



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월19일
 (11) 등록번호 10-1759543
 (24) 등록일자 2017년07월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C09D 183/02 (2006.01) C09D 4/00 (2006.01)
 C09D 7/12 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C09D 183/02 (2013.01)
 C09D 4/00 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0150616
 (22) 출원일자 2015년10월29일
 심사청구일자 2015년10월29일
 (65) 공개번호 10-2017-0049816
 (43) 공개일자 2017년05월11일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100401114 B1
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
최대한
 대구광역시 달서구 월서로 31, 104동 1704호 (상인동, 상인동 신일해피트리아파트)
 (72) 발명자
최대한
 대구광역시 달서구 성서공단남로23길 26(월암동)
김철민
 대구광역시 북구 복현로 105, 102동102호(복현동, 태왕아너스북현)
 (74) 대리인
서상호

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 조준배

(54) 발명의 명칭 **방수 세라믹 수성도료의 제조방법 및 이에 제조된 방수 세라믹 수성도료**

(57) 요약

본 발명은 수성 도료를 제조하는 방법에 관한 것으로 그 과정의 특징으로서, (A) 2-HEMA(2-Hydroxyethyl Methacrylate) 15~25 중량%에 TMOS(Tetramethoxy silane) 12~18 중량%를 첨가한 다음, 촉매제 0.1~1.0 중량%를 첨가하여 반응시키는 단계; (B) 상기 반응물에 암모니아 0.1~1.0 중량%를 첨가하여 PH를 12~13으로 조정된 다음, 계면활성제 0.1~1.0 중량%를 첨가하여 수화시키는 단계; (C) 상기 수화물에 물 3.0~7.0 중량%와 콜로이드 실리카 13~17 중량%를 첨가한 상태에서 65~75℃로 160~200분간 반응시킨 다음, 보강제 8.0~12 중량%를 첨가하여 반응시키는 단계; 및 (D) 상기 반응물에 탄산칼슘 8.0~13 중량%와 티타늄 디옥사이드 10~15 중량%, 아연화 8.0~12 중량%를 첨가하여 분산한 다음, 기타 첨가제 10.3~18 중량%를 혼합하여 완성하는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

이에 따라 본 발명은, 다양한 색상배합이 용이함은 물론, 내한성과 내수성 및 방수성이 우수한 효과가 있다.

(52) CPC특허분류
C09D 7/12 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
KR101514938 B1
KR101561567 B1
JP2004067719 A
KR1020000072868 A

명세서

청구범위

청구항 1

수성 도료를 제조하는 방법에 있어서:

(A) 2-HEMA(2-Hydroxyethyl Methacrylate) 15~25 중량%에 TMOS(Tetramethoxy silane) 12~18 중량%를 첨가한 다음, 촉매제인 순도 35% 염산을 0.1~1.0 중량%를 첨가한 상태에서 175~185℃로 160~200분간 반응시키는 단계;

(B) 상기 반응물에 암모니아 0.1~1.0 중량%를 첨가하여 PH를 12~13으로 조정한 다음, 계면활성제 0.1~1.0 중량%를 첨가하여 수화시키는 단계;

(C) 상기 수화물에 물 3.0~7.0 중량%와 콜로이드 실리카 13~17 중량%를 첨가한 상태에서 65~75℃로 160~200분간 반응시킨 다음, 보강제인 멜라민을 8.0~12 중량%를 첨가한 상태에서 170~190℃로 110~130분간 반응시키는 단계; 및

(D) 상기 반응물에 탄산칼슘 8.0~13 중량%와 티타늄 디옥사이드 10~15 중량%, 아연화 8.0~12 중량%를 첨가하고 다이노-밀(dyno-mill)을 이용하여 입도 20μm로 분산한 다음, 안료 10~15 중량%, 방부제 0.1~1.0 중량%, 멸균제인 5000PPM Ag-SOL 0.1~1.0 중량%, 증점제인 메틸셀룰로오스(Methyl Cellulose) 0.1~1.0 중량%를 혼합한 상태에서 60~100분간 교반하여 완성하는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 방수 세라믹 수성도료의 제조방법.

