



등록특허 10-2242079



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월21일
(11) 등록번호 10-2242079
(24) 등록일자 2021년04월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 7/40 (2018.01) *C09D 101/02* (2006.01)
C09D 15/00 (2006.01) *C09D 191/06* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09D 7/65 (2018.01)
C09D 101/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7029127
- (22) 출원일자(국제) 2014년03월05일
심사청구일자 2019년03월04일
- (85) 번역문제출일자 2015년10월13일
- (65) 공개번호 10-2015-0127273
- (43) 공개일자 2015년11월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2014/000557
- (87) 국제공개번호 WO 2014/139644
국제공개일자 2014년09월18일

(30) 우선권주장
10 2013 004 554.1 2013년03월15일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문현

EP02080791 A1*

US20020198293 A1*

WO2011147825 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 유밀

(54) 발명의 명칭 셀룰로스 함유 페인트 시스템

(57) 요약

본 발명은, a) 화학적으로 비개질된 셀룰로스, b) 임의로 폴리올레핀 왁스 및/또는 피셔-트롭쉬 왁스 및/또는 아미드 왁스 및/또는 생물계 왁스, c) 막 형성제 및 d) 임의로 용매 또는 물, e) 임의로 안료, 및 f) 임의로 휘발성 및/또는 비휘발성 첨가제를 함유하는 페인트 시스템으로서, 상기 화학적으로 비개질된 셀룰로스는 평균 섬유 길이가 7 내지 100 μm 이고 평균 종횡비가 5 미만인, 페인트 시스템에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C09D 15/00 (2013.01)

C09D 191/06 (2013.01)

C09D 7/70 (2018.01)

(72) 발명자

브뢰퍼 마누엘

독일 82140 올힝 블라우마이젠햄슈트라쎄 11

파레스 슈테파니

독일 67551 보름즈 펠제르슈트라쎄 26

명세서

청구범위

청구항 1

페인트로서,

- a) 화학적으로 비개질된 셀룰로스,
- b) 폴리올레핀 왁스, 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 왁스, 아미드 왁스, 및 생물계(biobased) 왁스로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 왁스, 및
- c) 막 형성제를 포함하고,

상기 페인트는 d) 용매 또는 물, e) 안료, 및 f) 휘발성 첨가제 및 비휘발성 첨가제에서 선택된 적어도 하나의 첨가제 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있고,

상기 화학적으로 비개질된 셀룰로스의 평균 섬유 길이가 7 내지 100 μm 이고, 평균 종횡비가 5 미만이고,

상기 왁스가, D99가 100 μm 이하인 마이크론화 형태로 사용되는, 페인트.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학적으로 비개질된 셀룰로스가, 상기 페인트를 기준으로 하여, 0.1 내지 12.0중량%의 양으로 사용되는, 페인트.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 왁스가, 상기 페인트를 기준으로 하여, 0.1 내지 12.0중량%의 양으로 사용되는, 페인트.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 왁스가, 상기 페인트를 기준으로 하여, 0.1 내지 12.0중량%의 양으로 사용되는, 페인트.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 막 형성제가 에폭시 수지 그룹(1- 또는 2-성분), 폴리우레탄 그룹(1- 또는 2-성분), 아크릴레이트 수지 그룹, 셀룰로스 유도체 그룹, 셀룰로스 니트레이트 그룹, 셀룰로스 에스테르 그룹, 또는 알키드 수지 그룹 중 하나로부터 사용되는, 페인트.

청구항 6

페인트의 질감(tactility) 및 내스크래치성을 개선시키는 방법으로서, 상기 페인트가 폴리올레핀 왁스, 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 왁스, 아미드 왁스, 및 생물계(biobased) 왁스로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 왁스, 및 평균 섬유 길이가 7 내지 100 μm 이고 평균 종횡비가 5 이하인 화학적으로 비개질된 셀룰로스와 혼합되고,

상기 왁스가, D99가 100 μm 이하인 마이크론화 형태로 사용되는, 방법.

청구항 7

페인트의 침강 및 재분산 거동과 질감 및 내스크래치성을 개선시키는 방법으로서, 상기 페인트가 폴리올레핀 왁스, 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 왁스, 아미드 왁스, 및 생물계(biobased) 왁스로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 왁스, 및 평균 섬유 길이가 7 내지 100 μm 이고 평균 종횡비가 5 이하인 화학적으로 비개질된 셀룰로스와 혼합되고,

상기 왁스가, D99가 100 μm 이하인 마이크론화 형태로 사용되는, 방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 화학적으로 비개질된 셀룰로스가, 상기 페인트를 기준으로 하여, 0.1 내지

12.0중량%의 양으로 사용되는, 방법.

청구항 9

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 왁스가, 상기 페인트를 기준으로 하여, 0.1 내지 12.0중량%의 양으로 사용되는, 방법.

청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 페인트가 가교결합제, 가교결합 촉진제, 유동 조절 보조제 (assistant), 습윤 보조제, 소포제, 가소제, 안료, UV 안정제, 산화방지제 및 기타 조제(auxiliary)로 이루어진 군에서 선택된 휘발성 첨가제 및 비휘발성 첨가제 중 적어도 하나의 첨가제와 함께 사용되는, 페인트.

청구항 11

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 페인트가 가교결합제, 가교결합 촉진제, 유동 조절 보조제, 습윤 보조제, 소포제, 가소제, 안료, UV 안정제, 산화방지제 및 기타 조제로 이루어진 군에서 선택된 휘발성 첨가제 및 비휘발성 첨가제 중 적어도 하나의 첨가제와 함께 사용되는, 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은, 화학적으로 비개질된 셀룰로스-함유 페인트 시스템에 관한 것이며, 또한 침강 및 재분산 거동을 개선시키고, 내스크래치성 및 질감(tactility)을 현저히 개선시키기 위한 페인트에서의 셀룰로스/왁스 배합물의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

페인트는 일반적으로 DIN EN 971-1에 따라, 규정된 일련의 성질들을 갖는 코팅재로 될 것으로 이해된다. 액체, 페이스트 또는 그 밖의 분말 형태의 코팅재로서, 페인트는 상기 표준에 따라, 장식 성질, 보호 성질, 및 또한 임의로, 특정 공업적 성질을 갖는 시각적 은폐 코팅을 생성하는 기능을 갖는다. 언급된 시스템 중에서, 페인트는 막 형성제(알카드 수지 페인트, 아크릴레이트 수지 페인트, 셀룰로스 니트레이트 페인트, 에폭시 수지 페인트, 폴리우레탄 수지 페인트 등)의 특성에 따라 분류될 수 있다. 결합제는, 상기 표준에 따라, 건조되고/되거나 경화되는 코팅의 안료 비함유 및 충전제 비함유 분획으로서 정의된다. 그러므로, 결합제는 막 형성제로 그리고 첨가제의 비휘발성 분획으로 구성된다. 비건조 및/또는 비경화 페인트 시스템은 일반적으로 막 형성제, 예를 들면, 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄, 셀룰로스 유도체, 아크릴레이트 수지 등으로 구성되고, 임의로 용매, 첨가제, 충전제 및 안료와 같은 추가 성분으로 구성된다. 용매 비함유 시스템은, 예를 들면, 수성 기반에서, 분산액계 페인트로서 통상적으로 사용되거나, 또는 이미 액체 형태인 막 형성제(예: 액체 단량체)에 대해, 완전히 용매 비함유이다. 페인트 시스템은 첨가제와 추가로 혼합하여 목적하는 서비스 성질을 발생시킨다. 따라서, 예를 들면, 미세화 왁스를 가하여 도장된 표면에 개선된 내스크래치성, 소광성(matting), 연마에 대한 내성 및 금속 마킹(marking)에 대한 내성을 부여한다[예를 들면, 다음 참조: Fette, Seifen, Anstrichmittel 87, No. 5, pages 214-216 (1985)]. 페인트 표면의 유사한 효과적 보호는 특정한 실리콘을 가

