



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년07월10일
(11) 등록번호 10-0845403
(24) 등록일자 2008년07월03일

(51) Int. Cl.

C09D 133/08 (2006.01) C09D 133/06 (2006.01)

C09D 1/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0036952

(22) 출원일자 2007년04월16일

심사청구일자 2007년04월16일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020010043264 A*

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

유창국

대구광역시 수성구 범물2동 동서청아타운205동503호

(72) 발명자

유창국

대구광역시 수성구 범물2동 동서청아타운205동503호

(74) 대리인

안경주

전체 청구항 수 : 총 15 항

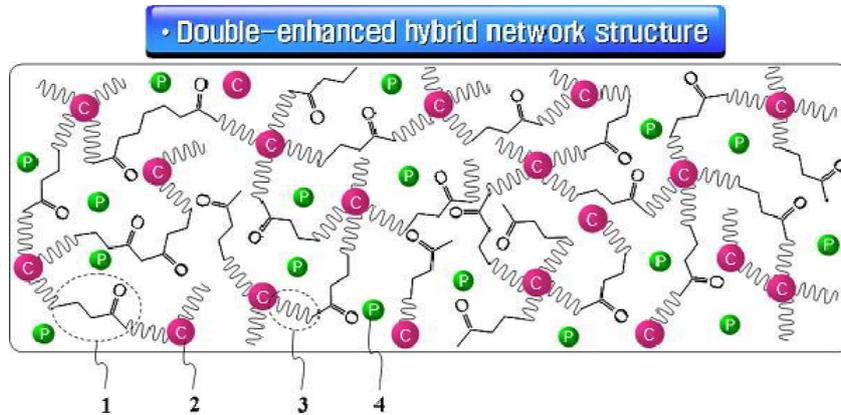
심사관 : 김광철

(54) 유/무기 하이브리드 코팅제 및 그 제조방법과 열경화방법

(57) 요약

본 발명은 유/무기 하이브리드 코팅제 및 그 제조방법과 열경화 방법에 관한 것으로, 아크릴 고분자 수지와, 상기한 아크릴 고분자 수지의 중량에 대하여 5~35중량% 첨가된 무기 세라믹, 상기의 유기 아크릴 고분자 수지 및 무기 세라믹을 서로 연결시키고 있는 계면활성제 또는 결합제와, 총 중량에 대하여 0.1~5중량% 첨가되는 세라믹 결합제입자를 포함하는 도료와 그 제조방법 및 상기한 도료에 중합개시제와 레벨링제를 혼합하여 중합하는 열경화방법을 제공하여, 우수한 내마모성 코팅 특성을 얻을 수 있도록 하고 공기 중 열중합이 가능하며 환경오염을 유발하지 않도록 한다.

대표도 - 도1



(56) 선행기술조사문헌

KR1020040111022 A*

KR1020050090082 A*

KR1020060073076 A

KR1020030079112 A

KR1020040104155 A

JP2000204292 A

JP2005350515 A

US5998525 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

특허청구의 범위

청구항 1

아크릴 고분자 수지와,

상기한 아크릴 고분자 수지에 대하여 1~30중량%의 메탄올, 에탄올, 부탄올, 이소부탄올, 프로판올, 이소프로판올 중에서 1종 이상 선택되어 구성된 아크릴 고분자 수지용 알코올 용매,

상기한 아크릴 고분자 수지의 중량에 대하여 5~35중량% 첨가된 테트라메틸 오소실리케이트(tetramethyl orthosilicate), 테트라에틸 오소실리케이트(tetraethyl orthosilicate), 테트라프로필 오소실리케이트(tetrapropyl orthosilicate), 테트라키스(2-하이드록시에틸) 오소실리케이트(tetrakis (2-hydroxyethyl) orthosilicate), 리튬 오소실리케이트(lithium orthosilicate), 세슘 알루미늄 오소실리케이트(cecium aluminum orthosilicate), 테트라부틸 오소실리케이트(tetrabutyl orthosilicate), 알루미늄 섉크-부톡사이드(aluminum sec-butoxide), 알루미늄 트리부톡사이드(aluminum tributoxide), 알루미늄 에톡사이드(aluminum ethoxide), 디에틸 알루미늄 에톡사이드(diethyl aluminum ethoxide), 알루미늄 이소프로폭사이드(aluminum isopropoxide), 알루미늄 3차-부톡사이드(aluminum tert-butoxide), 알루미늄 니트레이트 안하이드라이드(aluminum nitrate anhydride), 알루미늄 니트레이트 노나하이드레이트(aluminum nitrate nonahydrate), 알루미늄 나이트레이트 에네아하이드레이트 (aluminum nitrate eneahydrate), 알루미늄 페녹사이드(aluminum phenoxide), 지르코늄 아세틸아세토네이트(zirconium acetylacetonate), 지르코늄 비스(디에틸 시트라토) 디프로폭사이드(zirconium bis(diethyl citrato) dipropoxide), 지르코늄 3차-부톡사이드(zirconium tert-butoxide), 지르코늄 에톡사이드(zirconium ethoxide), 지르코늄 이소프로폭사이드(zirconium isopropoxide), 지르코늄 트리플루오로아세틸 아세토네이트(zirconium trifluoroacetyl acetonate), 지르코늄 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트)(zirconium tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)), 지르코늄 디이소프로폭사이드 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트)(zirconium diisopropoxide bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)), 지르코늄 클로라이드(zirconium chloride), 티타늄 비스(에틸 아세토아세테이트) 디이소프로폭사이드(titanium bis(ethyl acetoacetato) diisopropoxide), 티타늄 부톡사이드(titanium butoxide), 티타늄 3차-부톡사이드(titanium tert-butoxide), 티타늄 클로라이드(titanium chloride), 티타늄 디이소프로폭사이드 비스(아세틸아세토네이트)(titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)), 티타늄 디이소프로폭사이드 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트)(titanium diisopropoxide bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)), 티타늄 에톡사이드(titanium ethoxide), 티타늄 2-에틸-1,3-헥산디올레이트 (titanium 2-ethyl-1,3-hexanediolate), 티타늄 2-에틸헥실옥사이드(titanium 2-ethylhexyloxide), 티타늄 이소프로폭사이드(titanium isopropoxide), 티타늄 메톡사이드(titanium methoxide), 티타늄 나이트레이트(titanium nitrate), 티타늄 옥사이드 아세틸아세토네이트(titanium oxide acetylacetonate), 티타늄 프로폭사이드(titanium propoxide), 티타늄(트리에탄올아미네이트) 이소프로폭사이드(titanium (triethanolaminate) isopropoxide)중에서 하나 이상 선택된 졸겔 무기 세라믹 전구체,

상기한 졸겔 무기 세라믹 전구체에 4~10배의 물 수에 해당하는 졸겔 무기 세라믹 전구체 가수분해용 증류수,

상기한 고분자수지와, 알코올 용매, 졸겔 무기 세라믹 전구체, 증류수의 총중량에 대하여 양이온성, 음이온성, 또는 비이온성 계면활성제 0.5~5중량% 혹은 실란계, 실라제인계, 실록산계 중에서 1종 이상 선택되고 0.5~20중량% 첨가되는 결합제,

구성 성분의 총중량에 대하여 0.1~5중량% 첨가되는 세라믹 나노 입자로 구성되는 것을 특징으로 하는 유/무기 하이브리드 코팅제.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기한 아크릴 고분자 수지는, 에폭시 수지(epoxy resin), 에폭시 메타디아크릴레이트(epoxy methadiacrylate), 폴리(비스페놀에이-공중합-에피클로로하이드린) 에폭시 수지 (poly(bisphenol A-co-epichlorohydrin) based on epoxy resin), 비스페놀에이 주재 에폭시 수지의 디글리시딜 에테르 (diglycidyl ether of bisphenol A-based epoxy resins), 에폭시아크릴레이트 올리고머(epoxyacrylate oligomer), 페놀-우레탄 수지(phenol-urethane resin), 우레탄 수지(urethane resin), 폴리우레탄 수지(polyurethane resin), 디우레탄 디메타크릴레이트(diurethane dimethacrylate), 알릴기 지방족 우레탄 디아크릴레이트(allyl aliphatic

urethane diacrylate), 우레탄 아크릴레이트(urethane acrylate), 지방족 우레탄 메타크릴레이트(aliphatic urethane methacrylate), 지방족 우레탄 디아크릴레이트(aliphatic urethane diacrylate), 폴리우레탄 디올(polyurethane diol), 폴리메틸 실록산(polydimethyl siloxane), 실리콘 아크릴레이트(silicone acrylate), 실리콘 디아크릴레이트(silicone diacrylate), 실리콘 헥사아크릴레이트(silicone hexaacrylate), 폴리에스테르계 수지로서 폴리에스테르 스티렌 수지(polyester styrene resin), 폴리에스테르 아크릴레이트(polyester acrylate), 폴리에스테르 트리아크릴레이트(polyester triacrylate), 폴리에스테르 테트라아크릴레이트(polyester tetraacrylate), 폴리에스테르 헥사아크릴레이트(polyester hexaacrylate), 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트(polyester urethane acrylate), 폴리에테르 아크릴레이트(polyether acrylate), 폴리에테르 테트라아크릴레이트(polyether tetraacrylate), 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트(polyether urethane acrylate)가 있고, 폴리에틸렌 수지(polyethylene resin), 폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트(polyethylene glycol acrylate), 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(polyethylene glycol diacrylate), 폴리에틸렌 글리콜 메틸 에테르 아크릴레이트(polyethylene glycol methyl ether acrylate), 폴리에틸렌-공중합-메타크릴레이트(polyethylene-co-methacrylate), 폴리에틸렌-공중합-에틸 아크릴레이트(polyethylene-co-ethyl acrylate), 폴리에틸렌-공중합-메틸 아크릴레이트(polyethylene-co-methyl acrylate), 멜라민 수지(melamine resin), 트리클로로멜라민(trichloromelamine), 폴리멜라민-공중합-포름알데히드 (polymelamine-co-formaldehyde), 헥사키스메톡시메틸 멜라민(hexakis(methoxymethyl) melamine), 부틸레이티드 멜라민(butylated melamine), 이소부틸레이티드 멜라민(isobutylated melamine), 이소부틸레이티드 우레아 멜라민(isobutylated urea melamine), 트리나프틸메틸 멜라민(trinaphthylmethyl melamine) 중에서 1종 이상 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 유/무기 하이브리드 코팅제.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기한 구성에서 아크릴계 모노머가 아크릴 고분자 수지에 대하여 5-30중량% 더 첨가되는 것을 특징으로 하는 유/무기 하이브리드 코팅제.