청구항 2

제1항에 따른 방법에 의해 제조된 방수 세라믹 수성도료.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

발명의 설명

기술분야

본 발명은 수성도료에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 무기계 도료의 장점인 내구성과, 유기계 도료의 장점인 유연성을 동시에 겸비하는 방수 세라믹 수성도료의 제조방법 및 이에 제조된 방수 세라믹 수성도료에 관한 것이다.

배경기술

[0001]

[0002] 오늘날 산업이 발달하면서 각종 산업설비나 부품 또는 공구류 등이 고온, 마모, 부식 분위기 등의 가혹한 환경 조건에 노출되면서 그 성능과 수명이 단축되고 있다. 즉, 이러한 스크래치, 오염, 스킨마크 등으로부터 제품을 보호하기 위하여, 표면을 피복하거나 코팅하는 기술이 상용화되고 있다. 현재 피막용 도료로는 가공성, 및 유연성 등이 우수한 유성도료가 사용되고 있다. 하지만 유성도료는 대부분 내열성이 낮은 뿐만 아니라 부식과 침식에 취약하고 수분 흡수에 의한 도막의 열화가 일어나는 등 내구성이 낮은 단점이 있다.

[0003] 이러한 유성도료의 단점을 극복하기 위하여 무기계 수성도료의 개발이 심화되고 있다. 이러한 수성도료는 유성도료에 비해 수분 흡수에 대한 저항성이 우수하고, 내구성과 오염에 강한 장점이 있는 반면, 유연성이 낮아 일정시간이 지나면 도막에 크랙이 발생하면서 박리되는 현상이 발생하는 문제가 있다. 이를 개선하기 위한 일환으로 최근에는 최근 세라믹, 변성실리콘, 및 물유리 등과 같은 수성도료의 개발이 대두되고 있다. 여기서 수성도료를 제조하기 위해서는 기본을 수성 에멀전 형태의 수지를 사용하고 있으며, 조성물에서 기본수지는 입자의 형태로 물속에 존재하게 된다. 즉, 수성도료에 사용되는 주원료인 수지 에멀전은 에멀전 중합화 또는 현탁 중합화에 의하여 기본수지의 입자를 물에 직접 형성하는 직접 에멀전법이나, 용매 상에서 기본수지 입자를 형성한 후 수성 상으로 옮기는 간접 에멀전법에 의하여 제조된다.

[0004] 예컨대, 한국 등록특허공보 제10-1347725호 "하이브리드 변성 실리케이트 바인더 조성물 및 그의 제조방법"과 한국 등록특허공보 제10-1561567호 "차열 도료 조성물 및 이를 사용한 도막의 형성방법"을 제안하고 있다. 제안된 문헌들은 물을 매질로 사용하여 유기용매의 사용을 감소시킴으로써 환경오염을 방지할 수 있을 뿐만 아니라 외관이 우수하고 비용이 저렴한 장점이 있다. 그러나 방수성이 낮아서 도료를 도장했을 때 물이 스며들게 되는 문제가 발생하고, 특히 콘크리트 건물의 외벽에 경우에는 전반적인 내구성을 저하시켜 심각한 문제를 유발하는 폐단이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 제10-1347725호 "하이브리드 변성 실리케이트 바인더 조성물 및 그의 제조방법"

(특허문헌 0002) 한국 등록특허공보 제10-1561567호 "차열 도료 조성물 및 이를 사용한 도막의 형성방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에 따라 본 발명은 상기와 같은 종래의 문제점을 근본적으로 해결하기 위한 것으로서, 수성으로 유기용매의 사용을 현저하게 감소시켜 환경오염을 방지함은 물론, 방수성을 극대화시켜 전반적인 수명을 향상할 수 있는 방수 세라믹 수성도료의 제조방법 및 이에 제조된 방수 세라믹 수성도료를 제공하려는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 이러한 목적을 달성하기 위해 본 발명은 수성 도료를 제조하는 방법에 있어서: (A) 2-Hydroxyethyl Methacrylate 15~25 중량%에 Tetramethoxy silane 12~18 중량%를 첨가한 다음, 촉매제 0.1~1.0 중량%를 첨가하여 반응시키는 단계; (B) 상기 반응물에 암모니아 0.1~1.0 중량%를 첨가하여 PH를 12~13으로 조정된 다음, 계면활성제 0.1~1.0 중량%를 첨가하여 수화시키는 단계; (C) 상기 수화물에 물 3.0~7.0 중량%와 콜로이드 실리카 13~17 중량%를 첨가한 상태에서 65~75℃로 160~200분간 반응시킨 다음, 보강제 8.0~12 중량%를 첨가하여 반응시키는 단계; 및 (D) 상기 반응물에 탄산칼슘 8.0~13 중량%와 티타늄 디옥사이드 10~15 중량%, 아연화 8.0~12 중량%를 첨가하여 분산한 다음, 기타 첨가제 10.3~18 중량%를 혼합하여 완성하는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0008] 이때, 본 발명에 의한 상기 (A)단계는 촉매제인 순도 35% 염산을 첨가한 상태에서 175~185℃로 160~200분간 반응시키는 것을 특징으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명에 의한 상기 (C)단계의 보강제인 펠라민을 첨가한 상태에서 170~190℃로 110~130분간 반응시키는 것을 특징으로 한다.