하여 달성되며, 이는 왁스와 유사하게, 건조된 페인트의 미끄럼 마찰 계수(coefficient of sliding friction)를 저하시켜, 블로킹 현상을 감소시키고, 이에 따라 내스크래치성을 개선시킨다(참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 18, Section 4.3 Paints & Coatings, Weinheim, 1991, pages 466). 내스크래치성은, 예를 들면, 바닥 및 가구, 예를 들면, 책상, 식탁 등의 경우에서, 또는 다양한 일용 제품, 예를 들면, 장난감의 경우에서와 같이, 기계적 응력을 받는 페인트 시스템 및 페인트 코트(coat)에 대해서 특히 중요하다. 그러나, 특히 바닥(floor)의 경우는, 내스크래치성 외에도, 발밀의 안정감 및 이에 따른 미끄러짐 위험 감소 - 즉, 미끄럼 마찰 계수 증가가 또한 중요한 역할을 한다. 일용 제품 및 가구 표면의 경우, 기분 좋은 질감이 종종 바람직하다. 측정에 의하여 정량화될 수 있는 미끄럼 마찰 및 내스크래치성과 대조적으로, 질감은 정성적으로만 측정될 수 있다. 감촉(touch)의 척도로서, 예를 들면, "연질"(연질 감촉), 벨벳 같은, 매끄러운, 거친, 딱딱한 등과 같은 용어들이 사용된다. 연질 감촉(touch)/촉감(feel) 효과는 특정한 왁스 또는 실리콘을 가함에 의해, 또는 직접적으로 매우 유연한 폴리우레탄 결합체에 의하여 일반적인 페인트 시스템에서 수득된다. 여기서 연질 내지는 벨벳 같은 감촉은 통상적으로, 요구되는 내스크래치성과 직접적으로 모순된다. 특히 도장된 목재 표면의 경우, 더욱이, 인공적, 인위적 질감은 종종 사용자에 의한 주관적 품질 격하로 이어진다. 요건은, 그 대신, 천연 목재의 질감에 상응하는 질감을 갖는 도장된 표면에 대한 것이다.

[0003] 시장에서는, 사용시 장기간 견고성(robustness)과 함께 연질 및 천연 촉감을 갖는 도장 표면에 대한 요구가 진행중이며, 이는 일반적으로 내스크래치성 개선에 의하여 달성된다. 두 성질 모두를 함께 페인트 시스템에서 조합하는 것은 힘들다.

[0004] 페인트에 셀룰로스를 사용하는 것은 이제까지 셀룰로스 유도체에 제한되었다. 그 이유는 셀룰로스가 모든 통상적인 유기 용매 및 특히 물에 절대적으로 불용성이기 때문이다. 그러므로, 이제까지, 셀룰로스 유도체만이 페인트에 사용되었다(참조: BASF Handbook, Lackiertechnik, Vincentz-Verlag, 2002, Section on Raw Materials, page 45). 특히 셀룰로스 니트레이트 및 셀룰로스 에스테르는 페인트 시스템에서 애쥬번트(adjuvant)로서, 또한 막 형성제로서 많이 기재된 바 있다. 예를 들면, 셀룰로스는 유기 및 무기 산과의 상이한 에스테르화 수준으로 개질되어 셀룰로스 니트레이트 및 또한 아세트산, 프로피온산 및 부티르산 에스테르를 형성할 수 있다. 셀룰로스와 유기산과의 에스테르는 특히 개선된 광 안정성 및 감소된 가연성으로 인하여 셀룰로스 니트레이트와 상이하다. 또한, 셀룰로스 에스테르는 셀룰로스 니트레이트의 열 안정성 및 저온 안정성에 대한 개선인 열 안정성 및 저온 안정성으로 구별되지만, 이는 기타 수지 및 유기 용매와의 보다 불량한 혼화성의 희생이 따른다. 이러한 단점은 혼합 에스테르의 사용을 통해 어느 정도로 보상될 수 있다.

[0005] 셀룰로스계 충전제는 통상적으로 액상 페인트 시스템의 레올로지 성질을 조절하기 위한 메틸 또는 에틸 에테르의 형태로 사용된다. 반대로, 페인트에 화학적으로 비개질된 셀룰로스를 사용하는 데 대해서는 거의 공지된 바가 없다. 예를 들면, WO 제2011/075837호에는 페인트 적용을 위한 나노결정성 셀룰로스 및 실란화된 나노결정성 셀룰로스가 기재되어 있다. 나노결정성 셀룰로스(NCC)는 정제 셀룰로스로부터 수득되며, 이는, 예를 들면, 초음파 처리하에, 산성 가수분해 및 후속적 분산에 의하여 수득된다. 이에 따라 개별적인 피브릴로 분해되는, 셀룰로스 섬유는 직경이 5 내지 70nm이고 길이가 250nm 이하이다. 그러나, 소광 효과 및 표면의 소수성 성질 감소뿐만 아니라, 사용된 폴리우레탄 페인트의 내스크래치성 감소가 나노결정성 셀룰로스의 사용을 통하여 관찰되었다. 당해 효과는 단지 실란화 및 이에 따라 화학적으로 개질된 나노결정성 셀룰로스의 사용에 의하여 보상되거나 과잉보상될 수 있을 뿐이었다.

[0006] WO 제2010/043397호에는 코팅용 침가제로서의 초미세 셀룰로스의 용도가 언급되어 있다. 이 셀룰로스는 역시 직경이 20nm 내지 15μm인 매우 미세한 셀룰로스 입자를 나타낸다. 초미세 셀룰로스의 사용으로, 피복된 표면의 일부에 대한 소광 효과 및 증가된 내스크래치성이 수득되었다.

[0007] 추가로, 셀룰로스의 불용성 및 막 형성제에 대한 밀도차로 인하여, 셀룰로스-함유 페인트 시스템은 불안정하고 신속한 침강 경향이 있다. 이는 점도가 낮은 페인트 시스템에 대해서 특히 그러하다. 페인트 시스템을 저장할 때 발생되는 분리로 인해 페인트 시스템은 다루기에 더 곤란하게 된다. 주로 셀룰로스로 이루어진, 단시간 후 형성되는 침강물은 극도로 조밀(compact)하고 재분산시키기 매우 곤란하다.

[0008] 그러므로, 페인트 시스템 중의 침가제 성분으로서 화학적으로 비개질된 셀룰로스의 사용에 대한 심각한 단점이 존재하며, 따라서 이를 단점을 개선시킬 필요가 있다.

[0009] 놀랍게도, 정의된 평균 섬유 길이 및 정의된 평균 종횡비를 갖는 화학적으로 비개질된 셀룰로스를 사용하는 페인트 시스템이, 외관상 천연의 연질 질감을 전달하고, 또한 코팅의 일부에 개선된 내스크래치성을 나타내며, 폴리에틸렌 왁스 및/또는 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 왁스 및/또는 아미드 왁스 및/또는 생물계 왁스와

배합시, 침강에 대한 페인트 제형의 예측하지 못한 안정화를 얻는다는 것이 밝혀졌다.