청구항 4

제 3항에 있어서, 상기한 아크릴계 모노머는 메틸 아크릴레이트(methyl acrylate), 에틸 아크릴레이트(ethyl acrylate), 부틸 아크릴레이트(butyl acrylate), 이소부틸 아크릴레이트(isobutyl acrylate), 하이드록시에틸 아크릴레이트(hydroxyethyl acrylate), 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate), 에틸 메타크릴레이트(ethyl methacrylate), 부틸 메타크릴레이트(butyl methacrylate), 이소부틸 메타크릴레이트(isobutyl methacrylate), 알릴 메타크릴레이트(allyl methacrylate), 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate), 하이드록시에틸 메타크릴레이트(hydroxyethyl methacrylate), 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate), 헥산디올 디아크릴레이트(hexandiol diacrylate), 헥산디올 디메타크릴레이트(hexandiol dimethacrylate), 트리메틸로프로판 트리메타크릴레이트(trimethylpropane trimethacrylate), 에틸렌-3-에톡시 아크릴레이트(ethyl-3-ethoxy acrylate), 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(triethylene glycol dimethacrylate), 하이드록시프로필 아크릴레이트(hydroxypropyl acrylate), 하이드록시프로필 메타크릴레이트(hydroxypropyl methacrylate), 하이드록시부틸 아크릴레이트(hydroxybutyl acrylate), 에톡시에틸 아크릴레이트(ethoxyethyl acrylate), 에톡시에틸 메타크릴레이트(ethoxyethyl methacrylate), 에틸헥실 아크릴레이트(ethylhexyl acrylate), 에틸헥실 메타크릴레이트(ethylhexyl methacrylate), 라우릴 아크릴레이트(lauryl acrylate), 라우릴 메타크릴레이트(lauryl methacrylate), 에틸렌 디아크릴레이트(ethylene diacrylate), 에틸-3-에톡시 아크릴레이트(ethyl-3-amino-3-ethoxy acrylate), 3차부틸 아크릴레이트(tert-butyl acrylate), 트리메틸시릴 메타크릴레이트(trimethylsilyl methacrylate), 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(tripropylene glycol diacrylate), 헥사플루오로이소프로필 아크릴레이트(hexafluoroisopropyl acrylate), 헥사플루오로이소프로필 메타크릴레이트(hexafluoroisopropyl methacrylate), 페닐 메타크릴레이트(phenyl methacrylate), 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(tetraethylene glycol diacrylate), 폴리에틸렌 글리콜 페닐 에테르 아크릴레이트(polyethylene glycol phenyl ether acrylate), 2-하이드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트(2-hydroxy-3-phenoxypropyl acrylate), 에틸렌 글리콜 디시클로펜테닐 에테르 아크릴레이트(ethylene glycol dicyclopentenyl ether acrylate), 에틸렌 글리콜 디시클로펜테닐 에테르 메타크릴레이트(ethylene glycol dicyclopentenyl ether methacrylate), 소듐 아크릴레이트(sodium acrylate), 소듐 메타크릴레이트(sodium methacrylate), 트리데실 메타크릴레이트(tridecyl methacrylate), 헥실 아크릴레이트(hexyl acrylate), 헥실 메타크릴레이트(hexyl methacrylate), 이소데실 아크릴레이트(isodecyl acrylate), 이소데실 메타크릴레이트(isodecyl methacrylate), 시클로헥실 메타크릴레이트(cyclohexyl methacrylate), 벤질

메타크릴레이트(benzyl methacrylate), 벤질 2-에틸 아크릴레이트(benzyl 2-ethyl acrylate), 에틸 2-N-프로필 아크릴레이트(ethyl 2-N-propyl acrylate, benzyl 2-N-propyl acrylate), 징크 아크릴레이트(zinc acrylate), 부탄디올 디아크릴레이트(butanediol diacrylate), 부탄디올 디메타크릴레이트(butanediol dimethacrylate), 비닐 아크릴레이트(vinyl acrylate), 비닐 메타크릴레이트(vinyl methacrylate)중에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 유/무기 하이브리드 코팅제.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1항에 있어서, 계면활성제는 폴리옥시에틸렌 노닐 페닐 에테르(polyoxyethylene nonyl phenyl ether), 폴리 옥시에틸렌 옥틸 페닐 에테르(polyoxyethylene octyl phenyl ether), 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 (polyoxyethylene lauryl ether), 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르(polyoxyethylene cetyl ether), 폴리옥시오틸렌 스테아릴 에테르(polyoxyethylene stearyl ether), 폴리옥시에틸렌 올레익 에테르(polyoxyethylene oleic ether), 폴리옥시에틸렌 브랜치드 데실 에테르(polyoxyethylene branched decyl ether), 폴리옥시에틸렌 트리 데실 에테르(polyoxyethylene tridecyl ether), 폴리옥시에틸렌 라우릴 아민(polyoxyethylene lauryl amine), 폴리옥시에틸렌 스테아릴 아민(polyoxyethylene stearyl amine), 폴리옥시에틸렌 올레익 아민(polyoxyethylene oleic amine), 폴리옥시에틸렌 텔로 아민(polyoxyethylene tallow amine)중에서 하나 이상 선택되는 것을 특징 으로 하는 유/무기 하이브리드 코팅제.

청구항 7

제 1항에 있어서, 결합제는 디실란(disilane), 디클로로디메틸실란(dichlorodimethylsilane), 디메틸디클로로실란(dimethyldichlorosilane), 1,1,1-트리메틸-2,2,2-트리페닐디실란(1,1,1-trimethyl-2,2,2-triphenyldisilane), 디에톡시디메틸실란(diethoxydimethylsilane), 헥사메틸시클로트리실란(hexamethylcyclotrisilane), 하이드록시시클로헥사실란(hydroxycyclohexasilane), 에틸디실란(ethylsilane), 디바이틸디클로로실란(dibutyldichlorosilane), 아세톡시트리메틸실란(acetoxyltrimethylsilane), 2,4,6,8-테트라옥사-5-카바노나실란(2,4,6,8-tetraoxa-5-carbanonasilane), 옥타페닐록사시클로펜타실란(octaphenylloxacyclopentasilane), 2,2-디클로로-1-트리메틸실록시트리실란(2,2-dichloro-1-trimethylsiloxytrisilane), 2-브로모-1-클로로-1,1-디메틸-2-페닐-3-프로필트리실란(2-bromo-1-chloro-1,1-dimethyl-2-phenyl-3-propyltrisilane), 아세틸트리메틸실란(acetyltrimethylsilane), 디클로로에틸실란(dichloroethylsilane), 알릴옥시트리메틸실란(allyloxytrimethylsilane), 알릴트리에톡시실란(allyltriethoxysilane), γ -아미노프로필메틸디메톡시실란(γ -aminopropylmethyldimethoxysilane), 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxysilane), 3-아미노프로필디에톡시메틸실란(3-aminopropyl diethoxymethylsilane), 3-아미노프로필트리메톡시실란(3-aminopropyltrimethoxysilane), N-아미노에틸-3-아미노프로필-트리메톡시실란(N-aminoethyl-3-aminopropyl-trimethoxysilane), N-아미노에틸-3-아미노프로필-디메톡시메틸실란(N-aminoethyl-3-aminopropyl-dimethoxymethylsilane), 페닐트리메톡시실란(phenyltrimethoxysilane), 페닐트리에톡시실란(phenyltriethoxysilane), 메타크릴옥시실란(methacryloxysilane), 3-메타크릴옥시트리메톡시실란(3-methacryloxytrimethoxysilane), 3-메타크릴옥시트리에톡시실란(3-methacryloxytriethoxysilane), 3-메타크릴옥시프로필트리메틸실란(3-methacryloxypropyltrimethylsilane), γ -메타크릴옥시프로필트리에틸실란(γ -methacryloxypropyltriethylsilane), 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(γ -3-methacryloxypropyltrimethoxysilane), 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란(3-methacryloxypropyltriethoxysilane), 3-클로로프로필트리메톡시실란(3-chloropropyltrimethoxysilane), 메틸트리메톡시실란(methyltrimethoxysilane), 메틸트리에톡시실란(methyltriethoxysilane), 3-메르캅토프로필트리메톡시실란(3-mercaptopropyltrimethoxysilane), 3-메르캅토프로필트리에톡시실란(3-mercaptopropyltriethoxysilane), 메틸실란(methylsilane), 에틸실란(ethylsilane), 부틸실란(butylsilane), 트리메틸실란(trimethylsilane), 트리에틸실란(triethylsilane), 트리부틸실란(tributylsilane), 트리프로필실란(tripropylsilane), 부틸트리클로로실란(butyltrichlorosilane), 트라이소프로필실란(triisopropylsilane), 디메틸페닐실란(dimethylphenylsilane), 트리메톡시실란(trimethoxysilane), 테트라메톡시실란(tetramethoxysilane), 트리에톡시실란(triethoxysilane), 메틸트리메톡시실란(methyltrimethoxysilane), 메틸