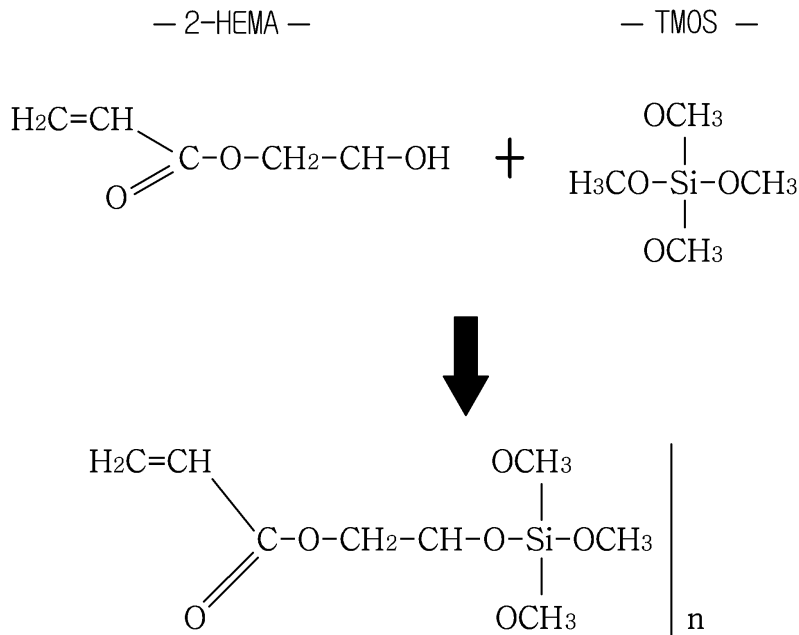
- [0010] 또한, 본 발명에 의한 상기 (D)단계는 다이노-밀(dyno-mill)을 이용하여 입도 20 μ m로 분산하는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 이때, 본 발명에 의한 상기 (D)단계는 기타 첨가제인 안료 10~15 중량%, 방부제 0.1~1.0 중량%, 멸균제 0.1~1.0 중량%, 증점제 0.1~1.0 중량%를 혼합한 상태에서 60~100분간 교반하는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 또한, 본 발명에 의한 상기 멸균제는 5000PPM Ag-SOL인 것을 특징으로 한다.
- [0013] 또한, 본 발명에 의한 상기 증점제는 메틸셀룰로오스(Methyl Cellulose)인 것을 특징으로 한다.
- [0014] 본 발명에 의해 제조된 방수 세라믹 수성도료를 특징으로 한다.
- [0015] 한편, 이에 앞서 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