[0010] 추가로, 이러한 배합물을 사용함으로써, 놀랍게도, 내스크래치성의 현저한 개선을 달성하는 것이 가능했다.

발명의 내용

[0011] 그러므로, 본 발명의 주제는

[0012] a) 화학적으로 비개질된 셀룰로스,

[0013] b) 임의로 폴리올레핀 왁스 및/또는 피셔-트롭쉬 왁스 및/또는 아미드 왁스 및/또는 생물계 왁스,

[0014] c) 막 형성제,

[0015] d) 임의로 용매 또는 물,

[0016] e) 임의로 안료, 및

[0017] f) 임의로 휘발성 및/또는 비휘발성 첨가제를 포함하는 페인트 시스템으로서,

[0018] 상기 화학적으로 비개질된 셀룰로스의 평균 섬유 길이는 7 내지 100 μm , 바람직하게는 15 내지 100 μm , 보다 바람직하게는 15 내지 50 μm 이고, 평균 종횡비가 5 미만인 페인트 시스템이다.

[0019] 본 발명의 추가의 주제는 페인트 시스템의 침강 및 재분산 거동, 및 내스크래치성을 개선시키는 방법으로서, 상기 페인트 시스템은 하나 이상의 폴리올레핀 왁스 및/또는 피셔-트롭쉬 왁스 및/또는 아미드 왁스 및/또는 생물계 왁스, 및 평균 섬유 길이가 7 내지 100 μm , 바람직하게는 15 내지 100 μm , 보다 바람직하게는 15 내지 50 μm 이고 평균 종횡비가 5 미만인 화학적으로 비개질된 셀룰로스와 혼합되는, 방법이다. 페인트 시스템은 안료 및 용매 또는 물, 및 또한 추가의 휘발성 및/또는 비휘발성 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[0020] 평균 섬유 길이가 7 내지 100 μm , 바람직하게는 15 내지 100 μm , 보다 바람직하게는 15 내지 50 μm 이고 평균 종횡비가 5 미만인 화학적으로 비개질된 셀룰로스의 첨가를 통하여, 셀룰로스를 첨가하지 않은 코팅에 비하여 코팅의 내스크래치성 및 질감의 개선을 달성하는 것이 가능하다는 것을 고려하여, 본 발명은 추가로 코팅(완전히 경화된 페인트 시스템)의 내스크래치성을 개선하고 부드러운 질감을 수득하기 위한 방법으로서, 상기 페인트 시스템은 평균 섬유 길이가 7 내지 100 μm , 바람직하게는 15 내지 100 μm , 보다 바람직하게는 15 내지 50 μm 이고 평균 종횡비가 5 미만인 화학적으로 비개질된 셀룰로스와 혼합되는 방법에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 페인트 시스템은 안료 및 용매 및/또는 물 및과, 또한 추가의 휘발성 및/또는 비휘발성 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[0022] 고려되는 안료, 막 형성제, 조제(auxiliary) 및 용매는 원칙적으로, 예를 들면, 문헌[참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 18, section on Paints & Coatings, Weinheim, 1991, page 368ff] 또는 문헌[참조: BASF Handbook, Lackiertechnik, Vincentz-Verlag, 2002, section on Raw Materials, page 28ff]에 기재된 바와 같은 모든 적합한 물질을 포함한다.

[0023] 결합제는 건조되고/되거나 경화되는 코팅의 안료 비함유 및 충전제 비함유 분획을 구성하는 것으로 DIN 971-1과 유사하게 이해된다. 막 형성제 뿐만 아니라, 이는 기타 비휘발성 첨가제를 추가로 포함한다. 코팅은 완전히 경화되고/되거나 건조된 페인트 시스템인 것으로 이해된다(참조: BASF Handbook, Lackiertechnik, Vincentz-Verlag, 2002, section on Raw Materials, page 26).

[0024] 본 발명에 따르는 적합한 막 형성제는 폴리우레탄계 수지 및 에폭시계 수지 둘 다이며, 이들은 1-성분 뿐만 아니라 2-성분 형태이다. 추가로 적합한 막 형성제는, 셀룰로스 유도체, 예를 들면, 셀룰로스 니트레이트 및 셀룰로스 에스테르 외에도, 예를 들면, 알카드 수지 및 또한 아크릴레이트계 수지, 예를 들면, 폴리메틸 메타크릴레이트를 포함한다.

[0025] 에폭시계 막 형성제는, 추가의 반응물(경화제)과 함께, 적어도 2관능성 에폭사이드-함유 단량체, 예를 들면, 비스페놀 A 비스글리시딜 에테르, 디글리시딜 혼사하이드로프탈레이트 등, 또는 프리폴리머 또는 매크로모노머를 통하여 가교결합한 중부가 수지(polyaddition resin)이다. 이는 그러므로, 통상적으로 2-성분 수지로서 가공된다. 통상적인 경화제는 아민, 산 무수물, 또는 카복실산이다. 사용되는 아민은 종종 지방족 디아민, 예를 들

면, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민 등이고, 또한 지환족 아민, 예를 들면, 이소포론디아민 등, 또는 방향족 디아민, 예를 들면, 1,3-디아미노벤젠 등이다. 사용되는 산 무수물은, 예를 들면, 프탈산 무수물 또는 트리멜리트산 무수물의 디에스테르를 포함한다. 이러한 종류의 에폭시계 막 형성제 및 이의 페인트에의 적용, 및 또한 적합한 용매계, 용매 비함유 및 수계 양태는 문헌[참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 18, Paints & Coatings, section 2.10, Weinheim, 1991, pages 407-412]에 기재되어 있다.

[0026] 폴리우레탄계 막 형성제도 마찬가지로 중부가 수지이며, 이는 이소시아네이트-함유 단량체로부터 다가 알콜과 함께 반응된 것이다. 수지의 화학 조성에 따라, 1-성분 PU 페인트와 2-성분 PU 페인트가 구별된다. 통상적인 이소시아네이트-함유 단량체는, 예를 들면, 톨루엔 디이소시아네이트(TDI) 및 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI), 중합체성 디페닐메탄 디이소시아네이트(PMDI), 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)를 기본으로 한다. 폴리올은 통상적으로 폴리에스테르 폴리올, 아크릴산 공중합체 및 폴리에테르 폴리올로서 상이한 복잡도(complexity)로 사용된다. PU 수지는 용매-함유, 용매 비함유 및 또한 수계 시스템으로서 존재한다. 페인트용 PU 수지는 문헌[참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 18, Paints & Coatings, section 2.9, Weinheim, 1991, pages 403-407]에 상세히 기재되어 있다.

[0027] 폴리에스테르는 포화 폴리에스테르 결합제 및 불포화 폴리에스테르 결합제로 나눌 수 있다. 폴리에스테르 결합제는 다가 카복실산, 예를 들면, 테레프탈산, 이소프탈산, 트리멜리트산, 아디프산, 세박산, 이랑체 지방산 등으로부터 그리고 폴리올, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 글리세롤, 부탄디올, 헥산디올, 트리메틸올프로판 등으로부터 형성된다. 디카복실산 및 폴리올의 강성(rigidity)에 따라, 기계적 성질은 연질 내지는 경질로 변할 수 있다. 불포화 폴리에스테르는 중합체성 비닐 그룹을 추가로 갖고, 이는 UV 광 또는 라디칼 개시제를 통하여 가교결합할 수 있다. 페인트용 폴리에스테르는 문헌[참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 18, Paints & Coatings, section 2.6 & 2.7, Weinheim, 1991, pages 395-403]에 기재되어 있다.

