-2003-0007742
(22) 출원일자 2003년02월07일

(65) 공개번호 10-2004-0071840
(43) 공개일자 2004년08월16일

(73) 특허권자 주식회사 라이온캠텍
대전광역시 대덕구 문평동 41-5

(72) 발명자 김명수
대전광역시대덕구신일동한라아파트101동509호

박희원
대전광역시유성구노은동99한빛아파트102동1504호

(74) 대리인 유명선

심사관 : 김봉기

(54) 자외선 경화형 도료에 적합한 무광처리제 및 이의 제조방법

요약

본 발명은 자외선 경화에 적합한 도료용 무광처리제 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에서는, 용융점(DSC) 100 내지 130℃, 결정화도(X-ray diffractometry) 80 내지 95%, 수평균 분자량(GPC) 3000 내지 8000인 합성 폴리올레핀 왁스 10~20중량%와; 크실렌, 톨루엔, 알코올류, 케톤류 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 유기용제 80~90중량%를 혼합하여 용융시킨 후 30℃ 이하로 냉각시켜 얻은 슬러리를 습식비드밀 장치에 통과시켜 평균입자 직경 2.0 내지 6.0 μ m의 미세 입자로 분산시킨 것임을 특징으로 하는 자외선 경화형 도료에 적합한 무광처리제가 제공된다. 본 발명에 따르면, 소광성 및 내마모성이 우수하며, 점도가 낮은 자외선 경화형 도료 중에서도 우수한 침전안정성을 나타내는 무광처리제를 얻을 수 있다.

대표도

도 1

색인어

자외선 경화, 무광처리, 폴리올레핀, 미세입자, 침전안정성, 내마모성

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 의한 무광처리제(Matting agent)의 중량비 및 입도분포에 따른 광택도를 나타낸 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 자외선 경화형 도료에 적합한 무광처리제 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 특히 폴리올레핀 왁스를 미세입자로 분산시켜 얻은 작업성, 소광성 및 내마모성이 우수한 무광처리제(Matting agent)에 관한 것이다.

현재, 염화비닐, 아크릴, 폴리카보네이트, 폴리에스터, 폴리아마이드 등 열가소성 플라스틱 재료는 각종 필름, 시트 성형물의 형태로 광범위하게 사용되고 있으며 그 우수한 경량성, 가공성, 경제성으로 인하여 종래의 금속, 유리의 용도를 대체하여 사용이 증가하고 있다.

반면에 이러한 열가소성 플라스틱 재료는 표면의 경도와 내마모성이 떨어져 플라스틱 표면을 보호하기 위해 코팅을 해야 한다. 여러가지 표면보호 코팅 중에서도 자외선 경화형 도료는 짧은 반응시간, 고에너지 효율, 낮은 경화온도, 적절한 장치공간 요구, 낮은 운영비 등으로 공업적으로 주목받고 있는 공정으로 자외선 경화를 이용하여 도료경화 공정을 간소화함으로써 부가가치를 높일 수 있는 장점 때문에 핸드폰케이스, 화장품케이스, 목공용 등 수요가 점차적으로 늘어가고 있다.

한편, 자외선 경화형 도료는 플라스틱 표면의 보호 목적 이외에도 플라스틱 표면에서의 빛의 반사를 줄여 피복물의 광택을 감소시키는데 사용되는 첨가제인 무광처리제(Matting agent)의 선택이 중요하다. 현재 자외선 경화형 도료에 사용되는 무광처리제에 대한 공지된 기술을 열거하면 다음과 같다.

첫째, 실리카를 이용한 도료 무광처리제(Matting agent)는 미국특허 제6,395,247호, 제6,103,004호에 기재되어 있다. 이러한 실리카 분말을 이용한 무광처리제는 점도가 높은 도료에는 가능하지만 점도가 낮은 자외선 경화형 도료에는 부적합하다. 그 이유는 점도가 낮은 자외선 경화형 도료에 무기 실리카 분말을 분산시킨다 해도 얼마 후 침전되는 단점이 있으며, 실리카 분말을 직접 사용하기 때문에 미세한 분말이 날려 작업성이 떨어지는 문제가 있다.