디에톡시실란(metyldiethoxysilane), 메틸트리에톡시실란(methyltriethoxysilane), 메톡시트리메틸실란(methoxytrimethylsilane), 에틸트리메톡시실란(ethyltrimethoxysilane), 에틸트리에톡시실란(ethyltriethoxysilane), 에톡시트리메틸실란(ethoxytrimethylsilane), 디메틸이소프로필실란(dimethylisopropylsilane), 트리메톡시프로필실란(trimethoxypropylsilane), 트리에톡시프로필실란(triethoxypropylsilane), 트리에톡시-3-우레이도프로필실란(triethoxy-3-ureidopropylsilane), 트리메톡시-3-메타크릴옥시프로필실란(trimethoxy-3-methacryloxypropylsilane), 3-디에틸아미노프로필트리메톡시실란(3-diethylaminopropyltrimethoxysilane), 이소부틸트리메톡시실란(isobutyltrimethoxysilane), 3-글리시딜옥시프로필트리메틸실란(3-glycidylxypropyltrimethylsilane), 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란(3-glycidylxypropyltrimethoxysilane), γ -글리시옥시프로필트리메톡시실란(γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane), 비닐트리에톡시실란(vinyltriethoxysilane), 3-이소시아네이토프로필트리에톡시실란(3-isocyanatopropyltriethoxysilane), 트리실라제인(trisilazane), 1-아미노디실라제인(1-aminodisilazane), 헥사메틸디실라제인(hexamethyldisilazane), 아미노실라제인(aminosilazane), 디실록산(disiloxane), 헥사실록산(hexasiloxane), 1,1,1-트리메틸디실록산(1,1,1-trimethyldisiloxane), 시클로트리실록산(cyclotrisiloxane), 헥사메틸시클로트리실록산(hexamethylcyclotrisiloxane), 2-메톡시시클로트리실록산(2-methoxycyclotrisiloxane), 헥사클로로디실록산(hexachlorodisiloxane), 디페닐실록산디올(diphenylsiloxanediol)중에서 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 유/무기 하이브리드 코팅제.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기한 코팅제에 에탄올을 무기 세라믹에 2-10배 몰 수로 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 유/무기 하이브리드 코팅제.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기한 코팅제에 총중량에 대하여 중합개시제를 0.1~5중량% 첨가하고, 레벨링제를 0.1~2중량% 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 유/무기 하이브리드 코팅제.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기한 세라믹 나노 입자는 10-50nm의 입도를 갖고 실리카, 알루미늄, 지르코니아, 이산화티탄, 산화갈륨, 탄화규소에서 1종 이상 선택되어 사용되는 것을 특징으로 하는 유/무기 하이브리드 코팅제.

청구항 11

제 1항, 2항, 3항, 4항, 6항, 7항, 8항, 9항, 10항의 어느 하나의 항에 있어서, 상기한 코팅제는 외장코팅제, 섬유접착제, 콘솔박스 섬유 코팅용 결합제로 사용되는 것을 특징으로 하는 유/무기 하이브리드 코팅제.

청구항 12

아크릴 고분자 수지와, 상기한 아크릴 고분자 수지에 대하여 1~30중량%의 메탄올, 에탄올, 부탄올, 이소부탄올, 프로판올, 이소프로판올 중에서 1종 이상 선택된 알코올계 용매를 교반하는 고분자용액 제조 단계;

무기 세라믹을 상기한 아크릴 고분자 수지의 중량에 대하여 5~35중량% 첨가하고, 상기한 무기 세라믹에 4~10배의 몰 수에 해당하는 증류수를 첨가하여 교반하는 세라믹 가수분해 단계;

상기한 고분자용액과 세라믹 가수분해 용액의 총중량에 대하여 양이온성, 음이온성, 또는 비이온성 계면활성제 0.5~5중량% 혹은 실란계, 실라제인계, 실록산계 중에서 1종 이상 선택되고 고분자용액과 세라믹 가수분해 용액의 총중량에 대하여 0.5~20중량% 첨가되는 결합제를 하나 혹은 모두 첨가하여 하이브리드 용액을 제조하는 단계;

상기한 하이브리드 용액에 세라믹 나노입자를 하이브리드 용액 총 중량에 대하여 0.1~5중량% 첨가하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 공기 중 열중합이 가능한 유/무기 하이브리드 코팅제 제조방법.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기한 고분자 용액 제조 단계에서는 아크릴계 모노머가 아크릴 고분자 수지에 대하여 5~30중량% 더 첨가되어 교반되는 것을 특징으로 하는 공기 중 열중합이 가능한 유/무기 하이브리드 코팅제 제조방법

법.

청구항 14

제 12항에 있어서, 상기한 가수분해 단계에서 용매로 에탄올을 무기 세라믹에 2-10배 몰 수로 더 첨가하여 가수분해하는 것을 특징으로 하는 공기 중 열중합이 가능한 유/무기 하이브리드 코팅제 제조방법.

청구항 15

제 12항에 있어서, 상기한 하이브리드 용액 제조단계에서 제조된 하이브리드 용액 총중량에 대하여 중합개시제를 0.1~5중량% 첨가하고, 레벨링제를 0.1~2중량% 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 공기 중 열중합이 가능한 유/무기 하이브리드 코팅제 제조방법.

청구항 16

제 12항의 방법으로 제조된 유/무기 하이브리드 코팅제를 공기, 질소, 아르곤 중에서 선택된 1 종 이상의 분위기에서 금속, 플라스틱, 세라믹 모재에 분무코팅하여 60-90℃에서 30분~4시간 열중합하는 것을 특징으로 하는 공기 중 열중합이 가능한 유/무기 하이브리드 코팅제의 열경화 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <10> 본 발명은 공기 중 열중합이 가능한 유/무기 하이브리드 코팅제 및 그 제조방법과 열경화방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 공기 중에서 간단히 열중합 방식으로 경화할 수 있는 도료를 제공하여 우수한 내마모성 코팅 특성을 얻을 수 있도록 하는 공기 중 열중합이 가능한 유/무기 하이브리드 코팅제 및 그 제조방법과 열경화방법에 관한 것이다.
- <11> 현재 휴대폰 케이스를 비롯한 디지털카메라, 노트북 케이스, 자동차 외장, 자동차 부품, 액정 보호부, 인쇄 분야 등 여러 분야에서 표면 보호를 위한 아크릴 고분자 코팅이 널리 응용되고 있다.
- <12> 특히, 휴대폰 케이스 경우 하도 페인트 도장을 하고 난 후 상도 투명 도장을 하는데, 대부분은 UV 중합 기술을 사용하고 있지만, 기존의 아크릴 고분자 코팅만으로는 내마모성을 현저히 개선할 수 없으며, 낮은 내마모 특성으로 인해 표면 스크래치가 많이 발생하고, 코팅층의 계면 결합력에 한계가 있어 경질피막용 코팅으로서의 내구성에 한계를 나타내고 있다.
- <13> 아울러, 최근 국내외적으로 환경 규제 강화에 따라, UV 사용 규제 및 UV 코팅 용액에 함유된 자일렌, 톨루엔, 벤젠 등과 같은 유해 용매에 대한 사용 규제로 인해 도료 코팅분야에서도 UV 코팅 및 중합 방식은 상당한 제약을 받고 있으며, 동 분야에서 친수성 도료로 동향이 변화하고 있다. 아울러, 표면 내마모를 비롯한 내약품성, 계면 결합력 등이 문제점으로 대두되어 보다 더 가혹한 환경에 견딜 수 있는 품질을 요구하고 있다.
- <14> 이에 따라, 국내 휴대폰 케이스 제조업체를 비롯한 각종 코팅기업체에서는 향후 고분자 코팅의 UV 관련 환경 규제에 대비하면서 UV 중합을 대체할 코팅 기술 및 코팅용액에 대한 요구가 커지고 있고, 동시에 고분자 재료의 UV 중합에 따른 고가의 장치와 이에 대한 높은 유지비용을 대체하여 원가를 절감할 수 있는 방안이 모색되고 있다. 이러한 원가절감 방안과 함께, 코팅층의 내마모성과 계면결합력 측면에서 품질 향상을 더 높이기 위한 노력이 절실하게 요구되고 있다.
- <15> 이러한 요구에 따라 개발되어 사용되고 있는 방법 중 기존의 라디칼 중합 공정에서는 진공 또는 질소분위기에서 중합해야하므로 양산에 부적합하며, 스퍼터링과 아노다이징의 경우 광택성은 우수하나 양산에 부적합하며, 아노다이징 경우 유해용매를 사용하는 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <16> 상기한 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 유기 아크릴 고분자에 무기 세라믹을 주성분으로 하여 구성하며, 계면활성제 또는 결합제를 첨가하여 유기 및 무기 성분을 투명하게 하이브리드화하고 세라믹 나노 입자를

첨가함으로써 코팅층의 내마모성, 내화학성 및 계면 결합력을 현저히 향상시키고, 도료 도장 후 공기 중에서 열 중합에 의해 경질 피막 형성이 가능하도록 하여 모재의 표면 스크래치를 방지할 뿐만 아니라, 기존의 환경 규제를 받고 있는 UV 코팅 방식을 원천적으로 대체할 수 있도록 하는 데 있다.