[0028] 알키드 수지는 폴리에스테르의 그룹에 속한다. 이들은, 이들의 건조 메커니즘에 따라, 공기-건조 및 오븐-건조 시스템으로 나뉜다. 화학적 용어에서, 알키드 수지는 오일 및/또는 불포화 지방산, 예를 들면, 리놀레산, 올레산 등의 존재하에 다가 알콜, 예를 들면, 글리세롤, 펜타에리트리톨 등과 다염기산, 예를 들면, 프탈산, 프탈산 무수물, 테레프탈산 등과의 반응에 의하여 형성된다. 알키드 수지는 통상적으로 건조제(siccative)라고 하는, 가교결합-촉진 촉매와 혼합한다. 알키드 수지 및 이의 양태는, 예를 들면, 문헌[참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 18, Paints & Coatings, section 2.6, Weinheim, 1991, pages 389-395]에 기재되어 있다.

[0029] 가장 중요한 셀룰로스계 막 형성제는 셀룰로스 니트레이트 및 셀룰로스 에스테르, 예를 들면, 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 아세토부티레이트 및 셀룰로스 프로피오네이트를 포함한다. 이러한 셀룰로스 유도체의 원료는 정제된 천연 셀룰로스(native cellulose)이고, 이는 통상적으로 목재로부터 직접 수득한다. 유도화제의 예는 니트로화 산(nitrating acid)이고 또한, 예를 들면, 아세트산, 프로피온산, 부티르산의 무수물이다. 화학적으로 미처리된 셀룰로스와는 대조적으로, 셀룰로스 유도체는 유기 용매, 특히 아세톤 및 에틸 아세테이트에 가용성이다. 셀룰로스 유도체 막 형성제는 문헌[참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 18, Paints & Coatings, section 2.6, Weinheim, 1991, pages 369-374]에 기재되어 있다.

[0030] 산업적으로, 셀룰로스는 이의 매우 즉각적인 구입용이성 때문에 특히 흥미롭다. 셀룰로스는 자연 상태에서 가장 빈번하게 발생하는 유기 화합물이고, 따라서 또한 가장 상용되는 다당류이다. 재생 가능한 원료로서, 이는 식물 세포벽의 주요 성분을 약 50중량% 구성한다. 셀룰로스는 단량체 글루코스로 이루어진 중합체이며, 이는 β -1,4-글루코스 결합을 통하여 연결되고, 수 백 내지 만 개의 반복 단위로 이루어진다. 셀룰로스내 글루코스 분자는 각각 서로에 대하여 180°로 트위스트되어 있다. 이로 인해, 예를 들면, 글루코스 중합체 전분과는 대조적으로, 중합체가 선형이 된다. 화학 산업의 원료로서의 셀룰로스의 산업적 이용은 다양한 적용 영역으로 확장된다. 이의 물리적 이용은 제지에서 그리고 또한 의복 생산을 위한 원료로서의 이의 용도를 포함한다. 이러한 목적으로 주로 이용되는 셀룰로스의 원료는 목재 및 면이다.

[0031] 목재에서, 셀룰로스는 특히 미세한 결정성 마이크로피브릴(microfibril)의 형태로 존재하며, 이는 수소 결합을

통하여 뭉쳐져 매크로피브릴(macrofibril)을 형성한다. 헤미셀룰로스(hemicellulose) 및 리그닌과 함께, 이러한 매크로피브릴은 식물 세포의 세포벽을 형성한다.

[0032] 셀룰로스는 다양한 세포 소화 절차를 통하여 목재로부터 산업적으로 수득된다. 이러한 절차에서, 리그닌 및 헤미셀룰로스는 파괴되고 용해된다. 화학적 증해 절차 중에서, 황산염 공정(알칼리성) 및 아황산염 공정(산성)이 구별된다. 예를 들면, 아황산염 공정으로는, 목재 칩을 증가된 압력하에 승온에서 물 및 이산화황(SO_2)으로 증해시킨다. 이러한 작업에서, 리그닌은 설폰화에 의하여 절단되어 수용성 염, 리그노설폰산으로 전환되고, 이는 섬유로부터 제거하기 용이하다. 목재에서 우세한 pH에 따라, 존재하는 헤미셀룰로스는 산성 가수분해에 의하여 당으로 전환된다. 이어서, 이 공정으로부터 수득한 셀룰로스는 화학적으로 추가로 개질되거나 유도체화될 수 있다. 대안적으로, 세척 후, 화학적으로 미처리된 충전제가 수득될 수 있다. 기타의, 덜 현저한 증해 절차는 기계적 및 열기계적 절차 및 또한 열화학기계적 증해 절차를 기반으로 한다.

[0033] 본 발명의 목적을 위하여, 이러한 증해 절차에서의 셀룰로스는 화학적으로 개질되지 않는다. 문헌[참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 5, Weinheim, 1986, section on Cellulose, pages 375ff]은 셀룰로스에 대한 보다 상세한 설명을 포함한다.

[0034] 본 발명의 의미에서 적합한 셀룰로스는 레이저 회절에 의하여 측정한 입자 크기가 $D99 \leq 100\mu\text{m}$, 바람직하게는 $D99 \leq 50\mu\text{m}$ 인 화학적으로 비개질된 셀룰로스이다. $D99$ 의 숫자는 입자 혼합물에 존재하는 최대 입자 크기를 나타낸다. 상응하는 셀룰로스 분말이 또한 임의로, 분별, 예를 들면, 스크리닝, 또는 씨빙(sieving), 예를 들면, 마이크론화에 의하여 보다 조악한 셀룰로스 물질로부터 수득된다. 셀룰로스는, 예를 들면, 문헌[참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 5, Weinheim, 1986, section on Cellulose, pages 375ff]에 기재되어 있다.

[0035] 화학적으로 비개질된 셀룰로스는, 페인트 시스템을 기준으로 하여, 0.1 내지 12중량%, 바람직하게는 0.2 내지 6 중량%, 보다 바람직하게는 1.0 내지 2.0중량%의 양으로 사용된다.

[0036] 합성 탄화수소 왁스, 예를 들면, 폴리올레핀 왁스는 적합한 왁스 성분이다. 이들 왁스는 분지형 또는 비분지형 폴리올레핀 중합체의 열 분해에 의하여 또는 올레핀의 직접 중합에 의하여 생성될 수 있다. 적합한 중합 공정의 예는 라디칼 공정을 포함하며, 여기서, 올레핀, 일반적으로 에틸렌은 고압 및 고온에서 반응하여 중합체 쇄를 어느 정도의 분지도로 형성하고; 더욱이, 에틸렌 및/또는 고급 1-올레핀, 예를 들면, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 등은 유기금속 촉매, 예를 들면, 지글러-나타 또는 메탈로센 촉매를 사용하여 중합되어 비분지형 또는 분지형 왁스를 형성하는 공정이 고려된다. 올레핀 단독중합체 및 공중합체 왁스의 상응하는 제조방법은, 예를 들면, 문헌[참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 28, Weinheim, 1996, sections 6.1.1./6.1.2.(고압 중합, 왁스), section 6.1.2.(지글러-나타 중합, 메탈로센 촉매를 이용한 중합), 및 section 6.1.4.(열분해)]에 기재되어 있다.

