(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C09C 1/30
C08K 9/04

(45) 공고일자 2005년06월16일
(11) 등록번호 10-0432458
(24) 등록일자 2004년05월11일

(21) 출원번호	10-1998-0701509	(65) 공개번호	10-1999-0044273
(22) 출원일자	1998년02월27일	(43) 공개일자	1999년06월25일
번역문 제출일자	1998년02월27일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1996/003246	(87) 국제공개번호	WO 1997/08250
국제출원일자	1996년07월20일	국제공개일자	1997년03월06일

(81) 지정국

국내특허 : 아일랜드, 알바니아, 오스트레일리아, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 캐나다, 중국, 쿠바, 체코, 에스토니아, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 케냐,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탐,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 오스트리아, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 영국,

(30) 우선권주장 9517607.9 1995년08월29일 영국(GB)

(73) 특허권자
크로스필드 리미티드
영국 더블유에이5 1에이비 체쉬어 와링톤 뱅크 퀘이

(72) 발명자
알드크로프트, 데렉
영국 엘66 2와이제트 사우스 위럴 그레이트 서튼 블루베리스 워즈워쓰 웨이 5 더 게이블즈

베이츠, 샤론
영국 씨더블유11 9제트제이 체셔 샌드바흐 에틸리 히스 매이스필드 웨이 4

얼, 그레이엄, 제임스
영국 씨더블유7 1에스이 체셔 윈포드 무어스 파크 오스프리 애비뉴 21

(74) 대리인
김영
위혜숙

심사관 : 이동욱

(54) 실리카생성물및자외선경화시스템

요약

실리카가 1.5 cm^3/g 이상, 바람직하게는, 1.8 cm^3/g 이상의 공극 부피를 갖는 무정형의 실리카이며, 왁스 코팅이 광택 제거제의 6 내지 15 중량 %의 범위에서 존재하고 합성 폴리에틸렌 왁스를 포함하는 것인, 왁스로 코팅된 실리카 광택 제거제.

명세서

기술분야

본 발명은 자외선 경화 시스템의 광택 제거에 사용되는, 왁스로 코팅된 실리카 광택 제거제 및 그를 함유하는 자외선 경화 시스템에 관한 것이다.

배경기술

자외선 경화는 관능성 올리고머 및 단량체의 광개시된 중합 반응에 기초하고, 그 결과 가교 결합된 중합체 네트워크가 생성된다. 자외선 경화 가능한 코팅이 이런 식으로 자외선 에너지에 노출될 때, 극히 매끄러운 표면을 갖고 그리하여 고도의 광택이 나는, 상대적으로 경질의 필름이 제조된다. 다양한 응용 분야에서 광조사 경화된 코팅의 인기가 증가함에 따라 따라, 광택을 제어하고 감소시키는 능력이 더욱 중요시 되고 있다. 광택이 없는 표면이 완성품에 더 품위 있는 외관을 제공하고 특히 목재, 가구 및 PVC 바닥에 적용될 때, 표면의 결함을 은폐하는 것으로 널리 알려져 있고, 자외선 경화 가능한 코팅의 광택을 감소시키는 몇몇 상이한 방법들, 예를 들면 "이중 경화" 또는 "그래디언트 강도 경화" 기술, 특정 광개시제 및 비실리카 형태의 광택 제거제가 보고되어 왔다.

통상적인 실리카 광택 제거제는, 용매 및 물을 기초로 한 표면처리제의 광택을 감소시키는 데 편리하게 사용되어 왔으며, 일반적으로 배합기에 의해서 높은 농도가 필요하지만 자외선 산업 분야에서 합성 실리카가 반광택 또는 무광택 효과를 제공하기 위해 사용된다. 최적 수준의 입자가 경화된 필름 표면에 존재하도록 하기 위해 요구되는 적절한 필름 수축의 결여, 및 자외선 시스템의 고체 함량이 높은 성질은 효과적인 광택 제거를 어렵게 한다. 따라서, 허용 가능한 정도의 광택 감소를 얻기 위해서는 높은 농도의 통상적인 실리카가 필요하다. 이러한 높은 농도의 실리카는 종종 래커의 유변학적 성질을 변화시킬 수 있고, 이것은 코팅 및 경화 과정에 좋지 않은 영향을 미치고, 경화 필름의 광학적 성질을 손상시킬 수 있다.