발명의 구성 및 작용

- <17> 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 코팅제는 아크릴 고분자 수지와, 상기한 아크릴 고분자 수지의 중량에 대하여 5-35중량% 첨가된 졸겔 무기 세라믹 전구체, 상기의 유기 아크릴 고분자 수지 및 무기 세라믹을 서로 연결시키고 있는 계면활성제 또는 결합제와, 총 중량에 대하여 0.1~5중량% 첨가되는 세라믹 나노입자를 포함한다.
- <18> 그리고, 상기한 도료의 제조방법은, 에폭시계, 우레탄계, 실리콘계, 폴리에스테르계, 폴리에테르계, 폴리에틸렌계, 멜라민계중에서 1종 이상 선택된 아크릴 고분자 수지와 상기한 아크릴 고분자 수지에 대하여 1~30중량%의 메탄올, 에탄올, 부탄올, 이소부탄올, 프로판올, 이소프로판올 중에서 1종 이상 선택된 알코올계 용매를 교반하는 고분자용액 제조 단계; 무기 세라믹을 상기한 아크릴 고분자 수지의 중량에 대하여 5-35중량% 첨가하고, 상기한 무기 세라믹에 4-10배의 물 수에 해당하는 증류수를 첨가하여 교반하는 세라믹 가수분해 단계; 상기한 고분자용액과 세라믹 가수분해 용액의 총중량에 대하여 양이온성, 음이온성, 또는 비이온성 계면활성제 0.5-5중량% 혹은 실란계, 실라제인계, 실록산계 중에서 1종 이상 선택되고 고분자용액과 세라믹 가수분해 용액의 총중량에 대하여 0.5~20중량% 첨가되는 결합제를 하나 혹은 모두 첨가하여 하이브리드 용액을 제조하는 단계; 상기한 하이브리드 용액에 실리카, 알루미늄, 지르코니아 등의 세라믹 나노입자를 하이브리드 용액 총 중량에 대하여 0.1~5중량% 첨가하는 단계를 포함하여 코팅제를 형성하는 것이다.
- <19> 상기한 구성에서 고분자 용액 제조 단계에서는 아크릴계 모노머가 아크릴 고분자 수지에 대하여 5-30중량% 더 첨가되어 교반되고, 가수분해 단계에서 용매로 에탄올을 무기 세라믹에 2-10배물 수로 더 첨가한다.
- <20> 그리고, 상기한 코팅제에는 중합개시제를 0.1~5중량% 첨가하고, 도장 첨가제 즉 레벨링제를 0.1~2중량% 더 첨가하여 교반한다.
- <21> 한편, 본 발명에 따른 도료의 열경화 방법은 상기한 바와 같이 구성된 코팅제에 중합개시제를 총중량에 대하여 0.5~5중량%와 레벨링제를 0.1~2중량% 더 첨가하여 공기 혹은 질소, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기에서 금속, 플라스틱, 세라믹 모재에 분무 코팅되어 60~90℃에서 30분~4시간 열중합된다.
- <22> 상기한 구성에서 아크릴 고분자 수지는, 에폭시계, 우레탄계, 실리콘계, 폴리에스테르계, 폴리에테르계, 폴리에틸렌계, 멜라민계 등에서 선택되는 수지를 1 종 이상 사용하는 것으로서, 구체적으로 기술하면, 에폭시계 수지로서 에폭시 수지(epoxy resin), 에폭시 메타디아크릴레이트(epoxy methadiacrylate), 폴리(비스페놀에이-공중합-에피클로로하이드린) 에폭시 수지 (poly(bisphenol A-co-epichlorohydrin) based on epoxy resin), 비스페놀에이 주쇄 에폭시 수지의 디글리시딜 에테르 (diglycidyl ether of bisphenol A-based epoxy resins), 에폭시아크릴레이트 올리고머(epoxyacrylate oligomer), 페놀-우레탄 수지(phenol-urethane resin), 우레탄 수지(urethane resin), 폴리우레탄 수지(polyurethane resin), 디우레탄 디메타크릴레이트(diurethane dimethacrylate), 알릴기 지방족 우레탄 디아크릴레이트(allyl aliphatic urethane diacrylate), 우레탄 아크릴레이트(urethane acrylate), 지방족 우레탄 메타크릴레이트(aliphatic urethane methacrylate), 지방족 우레탄 디아크릴레이트(aliphatic urethane diacrylate), 폴리우레탄 디올(polyurethane diol), 폴리메틸 실록산(polydimethyl siloxane), 실리콘 아크릴레이트(silicone acrylate), 실리콘 디아크릴레이트(silicone diacrylate), 실리콘 헥사아크릴레이트(silicone hexaacrylate), 폴리에스테르계 수지로서 폴리에스테르 스티렌 수지(polyester styrene resin), 폴리에스테르 아크릴레이트(polyester acrylate), 폴리에스테르 트리아크릴레이트(polyester triacrylate), 폴리에스테르 테트라아크릴레이트(polyester tetraacrylate), 폴리에스테르 헥사아크릴레이트(polyester hexaacrylate), 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트(polyester urethane acrylate), 폴리에테르 아크릴레이트(polyether acrylate), 폴리에테르 테트라아크릴레이트(polyether tetraacrylate), 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트(polyether urethane acrylate)가 있고, 폴리에틸렌 수지(polyethylene resin), 폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트(polyethylene glycol acrylate), 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(polyethylene glycol diacrylate), 폴리에틸렌 글리콜 메틸 에테르 아크릴레이트(polyethylene glycol methyl ether acrylate), 폴리에틸렌-공중합-메타크릴레이트(polyethylene-co-methacrylate), 폴리에틸렌-공중합-에틸 아크릴레이트(polyethylene-co-ethyl acrylate), 폴리에틸렌-공중합-메틸 아크릴레이트 (polyethylene-co-methyl acrylate), 멜라민 수지(melamine resin), 트리클로로멜라민(trichloromelamine), 폴리멜라민-공중합-포름알데히드 (polymelamine-co-formaldehyde), 헥사키스메톡시메틸 멜라민(hexakis(methoxymethyl) melamine), 부틸레이티드 멜라민(butylated melamine), 이소부틸레이티드 멜라민(isobutylated melamine), 이소부틸레이티드

드 우레아 멜라민(isobutylated urea melamine), 트리나프틸메틸 멜라민(trinaphthylmethyl melamine)이 있다.

<23>

그리고, 아크릴계 모노머로서, 메틸 아크릴레이트(methyl acrylate), 에틸 아크릴레이트(ethyl acrylate), 부틸 아크릴레이트(butyl acrylate), 이소부틸 아크릴레이트(isobutyl acrylate), 하이드록시에틸 아크릴레이트(hydroxyethyl acrylate), 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate), 에틸 메타크릴레이트(ethyl methacrylate), 부틸 메타크릴레이트(butyl methacrylate), 이소부틸 메타크릴레이트(isobutyl methacrylate), 알릴 메타크릴레이트(allyl methacrylate), 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate), 하이드록시에틸 메타크릴레이트(hydroxyethyl methacrylate), 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate), 헥산디올 디아크릴레이트(hexandiol diacrylate), 헥산디올 디메타크릴레이트(hexandiol dimethacrylate), 트리메틸로프로판 트리메타크릴레이트(trimethylpropane trimethacrylate), 에틸렌-3-에톡시 아크릴레이트(ethyl-3-ethoxy acrylate), 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(triethylene glycol dimethacrylate), 하이드록시프로필 아크릴레이트(hydroxypropyl acrylate), 하이드록시프로필 메타크릴레이트(hydroxypropyl methacrylate), 하이드록시부틸 아크릴레이트(hydroxybutyl acrylate), 에톡시에틸 아크릴레이트(ethoxyethyl acrylate), 에톡시에틸 메타크릴레이트(ethoxyethyl methacrylate), 에틸헥실 아크릴레이트(ethylhexyl acrylate), 에틸헥실 메타크릴레이트(ethylhexyl methacrylate), 라우릴 아크릴레이트(lauryl acrylate), 라우릴 메타크릴레이트(lauryl methacrylate), 에틸렌 디아크릴레이트(ethylene diacrylate), 에틸-3-에톡시 아크릴레이트(ethyl-3-amino-3-ethoxy acrylate), 3차부틸 아크릴레이트(tert-butyl acrylate), 트리메틸시릴 메타크릴레이트(trimethylsilyl methacrylate), 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(tripropylene glycol diacrylate), 헥사플루오로이소프로필 아크릴레이트(hexafluoroisopropyl acrylate), 헥사플루오로이소프로필 메타크릴레이트(hexafluoroisopropyl methacrylate), 페닐 메타크릴레이트(phenyl methacrylate), 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(tetraethylene glycol diacrylate), 폴리에틸렌 글리콜 페닐 에테르 아크릴레이트(polyethylene glycol phenyl ether acrylate), 2-하이드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트(2-hydroxy-3-phenoxypropyl acrylate), 에틸렌 글리콜 디시클로펜테닐 에테르 아크릴레이트(ethylene glycol dicyclopentenyl ether acrylate), 에틸렌 글리콜 디시클로펜테닐 에테르 메타크릴레이트(ethylene glycol dicyclopentenyl ether methacrylate), 소듐 아크릴레이트(sodium acrylate), 소듐 메타크릴레이트(sodium methacrylate), 트리데실 메타크릴레이트(tridecyl methacrylate), 헥실 아크릴레이트(hexyl acrylate), 헥실 메타크릴레이트(hexyl methacrylate), 이소데실 아크릴레이트(isodecyl acrylate), 이소데실 메타크릴레이트(isodecyl methacrylate), 시클로헥실 메타크릴레이트(cyclohexyl methacrylate), 벤질 메타크릴레이트(benzyl methacrylate), 벤질 2-에틸 아크릴레이트(benzyl 2-ethyl acrylate), 에틸 2-N-프로필 아크릴레이트(ethyl 2-N-propyl acrylate, benzyl 2-N-propyl acrylate), 징크 아크릴레이트(zinc acrylate), 부탄디올 디아크릴레이트(butanediol diacrylate), 부탄디올 디메타크릴레이트(butanediol dimethacrylate), 비닐 아크릴레이트(vinyl acrylate), 비닐 메타크릴레이트(vinyl methacrylate)중에서 하나 이상 선택된다.