[0037] 추가로, 피셔-트롭쉬 왁스로 공지된 왁스가 사용될 수 있다. 이들 왁스는 합성 기체로부터 촉매적으로 생성되고, 폴리에틸렌 왁스와는 더 낮은 평균 몰 질량, 보다 협소한 몰 질량 분포 및 더 낮은 용융 점도에 있어서 상이하다.

[0038] 사용되는 탄화수소 왁스는 관능화되지 않거나 극성 그룹을 통하여 관능화될 수 있다. 이러한 극성 관능기의 도입은, 비극성 왁스의 상응하는 개질에 의하여, 예로서, 극성 올레핀 단량체, 예를 들면, α, β -불포화 카복실산 및/또는 이의 유도체, 예를 들면, 아크릴산 또는 말레산 무수물의 공기 산화 또는 그래프팅-on(grafting-on)에 의하여, 후속적으로 달성될 수 있다. 또한, 극성 왁스는 에틸렌과 극성 공단량체, 예를 들면, 비닐 아세테이트 또는 아크릴산과의 공중합에 의하여; 추가로 보다 높은 분자 질량을 갖는 비왁스형 에틸렌 단독중합체 및 공중합체의 산화적 분해에 의하여 생성될 수 있다. 상응하는 예는, 예를 들면, 문헌(참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 28, Weinheim, 1996, section 6.1.5)에 기재되어 있다.

[0039] 추가로 적합한 극성 왁스는, 예를 들면, 비교적 장쇄인 카복실산, 예를 들면, 지방산과 일관능성 또는 다관능성 아민과의 반응에 의하여 수득 가능한 바와 같은, 아미드 왁스이다. 통상적으로 이러한 목적을 위하여 사용되는 지방산은 쇠 길이가 탄소수 12 내지 24, 바람직하게는 16 내지 22의 범위이고, 포화되거나 불포화될 수 있다. 바람직하게 사용되는 지방산은 C_{16} 및 C_{18} 산, 보다 특히 팔미트산 및 스테아르산 또는 두 산의 혼합물이다. 암모니아 이외에, 적합한 아민은 특히 다가 유기 아민이며, 예로는 이관능성 유기 아민이 있고, 이 경우 에틸렌디

아민이 바람직하다. 상표명 EBS 왁스(에틸렌비스스테아로일디아민)의 표준 상용 제품이고, 산업적 스테아르산 및 에틸렌디아민으로부터 생성된 왁스의 사용이 특히 바람직하다.

[0040] 더욱이, 일반적으로 극성 에스테르 왁스인, 생물계 왁스를 사용하는 것이 가능하다. 생물계 왁스는 일반적으로 재생 가능한 원료 주성분에 기반한 왁스인 것으로 이해한다. 이들은 천연 에스테르 왁스와 화학적으로 개질된 에스테르 왁스 둘 다일 수 있다. 통상적인 천연 생물계 왁스는, 예를 들면, 문헌[참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 28, Weinheim, 1996, section 2 (Waxes)]에 기재되어 있다. 이들은, 예를 들면, 팜 왁스, 예를 들면, 카나바 왁스, 그라스 왁스, 예를 들면, 칸데릴라 왁스, 사탕수수 왁스 및 스트로 왁스, 밀랍, 라이스 왁스 등을 포함한다. 화학적으로 개질된 왁스는 통상적으로 에스테르화, 에스테르 교환, 아미드화, 수소화 등에 의하여, 식물유를 기재로 한 지방산으로부터 비롯된 것이다. 이들은, 예를 들면, 식물유의 복분해 생성물을 포함한다.

[0041] 생물계 왁스는 또한, 추가로, 개질되지 않거나 정련되고/정련되거나 유도체화된 형태의 몬탄 왁스를 포함한다. 이러한 왁스에 대한 세부 정보는, 예를 들면, 문헌[참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 28, Weinheim, 1996, section 3 (Waxes)]에 기재되어 있다.

[0042] 왁스를 페인트 시스템으로 혼입시키기에 적합한 다양한 방법이 있다. 예를 들면, 왁스는 용매에 뜨거운 상태에서 용해될 수 있고, 이후 냉각시켜 페이트스 유사 조도(pastelike consistency)를 갖는 미분된, 액상 분산액 또는 조성물을 생성하고, 이를 페인트 시스템과 블렌딩한다. 또한, 용매의 존재하에 왁스를 연마하는 것도 가능하다. 한 가지 보급 기술에 따라, 왁스는 또한 고체로서, 초미분된 분말("마이크론화물")의 형태로 페인트 제형 속으로 교반된다. 초미세 분말은 연마에 의하여, 예를 들면, 공기 제트 밀에서, 또는 분무에 의하여 생성된다. 이러한 분말의 평균 입자 크기(D50 또는 중간 크기(median size))는 일반적으로 5 내지 15 μm 의 범위이다. 사용되는 왁스 마이크론화물에 대한 D99는 100 μm 이하, 바람직하게는 60 μm 이하, 보다 바람직하게는 50 μm 이하로 보유된다. 마이크론화로 연삭할 가능성을 위하여, 왁스 제품의 경도 또는 츄성은 지나치게 낮지 않도록 해야 한다.

[0043] 왁스는, 페인트 시스템을 기준으로 하여, 0.1 내지 12.0중량%, 바람직하게는 0.2 내지 6.0중량%, 보다 바람직하게는 1.0 내지 2.0중량%의 양으로 사용된다.

[0044] 화학적으로 비개질된 셀룰로스는 페인트 시스템과 왁스의 첨가 전 또는 후에 분산에 의하여 혼입될 수 있으며; 또한 마이크론화 왁스와 비개질 셀룰로스의 혼합물의 혼입에 의하여, 함께 첨가하는 것도 가능하다. 비개질 셀룰로스와 왁스를 함께 마이크론화시키고, 이들을 마이크론화 혼합물 형태로 사용하는 것이 특히 유리한 것으로 입증되었다. 여기서도 역시, 마이크론화 혼합물은 인쇄 잉크 시스템의 첨가 전 또는 후에 분산에 의하여 혼입될 수 있다. 분산 방법은 당업자에게 공지되어 있으며; 일반적으로 이는 고속 교반 또는 혼합 부재(element), 예를 들면, 마이저(Mizer) 디스크 또는 용해기 디스크를 사용하여 수행된다.

[0045] 액상 페인트 시스템 중 화학적으로 비개질된 셀룰로스는 폴리올레핀 왁스 및/또는 페셔-트롭쉬 왁스 및/또는 아미드 왁스 및/또는 생물계 왁스와의 배합에 의해, 감소된 침강 경향을 나타내고; 침강된 침강물은 보다 용이하게 재분산될 수 있다. 추가로, 설정된 페인트는 현저한 내스크래치성을 나타낸다.

[0046] 본 발명의 페인트 시스템은 추가의 휘발성 및 비휘발성 첨가제, 예를 들면, 가소제, 가교결합제, 가교결합 촉진제, UV 안정제, 산화방지제, 계면활성제, 습윤 보조제(assistant), 소포제, 틱소트로피 보조제 및 기타 보조제를 통상적인 첨가 농도로 포함할 수 있다.