이 문제점을 극복하기 위한 시도로, 과거에는 입자 크기가 큰 실리카의 사용이 박막 및 후막 응용 분야 모두에 대해서 제안되었다. 이러한 물질은, 특히 박막 코팅에서 허용할 수 없는 수준의 거칠기를 발생시킬 수 있고, 그 시스템의 점도에 따라서, 장기 보관시 침강하는 경향이 보다 클 수 있다. 그러므로 효율이 좋고 배합물 점도 및 필름 성질에 최소의 영향을 미치는 자외선 시스템용 합성 실리카 광택 제거제를 제공하는 것이 바람직하다.

따라서 상기 문제점들을 극복할 신규 광택 제거제가 요구된다.

정의 및 실험 절차

i. 질소 표면적 - 공극 부피

질소 표면적은, 미국의 마이크로메리틱스(Micromeritics)가 공급하는 ASAP 2400 장치에 의한 다점식 방법(multi point method)을 사용하는 브루나우어(Brunauer), 에메트(Emmett) 및 텔러(Teller) (BET)의 표준 질소 흡착 방법에 의해 측정한다. 시료를 측정 전에 1 시간 이상 동안 진공하 270??에서 탈기시킨다. 표면적은 p/po 0.98에서 흡착된 질소 가스의 부피로부터 계산한다. 이 장치는 또한 공극 크기 분포를 제공하며, 그로부터 공극 크기(D_{10})(공극의 10 %는 이 공극 크기 이하이다)를 구할 수 있다. 동일한 방식으로, 공극의 50 %(D_{50}) 및 90 %(D_{90})가 이 공극 크기 이하인 공극 크기를 얻는 것도 가능하다. 게다가 주어진 범위의 공극 크기에 대한 공극 부피(cm^3/g)는 탈착 곡선으로부터 얻을 수 있다.

ii. 자외선 시스템의 광택 제거 효율

광택 제거 효율을 실험하기 위하여, 두 개의 시판되는 자외선 경화 시스템을 연구를 위해서 선택하는데 하나는 우레탄 아크릴레이트 배합물(배합물 2)이고 하나는 전형적인 에폭시 아크릴레이트 배합물(배합물 1)이며, 그 세부 항목은 다음의 표에 나타낸 바와 같다.

배합물 2	%	배합물 1	%
에베크릴(Ebecryl) 294	62.1	에베크릴 608	44.7
N-비닐 피롤리돈	9.5	OTA 480	22.2
2-에틸 헥실 아크릴레이트	19.2	TPGDA	22.2
벤조페논	2.85	벤조페논	3.3
다로커(Darocur) 1173	0.95	이르가큐어(Irgacure) 651	2.2
실리카 광택 제거제	5.4	실리카 광택 제거제	5.4

배합물의 제조를 위해서 다음 과정을 사용하였다. 결합제 및 희석제를 60 ml 황갈색 유리병에 가하고 IKA 울트라 투랙스(Ultra Turrax) T25 균질화기(homogenizer)를 사용하여 1 분 동안 8000 rpm으로 교반시켰다. 이어서 잔여 첨가제 및 실리카를 손으로 교반시켜서 배합시키고 이어서 1 분 동안 8000 rpm으로 분산시켰다. 시스템을 탈기시키고 이어서 12 미크론(배합물 1) 또는 40 미크론 막대 도포구(배합물 2)를 사용하여 흑색 유리 플레이트에 도포하였다. 플레이트를 통상적인 산업 관행에 맞게 퓨전(Fusion) H-전구(수은등, 120 w/cm)하에서 3.5 m/분의 라인 속도로 1회의 통과로 경화시켰다. 60ㅀ(광택) 및 85ㅀ(광채)에서 광택 판독값을 BYK 다중 광택계(multiglossmeter)로 측정하였다.

iv. 중량 평균 입자 크기

중량 평균 입자 크기를 100 mm 투과 길이 렌즈를 사용하여 맬번 마스터사이저(Malvern Mastersizer)로 측정한다. 맬번 인스트루먼츠(Malvern Instruments, 영국 우스터셔 소재)에 의해 제조된 이 기기는 저 전력 He/Ne 레이저를 이용하는 프라운호퍼 회절의 원리를 사용한다. 측정 전에 시료를 물속에서 7 분 동안 초음파로 분산시켜서 수중 현탁액을 형성시켰다. 맬번 마스터사이저는 실리카의 중량 입자 크기 분포를 측정한다. 중량 평균 입자 크기(d_{50}), 10 백분위수(d_{10}) 및 90 백분위수(d_{90})는 이 기기에 의하여 산출되는 데이터로부터 쉽게 얻어진다.

v. 코팅된 실리카의 왁스 함유량

코팅된 실리카의 탄소 함유량은 레코(Leco) HF 100 유도 전기로 및 레코 CS 244 탄소 분석기로 측정한다. 존재하는 탄소를 유도 전기로를 사용하여 고온에서 이산화탄소로 전환시킨다. 가스는 이어서 적외선 검파 시스템으로 탐지한다. 얻어진 탄소 농도로 왁스 함유량(% w/w)을 계산한다.