<24>

무기 세라믹으로서, 테트라메틸 오소실리케이트(tetramethyl orthosilicate), 테트라에틸 오소실리케이트(tetraethyl orthosilicate), 테트라프로필 오소실리케이트(tetrapropyl orthosilicate), 테트라키스(2-하이드록시에틸) 오소실리케이트(tetrakis (2-hydroxyethyl) orthosilicate), 리튬 오소실리케이트(lithium orthosilicate), 세슘 알루미늄 오소실리케이트(cesium aluminum orthosilicate), 테트라부틸 오소실리케이트(tetrabutyl orthosilicate), 알루미늄 섉-부톡사이드(aluminum sec-butoxide), 알루미늄 트리부톡사이드(aluminum tributoxide), 알루미늄 에톡사이드(aluminum ethoxide), 디에틸 알루미늄 에톡사이드(diethyl aluminum ethoxide), 알루미늄 이소프로폭사이드(aluminum isopropoxide), 알루미늄 3차-부톡사이드(aluminum tert-butoxide), 알루미늄 니트레이트 안하이드라이드(aluminum nitrate anhydride), 알루미늄 니트레이트 노나하이드레이트(aluminum nitrate nonahydrate), 알루미늄 나이트레이트 에네아하이드레이트(aluminum nitrate eneahydrate), 알루미늄 페녹사이드(aluminum phenoxide), 지르코늄 아세틸아세토네이트(zirconium acetylacetonate), 지르코늄 비스(디에틸 시트라토) 디프로폭사이드(zirconium bis(diethyl citrato) dipropoxide), 지르코늄 3차-부톡사이드(zirconium tert-butoxide), 지르코늄 에톡사이드(zirconium ethoxide), 지르코늄 이소프로폭사이드(zirconium isopropoxide), 지르코늄 트리플루오로아세틸 아세토네이트(zirconium trifluoroacetyl acetonate), 지르코늄 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트)(zirconium tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)), 지르코늄 디이소프로폭사이드 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트)(zirconium diisopropoxide bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)), 지르코늄 클로라이드(zirconium chloride), 티타늄 비스(에틸 아세토아세테이트) 디이소프로폭사이드(titanium bis(ethyl acetoacetato) diisopropoxide), 티타늄 부톡사이드(titanium butoxide), 티타늄 3차-부톡사이드(titanium tert-butoxide), 티타늄 클로라이드(titanium chloride), 티타늄 디이소프로폭사

이드 비스(아세틸아세토네이트)(titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)), 티타늄 디이소프로폭사이드 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트)(titanium diisopropoxide bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)), 티타늄 에톡사이드(titanium ethoxide), 티타늄 2-에틸-1,3-헥산디올레이트 (titanium 2-ethyl-1,3-hexanediolate), 티타늄 2-에틸헥실옥사이드 (titanium 2-ethylhexyloxy), 티타늄 이소프로폭사이드(titanium isopropoxide), 티타늄 메톡사이드(titanium methoxide), 티타늄 나이트레이트(titanium nitrate), 티타늄 옥사이드 아세틸아세토네이트(titanium oxide acetylacetonate), 티타늄 프로폭사이드 (titanium propoxide), 티타늄(트리에탄올아미네이트) 이소프로폭사이드(titanium (triethanolaminate) isopropoxide)중에서 하나 이상 선택된다.

<25> 계면활성제로서, 폴리옥시에틸렌 노닐 페닐 에테르(polyoxyethylene nonyl phenyl ether), 폴리옥시에틸렌 옥틸 페닐 에테르(polyoxyethylene octyl phenyl ether), 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르(polyoxyethylene lauryl ether), 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르(polyoxyethylene cetyl ether), 폴리옥시오틸렌 스테아릴 에테르 (polyoxyethylene stearyl ether), 폴리옥시에틸렌 올레익 에테르(polyoxyethylene oleic ether), 폴리옥시에틸렌 브랜치드 데실 에테르(polyoxyethylene branched decyl ether), 폴리옥시에틸렌 트리데실 에테르 (polyoxyethylene tridecyl ether), 폴리옥시에틸렌 라우릴 아민(polyoxyethylene lauryl amine), 폴리옥시에틸렌 스테아릴 아민(polyoxyethylene stearyl amine), 폴리옥시에틸렌 올레익 아민(polyoxyethylene oleic amine), 폴리옥시에틸렌 텔로 아민(polyoxyethylene tallow amine)이 있으며, 이중에서 1종 이상 선택되어 사용된다.

<26> 결합제로서 디실란(disilane), 디클로로디메틸실란(dichlorodimethylsilane), 디메틸디클로로실란 (dimethyldichlorosilane), 1,1,1-트리메틸-2,2,2-트리페닐디실란(1,1,1-trimethyl-2,2,2-triphenyldisilane), 디에톡시디메틸실란(diethoxydimethylsilane), 헥사메틸시클로트리실란(hexamethylcyclotrisilane), 하이드록시시클로헥사실란(hydroxycyclohexasilane), 에틸디실란(ethylsilane), 디바이틸디클로로실란 (dibutyldichlorosilane), 아세톡시트리메틸실란(acetoxytrimethylsilane), 2,4,6,8-테트라옥사-5-카바노나실란(2,4,6,8-tetraoxa-5-carbanonasilane), 옥타페닐옥사시클로펜타실란(octaphenylloxacyclopentasilane), 2,2-디클로로-1-트리메틸실록시트리실란(2,2-dichloro-1-trimethylsiloxytrisilane), 2-브로모-1-클로로-1,1-디메틸-2-페닐-3-프로필트리실란(2-bromo-1-chloro-1,1-dimethyl-2-phenyl-3-propyltrisilane), 아세틸트리메틸실란(acetyltrimethylsilane), 디클로로에틸실란(dichloroethylsilane), 알릴옥시트리메틸실란 (allyloxytrimethylsilane), 알릴트리에톡시실란(allyltriethoxysilane), γ -아미노프로필메틸디메톡시실란(γ -aminopropylmethyldimethoxysilane), 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxysilane), 3-아미노프로필디에톡시메틸실란(3-aminopropyl-diethoxymethylsilane), 3-아미노프로필트리메톡시실란(3-aminopropyltrimethoxysilane), N-아미노에틸-3-아미노프로필-트리메톡시실란(N-aminoethyl-3-aminopropyl-trimethoxysilane), N-아미노에틸-3-아미노프로필-디메톡시메틸실란(N-aminoethyl-3-aminopropyl-dimethoxymethylsilane), 페닐트리메톡시실란(phenyltriethoxysilane), 페닐트리에톡시실란 (phenyltriethoxysilane), 메타크릴옥시실란(methacryloxysilane), 3-메타크릴옥시트리메톡시실란(3-methacryloxytrimethoxysilane), 3-메타크릴옥시프로필트리메틸실란(3-methacryloxypropyltrimethylsilane), γ -메타크릴옥시프로필트리에틸실란(γ -methacryloxypropyltriethylsilane), γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(γ -methacryloxypropyltriethoxysilane), 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란(3-methacryloxypropyltriethoxysilane), 3-클로로프로필트리메톡시실란(3-chloropropyltrimethoxysilane), 메틸트리메톡시실란(methyltriethoxysilane), 메틸트리에톡시실란(methyltriethoxysilane), 3-메르캅토프로필트리메톡시실란(3-mercaptopropyltriethoxysilane), 3-메르캅토 프로필트리에톡시실란(3-mercaptopropyltriethoxysilane), 메틸실란(methylsilane), 에틸실란(ethylsilane), 부틸실란(butylsilane), 트리메틸실란(trimethylsilane), 트리에틸실란(triethylsilane), 트리부틸실란(tributylsilane), 트리프로필실란(tripropylsilane), 부틸트리클로로실란(butyltrichlorosilane), 트리에탄올실란(triisopropylsilane), 디메틸페닐실란(dimethylphenylsilane), 트리메톡시실란(trimethoxysilane), 테트라메톡시실란 (tetramethoxysilane), 트리에톡시실란(triethoxysilane), 메틸트리메톡시실란(methyltrimethoxysilane), 메틸디에톡시실란(methyldiethoxysilane), 메틸트리에톡시실란(methyltriethoxysilane), 메톡시트리메틸실란 (methoxytrimethylsilane), 에틸트리메톡시실란(ethyltrimethoxysilane), 에틸트리에톡시실란 (ethyltriethoxysilane), 에톡시트리메틸실란(ethoxytrimethylsilane), 디메틸이소프로필실란 (dimethylisopropylsilane), 트리메톡시프로필실란(trimethoxypropylsilane), 트리에톡시프로필실란 (triethoxypropylsilane), 트리에톡시-3-우레이도프로필실란(triethoxy-3-ureidopropylsilane), 트리메톡시-3-

메타크릴옥시프로필실란(trimethoxy-3-methacryloxypropylsilane), 3-디에틸아미노프로필트리메톡시실란(3-diethylaminopropyltrimethoxysilane), 이소부틸트리메톡시실란(isobutyltrimethoxysilane), 3-글리시딜옥시프로필트리메틸실란(3-glycidylloxypropyltrimethylsilane), 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란(3-glycidylloxypropyltrimethoxysilane), 3-글리시딜옥시프로필트리에톡시실란(3-glycidylloxypropyltriethoxysilane), γ -글리시옥시프로필트리메톡시실란(γ -glycidloxypropyltrimethoxysilane), 비닐트리에톡시실란(vinyltriethoxysilane), 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란(3-isocyanatopropyltriethoxysilane), 트리실라제인(trisilazane), 1-아미노디실라제인(1-aminodisilazane), 헥사메틸디실라제인(hexamethyldisilazane), 아미노실라제인(aminosilazane), 디실록산(disiloxane), 헥사실록산(hexasiloxane), 1,1,1-트리메틸디실록산(1,1,1-trimethyldisiloxane), 시클로트리실록산(cyclotrisiloxane), 헥사메틸시클로트리실록산(hexamethylcyclotrisiloxane), 2-메톡시시클로트리실록산(2-methoxycyclotrisiloxane), 헥사클로로디실록산(hexachlorodisiloxane), 디페닐실록산디올(diphenylsiloxanediol)에서 1종 이상 선택되어 사용된다.