둘째, 왁스가 함침된 실리카(Wax-impregnated silica)를 기본으로 하는 도료용 무광처리제는 독일특허 제1,006,100호 및 제1,592,865호와 유럽특허 제10,922,691호에 기재되어 있다. 이러한 왁스 에멀전은 실리카 현탁액 및 필요한 경우, 분산제와 함께 피복된다. 이렇게 함침되거나 피복된 실리카는 상당한 비용으로 건조시켜야 하며, 여전히 분산제가 함유되어 있는 단점이 있으며, 또한 점도가 낮은 자외선 경화형 도료에는 적합하지 않다.

셋째, 폴리올레핀 마이크로 파우더 왁스를 직접 자외선 경화형 도료 무광처리제 (Matting agent)로 사용하는 경우는 소광성이 떨어지고 표면부착성이 좋지 않다는 단점 때문에 사용이 어려운 문제가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명에서는 상기한 문제를 해결하기 위하여, 자외선 경화형 도료에 첨가되어 피복물에 코팅 시, 작업성, 소광성 및 내마모성이 우수하며, 특히 점도가 낮은 자외선 경화형 비수계 도료에 사용하는 경우에도 우수한 침전안정성(Sedimentation stability)을 나타내는 무광처리제 (Matting agent)를 제공하는데 그 목적이 있다.

상기와 같은 무광처리제를 얻기 위하여 본 발명에서는 일정범위의 물성 특성을 갖는 합성 폴리올레핀 왁스를 선택하여 사용하고, 폴리올레핀 왁스를 일정한 크기의 미세입자로 분산시키는 방법을 제공하고자 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에서는, 용융점(DSC) 100 내지 130℃, 결정화도(X-ray diffractometry) 80 내지 95%, 수평균 분자량(GPC) 3000 내지 8000인 합성 폴리올레핀 왁스 10~20중량%와; 크실렌, 톨루엔, 알코올류, 케톤류 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 유기용제 80~90중량%를 혼합하여 용융시킨 후 30℃ 이하로 냉각시켜 얻은 슬러리를 습식비드밀 장치에 통과시켜 평균입자 직경 2.0 내지 6.0 μm 의 미세입자로 분산시킨 것임을 특징으로 하는 자외선 경화형 도료에 적합한 무광처리제가 제공된다.

또한 본 발명에서는,

- (a) 용융점 100 내지 130℃, 결정화도 80 내지 95%, 수평균 분자량(GPC) 3000 내지 8000인 합성 폴리올레핀 왁스 10~20중량%와; 크실렌, 톨루엔, 알코올류, 케톤류 중에서 선택된 유기용제 80~90중량%를 혼합·용융시켜 용융액을 얻는 단계,
- (b) 상기 단계에서 얻은 용융액을 30℃이하의 온도로 빠르게 냉각시켜 슬러리를 얻는 단계,
- (c) 상기 단계에서 얻은 슬러리를 비드직경 0.1~5.0mm의 습식비드밀 장치에 통과시켜 평균입자 직경 2.0 내지 6.0 μ m의 미세입자로 분산시키는 단계를 포함하는 자외선 경화형 도료에 적합한 무광처리제의 제조방법이 제공된다.

이하, 본 발명에 의한 자외선 경화용 도료에 적합한 무광처리제에 대하여 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

자외선 경화형 도료는 불포화수지, 반응성 희석제, 광합성 개시제를 주성분으로 하는 도료로서, 배합되어 있는 광중합 개시제가 특정파장의 광에 닿으면 분해하여 활성라디칼을 발생하며, 이것이 중합반응을 일으켜 가교 경화하는 구조로 되어 있다.

본 발명에 의한 무광처리제(Matting agent)는 자외선 경화형 도료를 이루는 조성물에 포함되어 사용되는 첨가제로서 플라스틱 또는 목재 등의 피복물에 코팅되어 표면의 소광성 및 내마모성을 향상시키는데 사용하도록 한 것이다.