발명의 효과

- [0016] 이상의 구성 및 작용에서 설명한 바와 같이, 본 발명은 수성 1액형이므로 작업이 용이하고, 붓이나 로라를 이용하여 도장이 가능함에 따라 비전문가도 취급할 수가 있다. 그리고 유기용제를 함유하지 않는 수성이므로 냄새가 없고, 환경과 인체에 무해한 안전성을 가진다. 특히, 연속적인 탄성도막을 형성하면서 완벽한 방수성능을 발휘하고 진동과 균열의 저항이 강한 효과를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명은 1액형 수성 도료에 관한 것으로, (A)단계 내지 (D)단계를 거쳐 방수 세라믹 수성도료를 제조하는 방법이다.
- [0018] 먼저, 본 발명에 따른 (A)단계는 2-HEMA(2-Hydroxyethyl Methacrylate) 15~25 중량%에 TMOS(Tetramethoxy silane) 12~18 중량%를 첨가한다. 그리고 촉매제인 순도 35% 염산을 0.1~1.0 중량%를 첨가한 상태에서 175~185 $^{\circ}$ C로 160~200분간 반응시킨다. 바람직하게는 환류냉각기와 교반기가 설치된 플라스크에 2-HEMA 15~25 중량%를 투입한 후에 300rpm으로 교반하면서 TMOS를 12~18 중량%를 첨가한다. 여기에 순도 35% 염산을 0.1~1.0 중량%를 적하한 다음, 180 $^{\circ}$ C로 3시간 반응시킨다.
- [0019] 즉, 아래의 반응식과 같이 2-HEMA와 TMOS가 염산촉매 하에서 가수분해반응으로 C-Si-O결합된 올리고머를 형성된다.



[0020]

[0021]

이러한 반응에서 사용된 2-HEMA 외에 2-HEA(2-Hydroxyethyl Acrylate) 또는 아크릴 폴리올 중 어느 하나를 사용하거나 이들을 혼합하여 사용할 수도 있다. 그리고 TMOS 외에 3-브로모프로필 디-n-프로폭시 사이클로 헥실 실란, 3-클로로프로필 디사이클로헥스옥시 사이클로헥실실란, 3-브로모프로필 디에톡시 사이클로 헥틸 실란, 3-클로로프로필 에톡시페닐옥시에틸 실란, 3-디브로모프로필 벤질옥시에톡시에틸 실란, 4-클로로-n-부틸트리메톡시실란, 4-브로모부틸 트리메톡시실란, 3-클로로-2-메틸프로필 트리메톡시실란, 3-클로로-3-메틸 프로필 사이클로옥틸 디프로폭시실란, 3-클로로-2-에틸-프로필 디에톡시메틸 실란, 3-브로모-3-에틸-프로필디메톡시메틸실란, 3-클로로-2-메틸프로필 디메톡시 페닐실란, 5-클로로-n-펜틸 트리에톡시실란, 4-브로모-1-메틸-부틸사이클로-옥트옥시 디메톡시실란, 4-브로모-2-메틸-부틸 트리에톡시실란, 2-클로로-2-메틸-에틸 트리펜톡시실란, 2-디클로로-2-메틸-에틸 트리부틸옥시 실란, 3-브로모프로필 트리펜옥시 실란, 3-클로로프로필 트리벤질옥시실란, 3-디브로모프로필 트리아이클로 펜톡시 실란, 3-브로모프로필 트리-n-펜톡시실란, 디브로모메틸 트리에톡시실란, 디클로로메틸 트리에톡시 실란, 2-디클로로에틸 트리에톡시 실란, 2-디브로모에틸 트리-n-프로폭시실란, 3-디클로로프로필 트리에톡시 실란, 2-디클로로-i-프로필 트리에톡시 실란 중에서 단일물 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 염산 외에 황산(H₂SO₄), 질산(HNO₃), 아세트산(CH₃COOH), 및 붕산(H₃BO₃) 중에서 단일물 또는 2종 이상의 혼합물을 사용하여도 무방하다.

[0022]