- <27> 이상과 같은 특징을 갖는 본 발명의 실시예를 하기에서 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 살펴본다.
- <28> 도 1은 본 발명에 따른 고내마모성 유/무기 하이브리드 코팅제의 화학적 구조를 나타내는 개요도로서, 본 발명에 따른 도료는 유기 아크릴 고분자 수지(1)와, 무기 세라믹(2), 상기의 유기 아크릴 고분자 수지(1) 및 무기 세라믹(2)을 서로 연결시키고 있는 계면활성제 또는 결합제(3)와, 세라믹 나노 입자(4)로 구성된다.
- <29> 이와 같이 구성된 본 발명의 유/무기 하이브리드 코팅제는, 아크릴 고분자 수지와 무기 세라믹인 졸겔 실리케이트의 화합물로서, 아크릴 고분자 수지는 소수성을 나타내고 졸겔 실리케이트는 친수성을 나타내기 때문에 일반적으로는 서로 섞이지 않으므로, 서로 화학적으로 결합하기 위해서 탄화수소 고분자기와 수산화기를 모두 가진 결합제를 첨가하거나, 소수기와 친수기를 동시에 가진 계면활성제를 사용하여 하이브리드 형태로 화학적 결합한다.
- <30> 그리고, 세라믹 나노 입자를 첨가하는 경우, 첨가 함량이 5중량% 미만으로 제한되며, 이 이상 첨가되면 용액의 불투명화가 일어나서 코팅층의 광택성이 저하될 뿐만 아니라 표면 조도에도 영향을 미친다. 세라믹 나노 입자의 크기도 매우 큰 영향을 미치는데, 50nm 이하의 입자를 첨가해야 하며, 입자 크기가 이보다 큰 경우 용액 내에서 침강이 일어나며, 코팅 후 코팅층 표면이 균일하지 못하고 거칠게 나타난다.
- <31> 상기한 구성에서 아크릴 고분자 수지는 상온에서 점도가 2,000~15,000 cPs 정도로 매우 높아서 상온에서는 알코올에 간단히 용해되지 않기 때문에 매우 강한 교반을 수반하며, 교반매체의 길이가 용기 직경의 3/4 이상 되어야 충분한 교반이 가능하다.
- <32> 그리고, 아크릴 고분자 수지를 용해하기 위해 알코올계 용매 외에도 아크릴 모노머가 함께 첨가될 수 있으며, 이 경우 열중합 과정에서 중합도를 더 향상시킬 수 있다. 하지만 아크릴 모노머의 함량이 전체의 30 중량% 이상 첨가될 경우 하도 페인트층을 용해하여 침투하거나 아크릴 계열의 모재 표면과 반응하여 계면 결합력이 저하된다.
- <33> 코팅제 내에 졸겔 실리케이트를 비롯한 세라믹 성분의 함량이 증가할수록 코팅층의 비커스 경도는 증가하지만, 너무 많이 첨가될 경우 경도 값이 높아지는 반면, 코팅층의 수축 및 탄성률이 증가하여 계면 박리가 일어나거나 코팅층 표면 균열이 발생할 수 있기 때문에 적정 함량을 조절할 필요가 있다.
- <34> 도 2는 본 발명에서 졸겔 실리케이트인 테트라에틸실리케이트와 알루미늄 세라믹 나노입자를 포함한 세라믹의 첨가량에 따라 제조된 유무기 하이브리드 코팅제를 플라스틱 기판 위에 분무 코팅하고, 75℃에서 1시간 동안 경화시킨 다음, 비커스 경도계로 50g의 하중을 인가하여 측정된 코팅층의 경도를 나타낸 것이다.
- <35> 도 2에 나타내는 바와 같이 기존의 UV 코팅에서와 같이 세라믹 성분이 첨가되지 않은 경우, 약 130MPa 정도의 비커스 경도 값을 나타내며, 세라믹 성분이 전체의 5 중량% 정도 첨가되면 경도 값이 약 161 MPa까지 증가함을 알 수 있다. 세라믹 함량에 따라 표면 경도는 증가하지만, 세라믹 성분이 20 중량% 이상 첨가되면 표면 경도는 250 MPa 이상으로 매우 향상되지만, 코팅층에 열십자 격자 칼집을 내고 테이프 탈착 후 박리 상태를 평가하는 x-cut 계면 결합력 시험 후 격자의 상당부분이 박리되는 현상이 나타난다. 또한, 고 경도로 인해 탄성률이 저하되어 휨 상태에서는 표면에 큰 균열이 발생되므로 코팅층의 내구성을 위해서는 바람직하지 못하다.
- <36> 도 3은 상기에 기술한 비커스 경도 측정 후 다이아몬드 압입자의 압입흔적을 50배의 배율로 나타낸 것이다.
- <37> A는 세라믹스 성분의 첨가 없이 기존의 UV 중합 방식에 의해 고분자 도료로만 코팅된 코팅층의 비커스 경도를

측정한 후 나타낸 다이아몬드 압입자국이다. 비커스 경도는 131 MPa 정도로 나타났고, 사진에서 보는 바와 같이, 고분자에서 전형적으로 나타나는 압입 흔적 가장자리 부분이 밖으로 밀리는 현상이 보여지고 있다. 반면, 본 발명의 유/무기 하이브리드 코팅제에서 고분자 함량에 대해 10 중량% 테트라에틸실리케이트를 첨가한 경우 비커스 경도가 약 194MPa로 나타났으며, 압입자 가장자리가 매우 선명하며, 경도가 높은 재료에서의 전형적인 모습을 보여주고 있다. 또한, 압입 흔적의 크기가 더 작게 나타나는 것이 더 높은 경도를 뒷받침하고 있다.

- <38> 도 4는 고분자에 대해 테트라에틸실리케이트의 함량에 따른 비커스 경도와 계면 박리 특성을 나타내고 있다.
- <39> 일반적으로 알콕사이드의 가수분해를 위한 물의 함량은 출발물질 알콕사이드의 알콕시기의 개수와 이에 대한 몰 배수에 의존한다. 테트라에틸실리케이트는 4 개의 에톡시기를 갖고 있고, 이를 완전히 가수분해하기 위해서는 테트라에틸실리케이트의 몰수에 비해 적어도 4 배 몰수 이상의 증류수가 필요하다. 증류수를 첨가하면 테트라에틸실리케이트의 에톡시기가 가수분해 후 수산기로 치환되고 이 수산기는 고분자 또는 결합제와 결합할 수 있다.
- <40> 하지만, 테트라에틸실리케이트 자체는 소수성 특성을 나타내며, 가수분해시 에톡시기가 수산기로 바뀌면서 친수성으로 바뀌므로 아크릴 고분자와 섞이지 않고 불투명화가 그대로 유지된다. 이를 개선하기 위해서는 소수성 고분자와 친수성 테트라에틸실리케이트를 계면활성제 또는 결합제가 가교 역할을 할 수 있다. 이 과정에서, 너무 많은 증류수가 첨가되면 불투명화가 그대로 이어져 코팅 후에도 불투명화가 그대로 나타난다.
- <41> 테트라에틸실리케이트의 함량도 매우 중요한 인자 중의 하나로서, 이 함량이 증가하면 경도는 매우 증가하나 절결 과정의 특징인 큰 수축으로 인해 계면에서 인장응력이 걸려 코팅층이 박리되는 현상이 나타난다.
- <42> 도 4에 나타내는 바와 같이 고분자에 대해 테트라에틸실리케이트의 함량이 10 중량% 미만의 함량에서 박리는 나타나지 않으나 경도값이 비교적 낮고, 10~15 중량% 범위에서 첨가되었을 경우 적합한 경도 및 계면 결합력 특성을 나타내며, 20 중량% 이상 첨가되었을 때에는 대부분 코팅층이 박리되는 현상이 나타난다.
- <43> 도 5는 본 발명의 유/무기 하이브리드 코팅제에서 5중량% 무기 절결 실리케이트를 첨가한 도료로 플라스틱 모체에 도장한 후, 중합온도와 중합시간에 따른 비커스 경도를 나타낸 것이다.
- <44> 일반적으로 고분자 코팅의 열중합도는 중합온도와 시간에 크게 영향을 받는다. 중합온도가 높을수록, 중합시간이 길수록 중합도는 향상되지만, 코팅 수율을 증가하기 위해서는 중합시간을 가능한 한 줄이면서 코팅층의 특성을 향상시키는 것이 중요하다. UV 중합에서는 UV 중합개시체에 의해 수 초 내에 중합이 이루어지지만, 열중합의 경우 30분 이내에서는 충분한 중합이 이루어지지 않으며, 중합개시체의 분해에 따른 라디칼이 형성되고 여기에 모노머 또는 고분자 수지가 결합하고 사슬을 형성하는데 충분한 시간을 필요로 한다.
- <45> 도 5에 나타내는 바와 같이 중합 온도가 증가할수록 비커스 경도가 증가하며 이는 결국 중합도가 증가함을 의미한다. 전체적으로 중합시간이 1시간 보다 2시간 까지 길어졌을 때 중합도는 더욱 향상되며, 본 발명의 유/무기 하이브리드 용액으로 도장하고 중합하였을 때 90℃ 이상에서는 중합도가 안정됨을 알 수 있다. 하지만 90℃ 이상의 온도에서 2시간 정도 중합한 경우 코팅층 수축이 비교적 많이 일어나서 x-cut 시험에서 코팅층이 박리되는 현상이 나타난다. 본 발명의 유/무기 하이브리드 코팅용액에서 5 중량% 무기 절결 실리케이트가 첨가된 경우 85℃에서 2시간 중합하였을 때 가장 우수한 중합특성을 나타내었다.
- <46> 이하 실시예 1~3을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<47> **<실시예 1~3> 아크릴 고분자와 테트라에틸실리케이트 및 알루미늄 세라믹 나노 입자가 함유된 유/무기 하이브리드 코팅용도료 제조**