[0047] 본 발명의 페인트 시스템은, 목재 페인트, 보다 특히 어떠한 종류의 목재 가구, 목재 바닥 및 목재 제품의 도장용 목재 페인트로서도 사용하기에 특히 적합한것으로 입증되었다. 본 발명에 따르는 치수를 갖는 화학적으로 비개질된 셀룰로스의 사용은 비충전 페인트와는 대조적으로, 연질 내지 목재 유사 및 천연 촉감(질감)을 발생시킨다.

[0048] 아래 실시예는 발명을 보다 상세히 설명하는 것이지만, 본 발명을 이들 실시예로 제한하는 것은 아니다.

[0049] 실시예:

[0050] 성능 시험

[0051] 본 발명의 화학적으로 비개질된 셀룰로스에 사용되는 원료는 아보셀(Arbocel) UFC M8, 아보셀 BE 600-30 PU 및 아보셀 BWW 40이었다. 비교용 물질로서 옥수수 전분 입자(제조자: Roquette GmbH)가 사용되었으며, 이는 스크

리닝에 의하여 입자 크기 분별하였다. 기타 인자들 중에서도, 상이한 입자 크기 분포들에 대한 시험이 따라서 가능하였다. 아보셀 제품도 마찬가지로 이의 입자 크기 분포에서 상이하다.

[0052] 사용된 왁스는 클라리안트 프로독테(도이칠란트) 게엠베하(Clariant Produkte (Deutschland) GmbH)의 제품군으로부터의 다음 상용 제품이었다:

- 세리더스트(Ceridust) 2051: 마이크론화 피셔-트롭쉬 왁스; D99 < 50 μm ,

- 세리더스트 3620: 마이크론화 폴리에틸렌 왁스; D99 < 50 μm ,

- 세리더스트 5551: 마이크론화 몬탄 왁스; D99 < 50 μm .

[0056] 특징적인 입자 크기들인 D50, D90 및 D99는 마스터사이저(Mastersizer) 2000(Malvern)에 의한 레이저 회절 측정을 기반으로 하여 ISO 13320-1에 따라 측정되었다. 이를 위하여 샘플은 건식 분산 유니트(Scirocco 2000)로 예비처리하였다.

표 1

사용된 왁스/글리코사이드 중합체의 입자 크기

	D50 [μm]	D90 [μm]	D99 [μm]
천연 옥수수 전분	14.2	23.2	38.8
스크리닝된 옥수수 전분	8.8	12.6	21.3
아보셀 UFC M 8	11.5	24.7	45.2
아보셀 BE 600-30 PU	34.0	85.6	276.0
아보셀 BWW 40	64.3	210.7	593.7
세리더스트 2051	7.0	12.8	21.2
세리더스트 3620	8.7	15.4	24.7
마이크론화 폴리에틸렌 왁스와 마이크론화 산화 폴리에틸렌 왁스의 혼합물	9.1	15.4	24.7
세리더스트 5551	8.7	14.7	24.5
마이크론화 폴리에틸렌 왁스와 전분과의 혼합물	6.1	11.0	18.2
아보셀 UFC M 8/ 세리더스트 3620(50:50), 분말 혼합물	9.4	18.7	33.5
아보셀 BE 600-30/ 세리더스트 3620(50:50), 분말 혼합물	15.2	62.2	176.2

[0057]

내스크래치성의 측정

[0059]

내스크래치성의 측정을 위하여, 시험하의 페인트 시스템을 유리 표면에 도포하고, 경도 시험 봉(rod)(제조원: Erichsen, TYPE 318)을 사용하여 시험하였다. 직경이 0.75mm인 보쉬(Bosch)의 조각기(engraver) 및 경도 시험 봉을 사용하여, DIN ISO 1518을 기본으로 한 방법으로 내스크래치성을 측정하였다. 스크래치 트랙(scratch track)은 길이가 약 10mm이어야 하고, 페인트에 뚜렷한 마크를 남겨야 한다. 스프링 장력의 조절에 의해, 상이한 힘들이 페인트 표면에 발휘될 수 있다. 페인트에 뚜렷한 마크를 남기기 위해서 필요한 힘을 폭넓게 다양한 페인트 제형들에 대하여 측정하였다.

[0060]

질감의 평가

[0061]

개별적인 페인트 표면들의 질감은 손등으로 문질러 평가하였다. 추가로, 평가는 독립적인 의견들을 얻기 위하여, 20명의 개인에 의해 수행되었다. 표들에 기재된 평가는 다수의 의견에 대응한다.

[0062]

미끄럼 마찰(sliding friction) 계수의 측정

[0063]

미끄럼 마찰 계수는 ASTM D2534의 방법을 기본으로 한 방법에서 모델 225-1 마찰 박리 시험기(제조원: Thwing-Albert Instruments Company)를 사용하여 측정하였다. 이를 위하여, 시험하의 페인트로 피복된 유리판을 분석 기구에 적용하였다. 이후, 상기 피복된 표면 위에 피혁 도포된 금속 캐리지(carriage)(349g)를 위치시켰다.

이후, 상기 캐리지를 일정한 속도(15cm/min)로, 피복된 유리 표면 위로 끌어당겼다. 상기 캐리지를 당기기 위하여 필요한 힘을 측정하였다. 확인된 것은 동적 미끄럼 마찰 계수였으므로, 캐리지 이동을 개시하기 위하여 필요한 초기 힘을 무시하는 것이 가능하였다.

[0064]

침강 및 재분산 거동의 시험

[0065]

측정 실린더 내에서, 조사할 각각의 샘플 4g을 2-성분 용매 함유 폴리우레탄 페인트(2 K PUR) 200g에 그리고 부틸 아세테이트 200g에 분산시키고; 분산액을 방치하였다. 침강된 침강물의 총 두께를 명시된 시간 간격 후 판독하였다. 판독된 수치가 작을수록, 상기 침강물은 더 조밀하고 침강 경향은 더 높다. 상기 측정용 실린더를 조심스럽게 와동(swirling)시켜 침강물의 재분산성을 시험하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

침강 및 재분산 거동

실시예		침강물 두께 판독치(cm)			1주 후 재분산성
		1시간 후	24시간 후	1주 후	
1(비교예)	2K PUR 중 천연 옥수수 전분	0.9	1.1	1.1	조밀한 침강물, 재분산에 다중 티핑(tipping)이 필요함
2 (본 발명)	2K PUR 중 아보셀 BE 600-30 PU	0.3	1.9	1.9	조밀한 침강물, 재분산에 다중 티핑이 필요함
3 (본 발명)	2K PUR 중 아보셀 BE 600-30 PU / 세리더스트 3620(50:50), 분말 혼합물	가시적인 침강물 없음	2.2	2.2	혼탁 내지 혼탁된 침강물; 재분산에 단일 티핑으로 충분함
4(비교예)	부틸 아세테이트 중 천연 옥수수 전분	0.8	1.0	1.0	조밀한 침강물, 재분산에 다중 티핑이 필요함
5 (본 발명)	부틸 아세테이트 중 아보셀 BE 600-30 PU	2.4	2.4	2.4	혼탁 내지 혼탁된 침강물; 재분산에 단일 티핑으로 충분함
6 (본 발명)	부틸 아세테이트 중 아보셀 BE 600-30 PU / 세리더스트 3620(50:50), 분말 혼합물	3.6	3.5	3.5	혼탁 내지 혼탁된 침강물; 재분산에 단일 티핑으로 충분함

[0066]

표 2에 나타낸 바와 같이, 침강물의 두께가 두꺼울수록, 입자가 보다 효과적으로 재분산될 수 있다. 두 시스템 모두에서, 천연 옥수수 전분은 재분산되기 곤란한 조밀한 침강물을 형성한다. 두 시스템 모두에서, 천연 셀룰로스 아보셀 BE 600-30 PU와 폴리에틸렌 왁스의 분말 혼합물은 현저히 감소된 침강 경향 및 최상의 재분산성을 나타내었다. 천연 셀룰로스 아보셀 BE 600-30 PU는 단독으로 개선된 침강 경향을 나타내었다. 2K PUR 페인트에서, 재분산성은 달성되기는 곤란하였지만, 부틸 아세테이트 중에서는 용이하게 가능하였다.