발명의 개략적인 설명

본 발명의 첫 번째 목적은 왁스로 코팅된 실리카 광택 제거제를 제공하는 것으로서, 상기 실리카는 1.5 cm^3/g 이상, 바람직하게는 1.8 cm^3/g 이상의 공극 부피를 갖는 무정형의 실리카이고, 상기 왁스 코팅은 광택 제거제의 6 내지 15 중량 %의 범위로 존재하며 85?? 미만, 바람직하게는 80?? 미만의 융점을 갖는 합성 폴리에틸렌 왁스를 포함하는 것을 특징으로 한다.

바람직하게는, 무정형 실리카의 공극 부피가 2.5 cm^3/g 미만일 때, 왁스 코팅은 광택 제거제의 10 내지 15 중량 %의 범위이다.

본 발명의 두 번째 목적은, 3 내지 15 중량 %의 광택 제거제를 포함하는 자외선 경화 시스템을 제공하는 것으로서, 상기 광택 제거제는 왁스로 코팅된 실리카이고, 상기 실리카는 1.5 cm^3/g 이상, 바람직하게는, 1.8 cm^3/g 이상의 공극 부피를 갖는 무정형의 실리카이며, 상기 왁스 코팅은 광택 제거제의 6 내지 15 중량 %의 범위로 존재하고, 85?? 미만, 바람직하게는 80?? 미만의 융점을 갖는 합성 폴리에틸렌 왁스를 포함한다.

왁스로 코팅된 실리카 광택 제거제는, 왁스를 용해시키고 동시에 실리카를 원하는 입자 크기 분포로 분쇄하는 공정에 의해서 제조된다. 이러한 공정은 유체 에너지 밀(mill) 또는 마이크로나이저(microniser)로 가장 효과적으로 수행된다. 조작 온도는 왁스의 필요 조건에 따라서 변경될 수 있다. 유체 에너지 밀에 공급되는 공기의 유입 온도는, 왁스가 밀링 장치의 체류 시간 프로파일 이내에 녹는 것을 보증할만큼 충분히 높은 온도이어야 한다.

발명의 구체적인 설명

본 발명을 다음의 실시예에서 추가로 설명한다.

다음의 과정을 통하여 다양한 실시카에 여러가지의 왁스를 코팅하였다.

실리카 공급 원료 및 적합한 왁스(무정형의 실리카의 입자 크기와 유사한 입자 크기)의 블렌드를 180??의 공기 유입 온도로 작동하는 AFG 200 유동층 밀[알피네(Alpine) AG (독일 아우그스브르크 소재)에 의해 공급됨]에 공급하고, 분급기 속도 및 공급 속도는 바람직한 범위의 중량 평균 입자 크기를 갖는 미분된 생성물을 얻기에 적당하게 조절하였다.

다음의 특성을 갖는 무정형의 코팅된 실리카를 제조하였다.

	공극 부피 (*) (cm^3/g)	평균 입자 크기(**) (??m)	코팅	왁스 함유량(%)
실시예 1	1.2	8.4	무	
실시예 2	1.2	8.8	삼원 블렌드(1)	10.0
실시예 3	1.2	8.7	미정질(2)	11.4
실시예 4	1.2	8.2	폴리에틸렌(3)	6.0
실시예 5	1.2	8.1	폴리에틸렌(3)	11.4
실시예 6	1.8	9.2	미정질	13.2
실시예 7	1.8	7.2	미정질	8.7
실시예 8	1.8	6.9	삼원 블렌드	14.8
실시예 9	1.8	6.7	폴리에틸렌(3)	6.0
실시예 10	1.8	7.2	폴리에틸렌(3)	11.6
실시예 11	1.8	7.4	폴리에틸렌(4)	11.1

실시예 12	1.8	8.0	폴리에틸렌(5)	12.9
실시예 13	1.8	7.4	폴리에틸렌(6)	12.2
실시예 14	1.8	7.3	폴리에틸렌(7)	10.4
실시예 15	2.5	9.0	폴리에틸렌(3)	5.6
실시예 16	2.5	8.3	폴리에틸렌(3)	13.4
실시예 17	2.5	3.9	폴리에틸렌(3)	12.3
실시예 18	2.5	7.7	미정질	8.1