- <48> 실시예 1~3에 대해서, 폴리에스테르 테트라아크릴레이트(polyester tetraacrylate)수지를 삼구 유리 플라스크에 칭량하여 담고, 메틸 메타아크릴레이트(methyl methacrylate)를 수지에 대해 20~50 중량% 첨가하여 교반하였다. 여기에 에탄올을 고분자 함량의 5~10 중량% 첨가하여 교반하면서 수지가 완전히 용해될 때까지 계속 교반하였다. 고분자 수지가 충분히 용해되었을 때 에틸 메타아크릴레이트(ethyl methacrylate) 또는 이소부틸아크릴레이트(isobutyl acrylate)를 수지에 대해 10~20 중량% 첨가하고 교반함으로써 고분자 출발 용액을 제조하였다.
- <49> 제조된 고분자 출발 용액에 무기 성분으로서 테트라에틸실리케이트 (tetraethyl-silicate) 알콕사이드를 고분자 함량에 대해 5~20 중량% 첨가하고, 테트라에틸실리케이트에 대해 5배의 몰 수에 해당하는 에탄올을 용매로 추가로 첨가하였다. 가수분해를 위해 테트라에틸실리케이트에 대해 10배의 몰 수에 해당하는 증류수를 천천히 투입

하면서 가수분해하였다.

- <50> 상기에 기술된 바와 같이, 유기 고분자와 무기 테트라에틸실리케이트가 섞인 용액은 서로 섞이지 않은 상태이며, 이를 하이브리드화 하기 위해 계면활성제로서 폴리옥시에틸렌 노닐 페닐 에테르를 전체 중량에 대해 1~5 중량% 첨가하였다. 용액의 코팅 시 모재와 잘 결합하게 하기 위한 결합제로서 테트라메틸에틸실란을 전체 중량에 대해 5~10 중량% 첨가하고, 용액이 투명해질 때까지 계속 교반하였다.
- <51> 용액이 투명해졌을 때 중합개시제로서 AIBN(α, α' -azobisisobutyronitrile)을 전체의 0.8 중량% 첨가하고, 완전히 녹을 때까지 교반하였다. 도장 첨가제로서 폴리에테르 변성 폴리디메틸실록산과 폴리실록산을 전체의 0.1~2.0 중량% 첨가하여 교반하였다. 마지막으로 20nm 크기의 세라믹 알루미늄 나노입자를 전체의 3 중량% 첨가함으로써 이중강화 유/무기 하이브리드 코팅제를 완성하였다.
- <52> 상기와 같이 완성된 용액을 폴리카보네이트 플라스틱 기관 위에 분무 도장하고, 중합 온도는 70~85 °C에서, 중합시간은 1~2 시간에 걸쳐 각각 중합하였다. 중합된 시편을 가로 20mm ×세로 20mm 크기로 절단하고, 마이크로 비커스 경도계로 코팅층의 표면에 다이아몬드 압입자를 50g의 하중으로 10초 동안 인가한 후, 압입자의 가로 및 세로 대각선 길이를 측정하여 비커스 경도 계산식을 적용함으로써 각 시편에 대한 비커스 경도 값을 구하였으며, 그 결과를 표 1에 함께 나타내었다.

표 1

<53>	테트라에틸 실리케이트 함량	75 °C	75 °C	80 °C	80 °C	85 °C	85 °C
		1시간	2시간	1시간	2시간	1시간	2시간
실시예 1	5 중량%	152	165	158	174	167	180
실시예 2	10 중량%	176	182	179	188	186	194
실시예 3	20 중량%	236	246	240	255	252	268
비교예 1	기존 UV 중합	131					

<54> 표 1은 고분자에 대한 테트라에틸실리케이트 함량별 비커스 경도(단위 : MPa)를 나타내는 것으로, 테트라에틸실리케이트 함량이 증가할수록 코팅층의 경도값이 증가하는 것으로 나타났으며, 테트라에틸실리케이트 및 알루미늄 나노 입자가 함유되었을 때 기존의 UV 코팅층보다 훨씬 더 높은 경도값을 나타냈다. 또한, 중합온도가 높을수록, 중합시간이 길수록 경도값이 더 높은 것으로 나타났다. 하지만, 테트라에틸실리케이트 함량이 20 중량% 첨가된 경우, 80°C 이상의 온도에서 중합된 경우 대부분 x-cut 시험에서 박리되는 현상이 나타났으며, 이 경우 75 °C가 가장 적합한 중합온도임을 확인하였다.

<55> **<실험예 1> 유/무기 하이브리드 코팅용도료의 도장 특성**

<56> 도 6은 상기 실시예 2에 따라 유/무기 하이브리드 코팅제를 제조하고, 플라스틱 기관 위에 분무 도장하였을 때, 도장 직후 코팅층에 인위적으로 주름을 형성시킨 사진(C)과, 5분 뒤의 코팅층의 레벨링 상태를 나타낸 사진(D)과, 이를 75°C에서 1시간 동안 경화시킨 후 표면 광택을 나타내는 사진(E)을 각각 1.5배로 확대한 것이다.

<57> 본 발명에서 첨가된 레벨링제 중의 하나인 폴리에테르 변성 폴리디메틸실록산은 소수성 유기 고분자 및 친수성 졸겔 테트라에틸실리케이트를 잘 조화시키면서 적절하고 균일한 표면장력을 유지하여 단시간 내에 우수한 표면 레벨링 즉, 코팅층 평탄화를 나타냄을 확인할 수 있었다.

<58> **<실험예 2> 유/무기 하이브리드 코팅층의 계면 결합력 특성**

<59> 도 7은 상기 실시예 2에 따라 유/무기 하이브리드 코팅 용액을 제조하고, 플라스틱 기관 위에 분무 도장한 후 75°C에서 1시간 동안 경화시킨 시편에 십자 칼날 격자를 인위적으로 형성하고, 투명 접착 테이프를 붙였다가 떼어내는 x-cut 시험을 실시하여 탈락 격자가 없이 코팅층이 잘 붙어있는 모습을 2배로 확대한 사진을 나타낸 것이다.

<60> 상기 실시예 1~3에서 알 수 있듯이, 졸겔 실리케이트 자체는 건조과정에서 큰 수축이 발생하므로, 첨가량이 임계 범위를 벗어날 때에는 x-cut 시험에서 격자가 탈락한다. 하지만, 본 발명에서는 테트라에틸실리케이트의 함량이 10% 미만인 경우, 85°C 이하의 중합과정에서 첨가된 테트라메틸에틸실란 결합제가 플라스틱 모재와 코팅층을 잘 결합해 줌을 확인할 수 있었다.

<61> **<실험예 3> 유/무기 하이브리드 코팅층의 표면조도 특성**

- <62> 도 8은 본 발명의 유/무기 하이브리드 코팅 용액으로 플라스틱 기판 위에 분무 도장하고 75℃에서 1시간 동안 경화시킨 다음, 레이저 표면 조도기로 표면 거칠기를 측정된 결과를 나타낸 것이다.
- <63> 도 8에 나타내는 바와 같이 표면이 매우 매끈함을 알 수 있으며, 이는 상기 실험예 1에서 보여지는 것처럼, 우수한 표면 레벨링 특성에서 비롯된 것임을 알 수 있었다. 표면조도의 지표로 평가되는 Ra값은 약 25nm로서 이는 코팅층의 광택도 및 반사도가 매우 우수함을 뒷받침한다.
- <64> **<실험예 4> 유/무기 하이브리드 코팅층의 두께**
- <65> 도 9는 본 발명의 유/무기 하이브리드 코팅 용액으로 플라스틱 기판 위에 분무 도장하고 75℃에서 1시간 동안 경화시킨 다음, 코팅층의 단면을 주사전자현미경으로 관찰하여 1500배 확대한 사진을 나타낸 것이다.
- <66> 분무 도장 방식으로 각 방향을 통해 8 회 정도 분무한 경우 코팅층의 두께는 약 18 μ m 정도로 나타났으며, 분무량을 조절할 경우, 그 이하의 두께도 충분히 가능함을 확인하였다.
- <67> 상기한 코팅제는 외장코팅제, 섬유접착제, 콘솔박스 섬유 코팅용 결합제로 사용되며, 외장코팅제의 경우에는 내마모성과 계면결합력이 현저히 개선되고, 섬유접착제 및 콘솔박스 섬유 코팅용 결합제는 계면결합력이 현저히 개선된다.