[0067]

2-성분 용매계 폴리우레탄 페인트에서의 시험:

[0068]

다음 조성을 갖는 PUR 페인트를 사용하였다:

[0070]

제형 :

제1 성분	
데스모펜(Desmophen) 1300/크실렌 중의 75%	32.0중량%
20% ESO 중의 월스로더(Walsroder) 니트로셀룰로스 E 510	1.5중량%
에틸 셀룰로스 중의 아크로날(Acronal) 4 L 10%	0.2중량%
크실렌 중의 베이실론(Baysilone) OL 17 10%	0.2중량%
에틸 아세테이트	10.4중량%
부틸 아세테이트	11.0중량%
메톡시프로필 아세테이트	10.8중량%
크실렌	8.9중량%
	75.0중량%
제2 성분	
데스모더(Desmodur) 1L	14.2중량%
데스모더 L 75	9.4중량%
크실렌	1.4중량%
	25.0중량%

[0071]

[0072]

기재된 페인트 시스템은 2% 또는 4% 마이크론화물(왁스 또는 셀룰로스 또는 왁스/셀룰로스 혼합물)과 혼합하고 닥터 블레이드(doctor blade)($60\mu\text{m}$)로 유리 표면에 도포한다. 24시간의 건조 시간 후, 또한 그 후 컨디셔닝 챔버에서 24시간 동안 저장한 후, 내스크래치성 및 미끄럼 마찰 계수를 측정할 수 있다. 그 값들을 표 3에 나타낸다.

표 3

시험된 페인트 시스템의 질감, 미끄럼 마찰 및 내스크래치성

실시 예	첨가제	질감	미끄럼 마찰 계수	내스크래치성[N]
7(비교예)	왁스 없음	부자연스러움	0.83	0.1
8(비교예)	2% 세리더스트 5551	매우 연질/연질	0.58	0.5
9(비교예)	4% 세리더스트 5551	매우 연질/연질	0.52	0.9
10(비교예)	2% 세리더스트 3715	연질	0.38	0.3
11(비교예)	4% 세리더스트 3715	연질	0.34	0.4
12(비교예)	2% 세리더스트 3620	연질	0.52	0.8
13(비교예)	4% 세리더스트 3620	연질	0.44	0.9
14(비교예)	2% 세리더스트 2051	연질	0.39	0.7
15(비교예)	4% 세리더스트 2051	연질	0.45	0.9
16 (본 발명)	2% 아보셀 UFC M8 50% + 세리더스트 3620 50%	매우 연질/연질	0.56	1.0
17 (본 발명)	4% 아보셀 UFC M8 50% + 세리더스트 3620 50%	매우 연질/연질	0.52	1.1
18 (본 발명)	2% 아보셀 BE 600-30PU 50% + 세리더스트 3620 50%	천연 목재 질감	0.69	1.0
19 (본 발명)	4% 아보셀 BE 600-30PU 50% + 세리더스트 3620 50%	천연 목재 질감	0.70	1.2
20(비교예)	2% 옥수수 전분 + PE 왁스 50/50, 함께 마이크로화됨	연질	0.67	0.8
21(비교예)	4% 옥수수 전분 + PE 왁스 50/50, 함께 마이크로화됨	연질	0.66	0.8
22(비교예)	2% 미세한 옥수수 전분로 케트(Roquette)	연질	0.63	0.8
23(비교예)	4% 미세한 옥수수 전분로 케트	연질	0.60	0.6
24(비교예)	2% 정상의 옥수수 전분로 케트	연질	0.73	0.7
25(비교예)	4% 정상의 옥수수 전분로 케트	연질	0.78	0.6
26 (본 발명)	2% 아보셀 UFC M8	매우 연질/연질	0.68	0.6
27 (본 발명)	4% 아보셀 UFC M8	매우 연질/연질	0.59	0.8
28 (본 발명)	2% 아보셀 BE 600-30 PU	천연 목재 질감	0.75	0.8
29 (본 발명)	4% 아보셀 BE 600-30 PU	천연 목재 질감	0.76	1.1
30(비교예)	2% 아보셀 BWW40	거친	0.81	0.6
31(비교예)	4% 아보셀 BWW40	거친	-	0.8

[0073]

[0074] 0.1N에서, 위에서 기재한 폴리우레탄 페인트(실시 예 3)의 내스크래치성은 매우 낮은 값이다. 아보셀 제품 아보셀 UFC M8과 아보셀 BE 600-30 PU를 가함으로써(실시 예 22 내지 25), 내스크래치성의 현저한 증가를 달성하는 것이 가능하였다. 구체적으로, 아보셀 BE 600-30 PU(실시 예 24 및 25)는 사용된 페인트의 내스크래치성을 특히 고도로 상승시킨다. 왁스/셀룰로스 혼합물의 사용(실시 예 12 내지 15)을 통하여, 페인트 시스템의 내스크래치성이 보다 더 증가된다.

[0075]

기재된 페인트 시스템에 정의된 섬유 길이와 정의된 종횡비를 갖는 화학적으로 비개질된 셀룰로스를 가하면 이의 질감에 긍정적인 영향을 미친다. 첨가 성분으로서 아보셀 UFC M8을 함유하는 실시 예 22 및 23에 기재된 페인트 시스템들 둘 다는 특히 연질 촉감의 질감으로 주목된다. 아보셀 BE 600-30를 가하면, 대조적으로, 목재 유사의 천연 감촉을 생성하였다.

[0076]

기재된 페인트 시스템이 셀룰로스와 왁스의 배합물과 혼합되는 경우(실시 예 12 내지 15), 수득한 페인트의 질감은 상용하는 셀룰로스-함유 페인트의 질감에 상응한다. 더욱이, 셀룰로스와 왁스의 배합을 통하여, 내스크래치성은 위에서 기재된 방식으로 현저히 개선되어, 특히 실시 예 14 및 15에서, 크게 증가된 내스크래치성과 함께 천연 목재 유사 질감을 생성한다.

[0077] 아보셀 BWW 40은 셀룰로스 입자의 크기 때문에 문제 없이 도포될 수 없었기 때문에 왁스와 배합하여 시험하지 않았다. 페인트 표면이 매우 불균질하였기 때문에, 4% 아보셀 BWW 40(실시예 27)을 사용하는 경우에 내스크래치성에 대한 수치를 측정하는 것도 가능하지 않았다.

[0078] 기재된 페인트 시스템에 마이크론화 왁스를 가하면 미끄럼 마찰 계수 감소를 통하여 목적하는 내스크래치성 증가가 달성된다(실시예 8 내지 15). 이는, 예를 들면, 바닥 피복의 경우에는 요구되지 않는다.