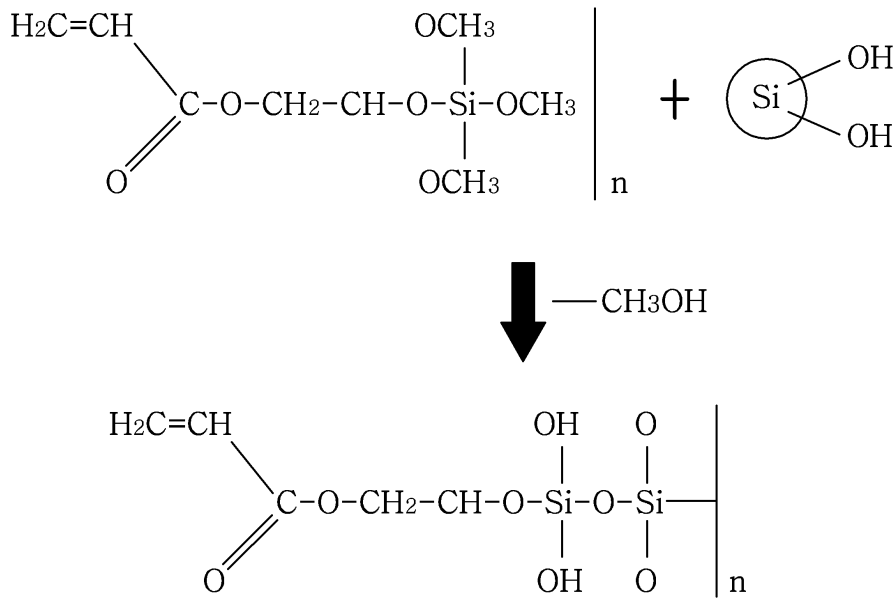
이어서 본 발명에 따른 (B)단계는 (A)단계의 반응물에 암모니아 0.1~1.0 중량%를 첨가하여 PH를 12~13으로 조정한다. 그리고 계면활성제 0.1~1.0 중량%를 첨가하여 수화시킨다. 바람직하게는 반응물 온도를 25℃로 냉각 후 암모니아 0.1~1.0 중량%를 적하하면서 PH를 12~13으로 조정한 다음, 교반하면서 계면활성제 0.1~1.0 중량%를 적하시켜 반응물을 수화시킨다.

[0023]

이어서 본 발명에 따른 (C)단계는 (B)단계의 수화물에 물 3.0~7.0 중량%와 콜로이드 실리카 13~17 중량%를 첨가한 상태에서 65~75℃로 160~200분간 반응시킨다. 그리고 보강제인 멜라민을 첨가한 상태에서 170~190℃로 110~130분간 반응시킨다. 바람직하게는 수화물에 물 3.0~7.0 중량%를 투입하고 콜로이드 실리카 13~17 중량%를 첨가한 후에 70℃로 3시간 반응 후 멜라민 8.0~12 중량%를 첨가한 상태에서 180℃로 승온하여 2시간 반응시킨 다음, 상온으로 냉각한다.

[0024]

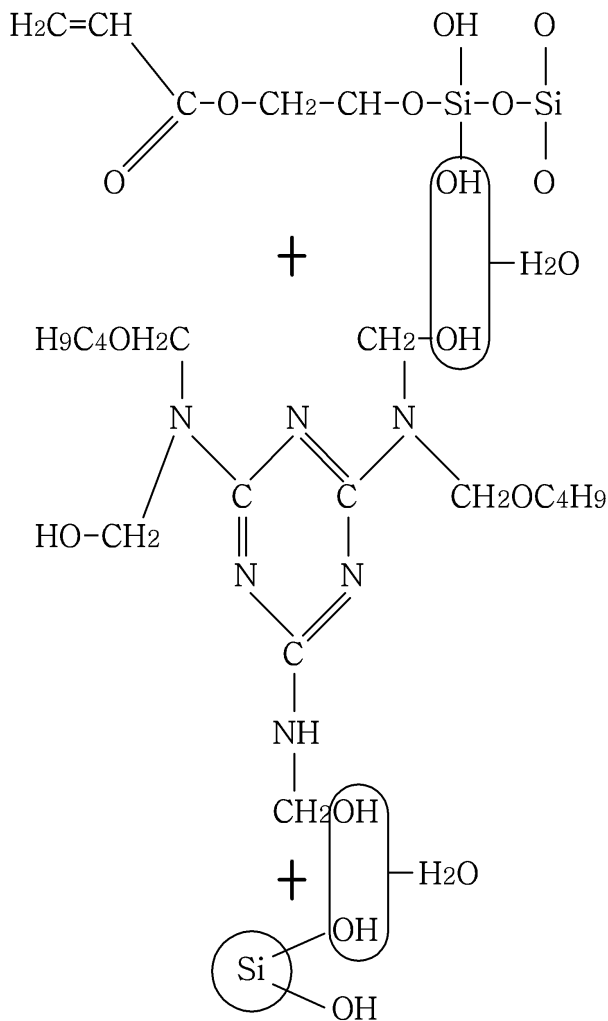
즉, 아래의 반응식과 같이 올리고머가 콜로이드 실리카와 가수분해반응을 하여 O-Si-O 의 실록산 결합 및 실라놀(Si-OH)그룹을 형성한다.