발명의 효과

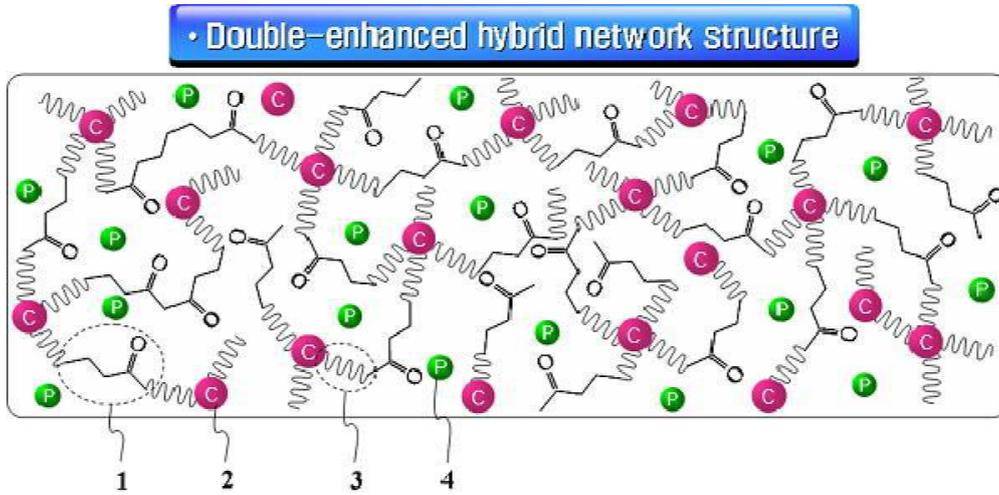
- <68> 상기한 바와 같은 본 발명의 유/무기 하이브리드 코팅도료는 기존의 UV 중합 방식에 비해 세라믹 성분의 보강으로 내마모성, 내화학성 내부식성을 현저히 증가할 수 있으며, 기존의 하이브리드 방식에 비해서 무기 졸겔 실리케이트 첨가뿐만 아니라 세라믹 나노 입자를 추가로 첨가하므로 내마모성을 이중적으로 강화할 수 있고, 기존 코팅 용액에 비해 플라스틱, 금속, 세라믹 제품의 표면을 보호하는 성능을 더욱 향상시킬 수 있어서 결과적으로 제품의 내구성을 더 증가시킬 수 있다.
- <69> 또한, 본 발명은 UV를 전혀 사용하지 않고, 또한, 신나와 같은 유해 용매 없이 물과 알코올만 용매로 사용하는 친환경 코팅제이므로, 환경규제에 대비할 수 있을 뿐 아니라 향후 코팅 분야의 추세에 부합할 수 있다.
- <70> 아울러, 첨가된 결합제에 의해 모재와의 계면 결합력이 매우 향상되어 코팅층이 벗겨지는 문제를 상당히 개선할 수 있다.
- <71> 또한 본 발명의 유/무기 하이브리드 코팅제는 표면장력이 낮은 알코올이 함유되어 있어, 도료 분무 도장 시 신나와 같은 용제를 사용할 필요가 없고, 아크릴계 레벨링 첨가제로 인해 도장 후 레벨링 특성이 매우 우수하여 코팅 환경도 크게 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

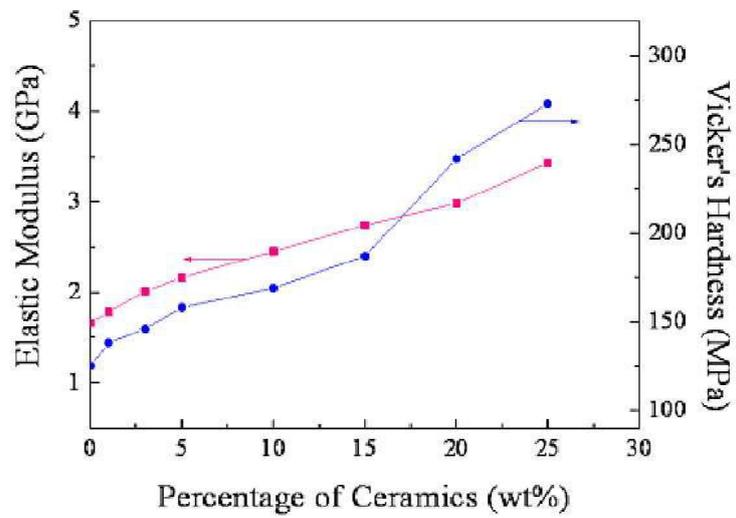
- <1> 도 1은 본 발명에 따른 유/무기 하이브리드 코팅제의 화학적 구조 개요도.
- <2> 도 2는 본 발명에 따라 제조된 유/무기 하이브리드 코팅제를 이용한 코팅층의 경도를 나타낸 그래프.
- <3> 도 3 기존의 UV 중합 코팅층 (A; 비커스경도 131 MPa)과 본 발명의 코팅제를 사용한 코팅층의 다이아몬드 압입자의 압입 흔적을 50배의 비율로 각각 나타내는 사진
- <4> 도 4는 본 발명의 코팅제를 이용한 코팅층의 비커스 경도와 박리 특성을 나타내는 그래프.
- <5> 도 5는 본 발명의 코팅제의 중합온도와 중합시간에 따른 비커스 경도를 나타내는 그래프.
- <6> 도 6은 본 발명의 유/무기 하이브리드 코팅제를 플라스틱 기판 위에 분무 도장하였을 때, 도장 직후 코팅층에 인위적으로 주름을 형성시킨 사진(C)과, 5분 뒤의 코팅층의 레벨링 상태를 나타낸 사진(D), 이를 75℃에서 1시간 동안 경화시킨 후 표면 광택을 나타내는 사진(E)을 각각 1.5배로 확대한 사진.
- <7> 도 7은 본 발명의 유/무기 하이브리드 코팅제를 이용한 코팅층의 x-cut 시험 실시 후 모습을 2배로 확대한 사진.
- <8> 도 8은 본 발명의 유/무기 하이브리드 코팅제 코팅층의 표면 거칠기를 측정된 결과를 나타내는 도면.
- <9> 도 9는 본 발명의 유/무기 하이브리드 코팅제의 코팅층 단면을 주사전자현미경으로 관찰하여 1500배 확대한 사진.

도면

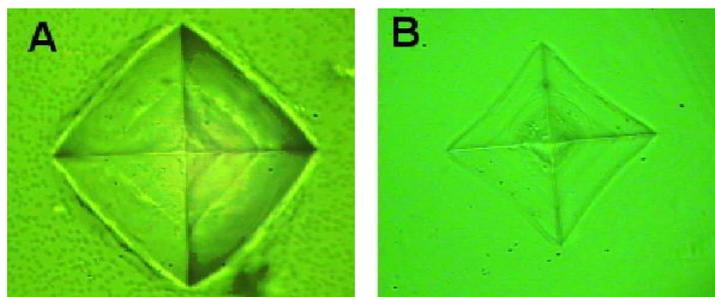
도면1



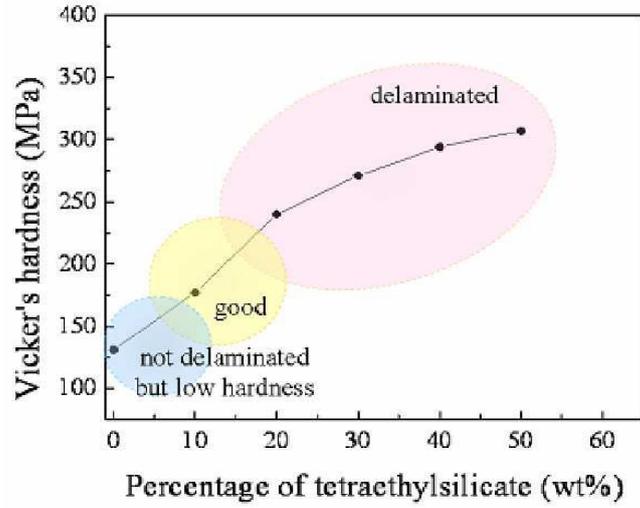
도면2



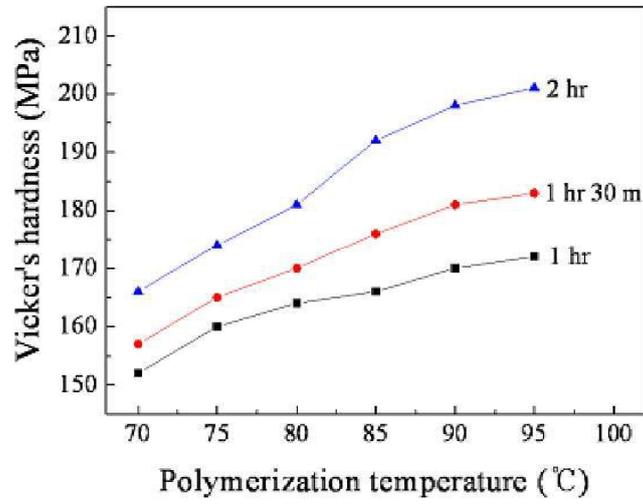
도면3



도면4



도면5



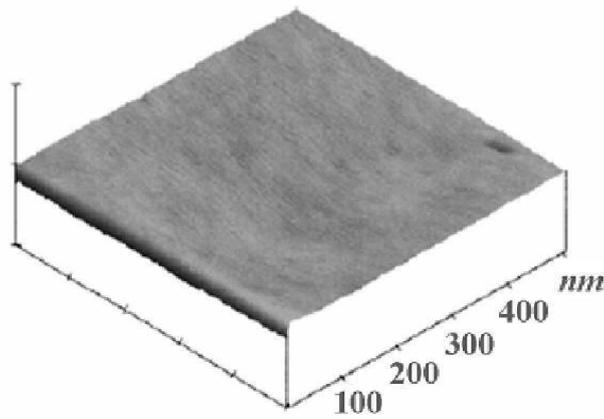
도면6



도면7



도면8



도면9