[0079] 기재된 페인트 시스템에 화학적으로 비개질된 셀룰로스를 가하면 미끄럼 마찰 계수의 단지 약간의 저하와 함께 페인트의 내스크래치성 증가가 유도된다(실시예 26 내지 29). 이러한 긍정적인 효과는 또한 화학적으로 비개질된 셀룰로스를 마이크론화 왁스와 배합하여 사용하는 경우에도 달성된다(실시예 16 내지 19).

[0080] 수계 폴리우레탄 페인트에서의 시험:

[0081] 다음 조성을 갖는 PUR 페인트가 사용되었다:

[0082] 제형

베이하이드롤(Bayhydrool) UH 2342	89.0중량%
틸염수	3.0중량%
디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르	3.0중량%
BYK 028	0.8중량%
BYK 347	0.5중량%
슈베고(Schwego) Pur 6750. 수증 5%	1.5중량%
	100.0중량%

[0083]

[0084] 이 페인트 시스템 역시 마이크론화물 2% 또는 4%와 혼합하고, 닉터 블레이드($60\mu\text{m}$)로 유리 표면에 도포하였다. 24시간의 건조 시간 및 그 이후 컨디셔닝 챔버에서의 24시간 저장 후, 내스크래치성 및 미끄럼 마찰 계수를 측정하는 것이 가능하였다. 이 값들을 표 4에 나타낸다.

표 4

실시예	첨가제	질감	미끄럼 마찰 계수	내스크래치성[N]
32(비교예)	왁스 없음	부자연스러움	0.57	0.1
33(비교예)	2% 세리더스트 5551	매우 연질/연질	0.59	0.5
34(비교예)	4% 세리더스트 5551	매우 연질/연질	0.51	0.7
35(비교예)	2% 세리더스트 3715	연질	0.52	0.5
36(비교예)	4% 세리더스트 3715	연질	0.46	0.6
37(비교예)	2% 세리더스트 3620	연질	0.51	0.5
38(비교예)	4% 세리더스트 3620	연질	0.46	0.5
39(비교예)	2% 세리더스트 2051	연질	0.47	0.6
40(비교예)	4% 세리더스트 2051	연질	0.43	0.7
41(본 발명)	2% 아보셀 UFC M8 50% + 세리더스트 3620 50%	매우 연질/연질	0.63	0.8
42(본 발명)	4% 아보셀 UFC M8 50% + 세리더스트 3620 50%	매우 연질/연질	0.55	0.9
43(본 발명)	2% 아보셀 BE 600-30PU 50% + 세리더스트 3620 50%	천연 목재 질감	0.70	1.1
44(본 발명)	4% 아보셀 BE 600-30PU 50% + 세리더스트 3620 50%	천연 목재 질감	0.69	1.2
45(비교예)	2% 옥수수 전분 + PE 왁스 50/50 함께 마이크론화	연질	0.54	0.4
46(비교예)	4% 옥수수 전분 + PE 왁스 50/50 함께 마이크론화	연질	0.48	0.5
47(비교예)	2% 미세 옥수수 전분 로케트	연질	0.66	0.3
48(비교예)	4% 미세 옥수수 전분 로케트	연질	0.64	0.4
49(비교예)	2% 정상 옥수수 전분 로케트	연질	0.71	0.3
50(비교예)	4% 정상 옥수수 전분 로케트	연질	0.70	0.4
51(본 발명)	2% 아보셀 UFC M8	매우 연질/연질	0.59	0.6
52(본 발명)	4% 아보셀 UFC M8	매우 연질/연질	0.59	0.9
53(본 발명)	2% 아보셀 BE 600-30 PU	천연 목재 질감	0.73	0.8
54(본 발명)	4% 아보셀 BE 600-30 PU	천연 목재 질감	0.74	1.1
55(비교예)	2% 아보셀 BWW40	거친	0.76	0.6
56(비교예)	4% 아보셀 BWW40	거친	-	0.8

[0085]

페인트 시스템에 아보셀 UFC M8 및 아보셀 BE 600-30 PU를 가하여(실시예 47 내지 50), 내스크래치성 증가가 달성 가능하였다. 수득한 페인트 시스템의 질감은 사용된 셀룰로스 마이크론화물의 크기에 따라 변화한다. 다소 보다 조악한 아보셀 BE 600-30 PU 변종은 천연 목재 질감을 부여한다. 아보셀과 왁스의 배합률은 내스크래치성 면에서 최상의 결과를 제공한다. 셀룰로스 마이크론화물과 왁스 마이크론화물의 혼합물을 가한 페인트의 질감은 아보셀 제품을 가한 것만에 의해 개질된 페인트의 질감과 유사하였다. 왁스 마이크론화물과 셀룰로스 마이크론화물의 배합물을 통하여, 기재된 페인트 시스템으로, 증가된 내스크래치성과 함께, 천연 목재 질감을 실현하는 것이 가능하다.

[0087]

이 시스템에서도 역시, 아보셀 BWW 40은 다시 셀룰로스 입자의 크기 때문에 도포 문제를 일으켰기 때문에, 왁스와 배합하여 시험하지 않았다. 용매계 시스템과 유사하게, 4% 아보셀 BWW 40의 농도에서는 페인트 표면이 매우 불균질하였기 때문에, 내스크래치성 값이 관찰될 수 없었다(실시예 52).

[0088]

기재된 시스템에 화학적으로 비개질된 셀룰로스를 가하면 페인트의 미끄럼 마찰 계수의 단지 약간의 저하와 함께 페인트의 내스크래치성 증가가 발생된다(실시예 51 내지 54). 이러한 긍정적인 효과는 화학적으로 비개질된 셀룰로스를 마이크론화 왁스와 배합하여 사용하는 경우에도 달성된다(실시예 41 내지 44).

[0089]

수계 아크릴 페인트에서의 시험:

[0090]

다음 조성을 갖는 아크릴 페인트를 사용하였다:

[0091]

제형

파트 1:	
i) 비아크릴 VSC 6295w/45WA	88.5중량%
ii) 부틸 글리콜	3.8중량%
iii) 에틸 디글리콜	2.0중량%
iv) 텁염수	4.0중량%
파트 2:	
i) 코텍스(Coatex) BR 100(증점제)	0.4중량%
ii) 서피놀(Surfynol) DF 110	0.5중량%
iii) BYK 348	0.2중량%
파트 3:	
i) BYK 347	0.2중량%
ii) BYK 380N	0.4중량%
	100.0중량%

[0092]

제조:

[0094]

파트 1은 용해기에서 약 1500rpm에서 약 10분 동안 교반하였다. 이후에, 파트 2로부터의 성분들을 개별적으로 연속해서 가하고, 약 2000rpm에서 10분 동안 분산시켰다. 파트 3을 용해기에 약 1000rpm에서 가하였다. 마지막으로, 왁스, 셀룰로스 또는 전분(2% 및 4%)을 1500rpm에서 혼입시키고, 20분 동안 교반하였다.

[0095]

이 페인트 역시, 이의 제법에 따라, 닥터 블레이드($60\mu\text{m}$)로 유리 표면에 도포하였다. 24시간의 건조 시간 및 이후 컨디셔닝 챔버에서의 24시간의 저장 후, 내스크래치성 및 미끄럼 마찰 계수를 측정하는 것이 가능하였다.