본 발명에 의한 무광처리제의 핵심성분은 폴리올레핀 왁스이다. 이러한 폴리올레핀 왁스는 피복물에 코팅되었을 때, 폴리올레핀 왁스 입자에 의해 플라스틱 표면에 조사되는 광이 표면에서 난반사를 일으켜 반사광이 산란됨으로써 육안으로 광이 관찰되지 않게 하는 것으로서, 일정범위내의 다양한 입자크기의 폴리올레핀 왁스가 눈에 보이지 않는 거친 도막을 형성시켜 빛의 산란을 유도하여 무광성 또는 소광성이 나타나게 하는 것이다.

또한, 우수한 내마모성 특성을 갖는 폴리올레핀을 자외선 경화형 도료에 첨가하여 사용함으로써 피복물 표면의 내마모성 향상을 도모할 수 있다.

소광성 및 내마모성의 물성 특성을 구현하기 위하여 폴리올레핀 왁스는 합성 제품을 사용하는 것이 바람직하다. 대표적인 합성왁스로는 폴리에틸렌(PE 왁스)과 폴리프로필렌(PP 왁스)이 있다. 그 밖에 아미이드 합성왁스를 사용할 수 있다.

그리고, 본 발명에 사용되는 폴리올레핀 왁스는 선형구조로 되어 있어 결정화도(X-ray diffractometry)가 높은 80~90%의 폴리올레핀 왁스가 가장 좋으며, 이러한 폴리올레핀 왁스의 수평균 분자량은 1000 내지 9000이며, 바람직하게는 3000 내지 8000의 것들을 사용하여야 한다.

이러한 폴리올레핀 왁스의 물성범위 및 용제와의 조성비율은 모두 본 발명이 목적하는 무광처리제의 물성, 즉 소광성, 내마모성 및 작업성을 만족시킬 수 있는 범위로 선정된 것이다. 이하, 별도로 설명하지 않더라도 본 발명의 다른 수치한정이나 제조방법 상의 조건은 모두 같은 이유로 선정된 것으로, 기재된 범위 내에서 실시할 때 본 발명이 목적하는 바람직한 물성을 지닌 무광처리제를 얻을 수 있었다.

또한, 합성 폴리올레핀 왁스의 용융온도는 100 내지 130℃, 바람직하게는 110 내지 120℃, 특히 바람직하게는 120 내지 130℃의 용융온도를 가지는 합성 폴리올레핀 왁스를 사용하는 것이 좋다.

본 발명에 사용되는 용제는 폴리올레핀 왁스를 녹이는데 필요한 끓는점 이상이면 상관없으며 바람직하게는 90 내지 150℃이다. 이러한 용제로는 크실렌(Xylene)을 비롯하여 톨루엔(Toluene)과 알코올류와 케톤류를 사용할 수 있으며, 이것들을 혼합하여 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 자외선 경화형 도료에 적합한 무광처리제의 제조방법에서 폴리올레핀 왁스의 함량은 전체 용액(폴리올레핀 중량+ 용제 중량의 용융액)에서 10 내지 20 중량%가 바람직하다.

본 발명에서 사용되는 밀(Mill) 장치는 습식밀 장치이고 바람직하게는 습식 비드밀 장치이며 비드직경은 0.1 내지 5.0mm이며, 분산되는 입자의 균일성을 위해서 보다 바람직하게는 1 내지 3mm이다.

본 발명에 따라 용제에 미세입자로 분산시킨 폴리올레핀 왁스는 도료, 특히 자외선경화형 도료의 무광처리제 및 내마모성 향상제로 사용될 수 있다.

이하, 본 발명에 의한 자외선 경화용 도료에 적합한 무광처리제의 제조방법에 대하여 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

합성 폴리올레핀 왁스를 5 내지 30 중량%를 해당하는 용제에 용해시킨 후 빠르게 왁스가 결정화 될 수 있는 30℃ 이하의 온도로 냉각시켜 용제에 폴리올레핀 왁스가 입자형태로 분산된 슬러리를 제조한 후 습식비드밀 장치를 통과시켜 폴리올레핀 왁스입자를 2.0~6.0 μ m의 범위내로 분산시킨다. 습식비드밀 내부온도는 왁스의 운점 온도(Cloud point)을 넘지 않도록 주의해야 한다. 폴리올레핀 왁스입자 분포는 후속적인 분류에 의하여 조정할 수 있다.