[0025]

[0026]

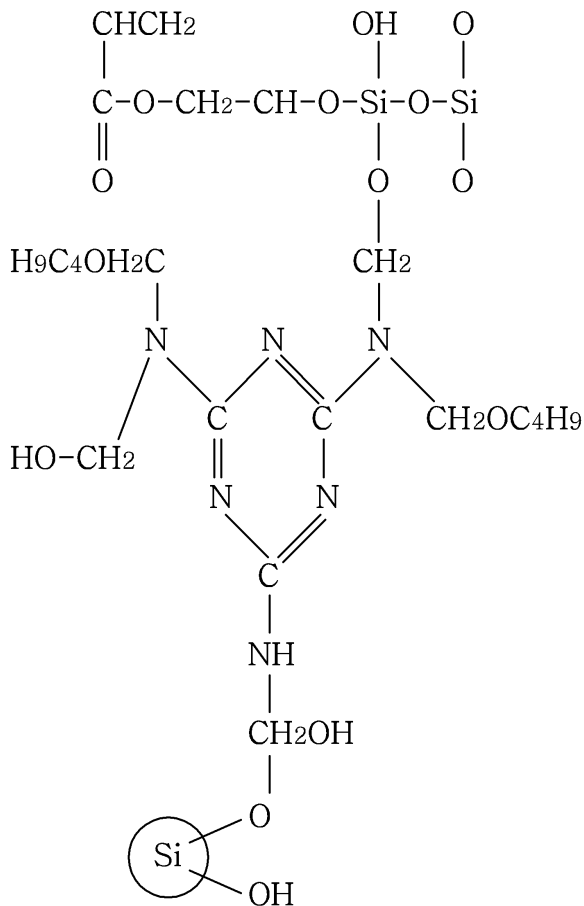
이어서 아래의 반응식과 같이 실록산 결합 및 실라놀(Si-OH)그룹이 멜라민에 의한 육각형구조를 형성한다.



[0027]

[0028]

반응이 완료된 바인더는 아래의 반응식과 같이 실록산 결합 및 실라놀(Si-OH)그룹이 공기 중의 습기와 가수분해 반응을 하여 방수성을 유도하고, 멜라민에 의해 육각형구조에 기인한 도막을 치밀하게 유도한다.



[0029]

[0030]

마지막으로 본 발명에 따른 (D)단계는 (C)단계의 반응물에 탄산칼슘 8.0~13 중량%와 티타늄 디옥사이드 10~15 중량%, 아연화 8.0~12 중량%를 첨가하여 분산한다. 그리고 기타 첨가제 10.3~18 중량%를 혼합하여 수성도료를 완성한다. 바람직하게는 반응물에 탄산칼슘 8.0~13 중량%와 티타늄 디옥사이드 10~15 중량%, 아연화 8.0~12 중량%를 순서대로 첨가한 다음, 다이노-밀(dyno-mill)을 이용하여 입도 $20\mu\text{m}$ 로 분산한다. 그리고 기타 첨가제인 안료 10~15 중량%, 방부제 0.1~1.0 중량%, 멸균제 0.1~1.0 중량%, 증점제 0.1~1.0 중량%를 혼합한 상태에서 60~100분간 교반하여 각 성분을 균일하게 혼합하여 완성한다.

[0031]

이때, 탄산칼슘은 도료의 크랙을 방지하는 역할을 수행하는데, 첨가량이 8.0 중량% 이하이면, 도막에 크랙이 발생되며 13 중량% 이상이면, 도막의 건조가 느려질 수가 있다. 그리고 아연화는 도료의 탄성력을 부여하는 역할을 수행하는데, 첨가량이 8.0 중량% 이하이면, 도막의 탄력성이 저하되며 12 중량% 이상이면, 도막에 쇼킹현상이 발생된다.