이하, 본 발명을 다음 실시예를 통하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 실시예가 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

실시예 1

본 실시예에서 사용된 폴리올레핀 왁스의 물성 및 사용된 용제는 다음 표 1에 나타내었다.

표 1.

용융점	106℃
수평균 분자량(GPC)	4,500
24℃에서 밀도	0.920g/cm ³
용제	Xylene

폴리올레핀 왁스 100g을 용제(Xylene) 900g에 100℃에서 용융 시킨 후 빠르게 왁스가 결정화될 수 있는 30℃ 이하의 온도로 냉각시킨 슬러리를 습식 비드밀 장치에 통과시킨다. 습식 비드밀에 사용된 비드 직경은 2.0mm를 사용하였다.

실시예 2

사용된 폴리올레핀 왁스를 제외하고 실시예 1의 방법과 동일하게 제조하였다.

표 2.

용융점	115℃
수평균 분자량(GPC)	4,800
24℃에서 밀도	0.930g/cm ³
용제	Xylene

실시예 3

사용된 폴리올레핀 왁스를 제외하고 실시예 1의 방법과 동일하게 제조하였다.

표 3.

용융점	126℃
수평균 분자량(GPC)	4,000
24℃에서 밀도	0.970g/cm ³
용제	Xylene

시험예 1 입도분석, 광택 및 내마모성 테스트

상기 실시예 1 내지 3의 최종단계에서 얻은 무광처리제를 30분 간격으로 샘플링하여 입도분포, 광택, 내마모성을 측정하여 다음 표 4 내지 6에 나타내었다.

본 시험예에서의 입도분석은 레이저입자분석기(모델명: masterizer 2000, 제조사 : Malvern Instrument Ltd.)를 이용하였으며, 측정원리는 Laser Diffraction Light Scattering이고, 측정범위는 0.02 내지 2000 μm 에서 수행하였다.

광택측정은 BYK Gardner Gloss 60°을 이용하였으며, 내마모성 측정은 지름 120mm인 원판상을 준비하고 중앙에 지름 10mm의 구멍을 뚫어 내마모성 측정을 위한 시험편으로 하였다. 시험편은 TABER형 마모시험기(Taber abrasion tester)의 회전판에 수평되게 고정하고, 연마지(Taber S42 sandpaper strips BM 180-5/o)를 감은 고무제 원판 2개를 설치하여 100 회전당의 마모율을 구하였다.

$$\text{마모율} = \frac{\text{마모시험편의시편중량(g)} - \text{마모시험후의시편중량(g)}}{\text{마모시험전의시편중량(g)}} \times 100$$

표 4.
실시예 1의 시험결과

Time(Min)		30min	60min	90min	120min
Particle size[μm]	d ₁₀	1.942	1.070	0.845	0.745
	d ₅₀	8.415	3.287	2.504	2.162
	d ₉₀	17.458	7.240	5.025	4.642
Coatong Condition	i) Laromer P0 83F(BASF) ; amine modified polyether acrylate 90g ii) Matting agent 10g iii) Dispersed at 2000rpm/10min ; applied with 30 μm applicator iv) Line speed 5m/min ; Mercury lamp 120W ; sigle pass				
Gloss 60°	건조도막 후 Seed 발생	64	70	75	
Abration ratio[%]	건조도막 후 Seed 발생	0.34	0.35	0.35	