[0032]

또한, 기타 첨가제 중 안료는 도료의 색을 부여하는 역할을 수행하는 것으로, 은페력이 우수한 이산화티타늄(TiO_2)을 사용하는 것이 좋다. 이밖에 산화철황, 산화철적, 산화철흑, 코발트블루, 카본블랙 등의 단일물 또는 3종 이상의 혼합물을 사용하여도 무방하다. 이러한 안료의 첨가량이 10 중량% 이하면, 은페력이 낮아지고 15 중량% 이상이면, 도막에 쇼킹현상이 발생된다. 그리고 방부제는 제품의 보존성을 높여주는 역할을 수행하는 것으로, 0.1~1.0 중량%를 첨가하는 것이 좋은데 바람직하게는 0.5 중량%를 첨가하는 것이 좋다.

[0033]

멸균제는 도료 및 도막에 곰팡이 등의 균이 번식하는 것을 방지하는 역할을 수행하는 것으로, 5000PPM Ag-SOL을 사용하는 것이 좋다. 이러한 멸균제는 0.1~1.0 중량%를 첨가하는 것이 좋은데, 바람직하게는 0.5 중량%를 첨가하는 것이 좋다. 증점제는 도료의 점도를 조절하는 역할을 수행하는 것으로, 메틸셀룰로오스(Methyl Cellulose)를 사용하는 것이 좋다. 이러한 증점제는 0.1~1.0 중량%를 첨가하는 것이 좋은데, 바람직하게는 0.5 중량%를 첨가하는 것이 좋다.

[0034]

이하, 구체적인 실시예를 살펴보고 본 발명의 수성도료 가진 실질적인 효과가 유효함을 알아보고자 한다.

[0035]

<<실험방법>>

[0036] 본 발명의 제조방법을 토대로 수성도료를 제조하고, 제조된 수성도료의 물성을 측정해 보았다.

[0037] <시료제작>

[0038] 먼저, 환류냉각기와 교반기가 설치된 4구 플라스크에 2-HEMA 200g을 투입 후 300rpm의 속도로 교반하면서 TMOS 150g을 첨가한 다음, 순도 35% 염산 5g을 적하한 후에 180℃로 3시간 반응시켰다. 그리고 반응물을 25℃로 냉각 후에 암모니아 5g을 적하하면서 PH를 12~13으로 조정한 다음, 계면활성제 1g을 교반하면서 적하하여 수화시켰다. 이어서 수화물에 물 50g과 콜로이드 실리카 150g을 첨가한 상태에서 70℃로 3시간 반응시킨 다음, 멜라민 100g을 첨가한 상태에서 180℃로 승온하여 2시간 반응시켜 바인더를 제조하였다.

[0039] 마지막으로 상온으로 냉각한 바인더 661g을 교반하면서 티타늄 디옥사이드 120g과 탄산칼슘 104g, 아연화 100g을 첨가하여 다이노-밀로 입도 20 μ m로 분산한 다음, 방부제 5g, 멸균제 5g을 첨가한 뒤에 증점제 5g을 첨가시켜 100-110KU 점도로 조정한 수성도료를 제조하였다.

[0040] <실험결과>

표 1

[0041]

시험항목	단 위	결과치	시험조건
주도	KU	106	KS M 6010:2014
비휘발분	%	54	KS M 6010:2014
안료분	%	41	KS M 6010:2014
고화건조시간	min	15	KS M 6010:2014
확산반사율	%	88	KS M 6010:2014
은폐율	%	94	KS M 6010:2014
내세척성	-	1,000회 이상	KS M 6010:2014
냉동안정성	-	이상없음	KS M 6010:2014
적신도막은폐율	%	1	KS M 6010:2014
용기내에서의상태	-	이상없음	KS M 6010:2014
내알칼리성	-	이상없음	KS M 6010:2014
촉진내후성(200h)	-	이상없음	KS M 6010:2014
내흡수성능	-	0.22	KS F 4930:2012
내투수성	-	0.07	KS F 4930:2012
냄새와 맛	-	이상없음	KS F 4930:2012
색도	도	1이하	KS F 4930:2012
중금속(Pb)	mg/L	검출안됨	KS F 4930:2012

[0042] 이과 같이, 본 발명의 수성도료는 기존의 수성도료에 비해 흡수성 및 투수성 및 중금속 용출 등에서 매우 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0043] 본 발명은 기재된 실시예에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 다양하게 수정 및 변형할 수 있음은 이 기술의 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명하다. 따라서 그러한 변형예 또는 수정예들은 본 발명의 특허청구범위에 속한다 해야 할 것이다.