표 5.
실시예 2의 시험결과

Time(Min)		30min	60min	90min	120min
Particle size[μm]	d ₁₀	1.625	0.978	0.816	0.726
	d ₅₀	8.102	3.115	2.265	2.038
	d ₉₀	15.658	7.164	4.976	4.365
Coatong Condition	i) Laromer P0 83F(BASF) ; amine modified polyether acrylate 90g ii) Matting agent 10g iii) Dispersed at 2000rpm/10min ; applied with 30 μm applicator iv) Line speed 5m/min ; Mercury lamp 120W ; sigle pass				
Gloss 60°	건조도막 후 Seed 발생	56	59	61	
Abration ratio[%]	건조도막 후 Seed 발생	0.29	0.31	0.31	

표 6.
실시에 3의 시험결과

Time(Min)		30min	60min	90min	120min
Particle size[μm]	d ₁₀	1.542	0.958	0.792	0.716
	d ₅₀	7.984	3.069	2.175	2.011
	d ₉₀	15.215	7.115	4.768	4.288
Coatong Condition		i) Laromer PO 83F(BASF) ; amine modified polyether acrylate 90g ii) Matting agent 10g iii) Dispersed at 2000rpm/10min ; applied with 30 μm applicator iv) Line speed 5m/min ; Mercury lamp 120W ; sigle pass			
Gloss 60°		건조도막 후 Seed 발생	34	39	41
Abration ratio[%]		건조도막 후 Seed 발생	0.18	0.20	0.21

상기 실시예 및 시험예의 결과에서 알 수 있듯이, 본 발명에 의한 무광처리제는 입자크기에 있어서는 2.0 내지 6.0 μm 범위에서 비교적 안정된 값을 가지며, 광택 및 내마모성에 있어서도 폴리올레핀 왁스 용점 온도가 상승함에 따라 우수한 특성을 보이고 있으며, 특히 도 1의 결과에서 알 수 있듯이 자외선 경화형 도료 조성물에 일정범위의 중량으로 첨가되었을 때 소광특성이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

본 발명에 따른 자외선 경화형 도료에 적합한 무광처리제는, 소광성 및 내마모성이 우수하며, 점도가 낮은 자외선 경화형 도료 중에서도 우수한 침전안정성을 나타낸다. 본 발명에 따르면 저비용으로 기존 제품과 차별화된 무광처리제를 얻을 수 있다.

삭제

(57) 청구의 범위

청구항 1.

용융점(DSC) 100 내지 130 $^{\circ}\text{C}$, 결정화도(X-ray diffractometry) 80 내지 95%, 수평균 분자량(GPC) 3000 내지 8000인 합성 폴리올레핀 왁스 10~20중량%와; 크실렌, 톨루엔, 알코올류, 케톤류 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 유기용제 80~90중량%를 혼합하여 용융시킨 후 30 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 냉각시켜 얻은 슬러리를 습식비드밀 장치에 통과시켜 평균입자 직경 2.0 내지 6.0 μm 의 미세입자로 분산시킨 것임을 특징으로 하는 자외선 경화형 도료에 적합한 무광처리제.

청구항 2.

(a) 용융점 100 내지 130 $^{\circ}\text{C}$, 결정화도 80 내지 95%, 수평균 분자량(GPC) 3000 내지 8000인 합성 폴리올레핀 왁스 10~20중량%와; 크실렌, 톨루엔, 알코올류, 케톤류 중에서 선택된 유기용제 80~90중량%를 혼합·용융시켜 용융액을 얻는 단계,

(b) 상기 단계에서 얻은 용융액을 30℃이하의 온도로 빠르게 냉각시켜 슬러리를 얻는 단계,

(c) 상기 단계에서 얻은 슬러리를 비드직경 0.1~5.0mm의 습식비드밀 장치에 통과시켜 평균입자 직경 2.0 내지 6.0 μm 의 미세입자로 분산시키는 단계를 포함하는 자외선 경화형 도료에 적합한 무광처리제의 제조방법.

청구항 3.

제1항에 있어서,

상기 폴리올레핀 왁스는 용융점이 120 내지 130℃인 것을 특징으로 하는 자외선 경화형 도료에 적합한 무광처리제.

청구항 4.

삭제

청구항 5.

제2항에 있어서,

상기 폴리올레핀 왁스는 용융점이 120 내지 130℃인 것을 특징으로 하는 제조방법.

도면

도면1