(*) 코팅되지 않은 무정형 실리카의 공극 부피
(**) 코팅된 실리카의 평균 입자 크기
(1) EP-A-541,359에서 개시
(2) 페트롤라이트사로부터 상품명 크라운(Crown) 700으로 입수 가능
(3) 페트롤라이트로사부터 상품명 폴리왁스(Polywax) 400으로 입수 가능(융점 79.5??)
(4) 페트롤라이트로사부터 상품명 폴리왁스 500으로 입수 가능(융점 88??)
(5) 페트롤라이트로사부터 상품명 폴리왁스 655으로 입수 가능(융점 99??)
(6) 페트롤라이트로사부터 상품명 폴리왁스 1000으로 입수 가능(융점 113??)
(7) 페트롤라이트로사부터 상품명 폴리왁스 2000으로 입수 가능(융점 126??)

이어서 60℃ 및 85℃에서의 광택 제거 효율을 두 가지 배합물 1 및 2에 대해 측정하였다. 결과를 다음 표에 요약하였는데, 낮은 숫자가 광택 제거 효과가 좋다는 것을 표시한다.

	배합물 1 60℃ 85℃	배합물 2 60℃ 85℃
실시예 1	85 96	86 100
실시예 2	82 90	85 96
실시예 3	83 97	80 95
실시예 4	91 95	81 94
실시예 5	88 98	85 96
실시예 6	88 90	84 90
실시예 7	80 95	85 96
실시예 8	88 90	78 95
실시예 9	91 93	75 93
실시예 10	54 93	9 32
실시예 11	77 98	57 92
실시예 12	89 101	75 90
실시예 13	88 99	82 99
실시예 14	88 96	83 97
실시예 15	60 95	27 79
실시예 16	57 98	13 55
실시예 17	71 98	20 76
실시예 18	91 92	83 90

나타내어진 바와 같이, 단지 실시예 10, 15, 16 및 17이 우수한 광택 제거 특성을 나타낸다.

실시예 1 내지 5에서, 사용된 코팅에 상관없이 만족스러운 광택 제거 특성이 전혀 얻어지지 않는다는 것을 알 수 있다. 실시예 1 내지 5는 1.2 cm^3/g의 공극 부피로 특성지어진다.

실시예 6 내지 14(1.8 cm^3/g의 공극 부피)에서, 실시예 10과 실시예 9의 유일한 차이점은 실리카의 왁스 함유량이지만 단지 실시예 10만이 만족스러운 광택 제거 특성을 나타내며, 이는 1.8 cm^3/g의 공극 부피에서는 6 %의 왁스 함유량은 바람직한 광택 제거 특성을 얻기에는 충분하지 않다는 것을 증명한다.

실시예 10 내지 14에서(다양한 폴리에틸렌류 왁스) 단지 실시예 10만이 만족스러운 광택 제거 효과를 나타내며, 이는 융점으로 정의된 바와 같은 폴리에틸렌 왁스의 종류가 중요하다는 것을 증명한다.

실시예 15 내지 18에서(2.5 cm^3/g의 공극 부피), 실시예 15 내지 17은, 낮은 왁스 함유량(실시예 15)에서도 만족스러운 광택 제거 특성을 나타내는 반면, 실시예 18은 8.1 % 왁스 함유량에도 불구하고 필요한 성질을 제공하지 못한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

실리카가 무정형 실리카이며 왁스가 합성 폴리에틸렌 왁스인, 왁스로 코팅된 실리카 광택 제거제에 있어서, 상기 실리카의 공극 부피가 1.5 cm^3/g 이상이고, 상기 왁스는 광택 제거제의 15 중량 % 이하의 양으로 존재하며, 상기 공극 부피 및 왁스 함유량은 왁스로 코팅된 실리카가 본 발명에서 배합물 2로 정의한 우레탄 아크릴레이트 배합물 중에 5.4 중량 %의 양으로 혼입될 경우, 60°의 입사각에서 57 광택 단위 미만의 광택 제거 효율을 얻게 하는 것을 특징으로 하는 광택 제거제.

청구항 2.

실리카가 무정형 실리카이며 왁스가 합성 폴리에틸렌 왁스인, 왁스로 코팅된 실리카 광택 제거제에 있어서, 상기 실리카의 공극 부피가 1.5 cm^3/g 이상이고, 상기 왁스는 융점이 85℃ 미만이며 광택 제거제의 5.6 내지 15 중량 %의 범위로 존재하고, 단, 실리카의 공극 부피가 1.8 cm^3/g 이하인 경우 왁스 함유량은 광택 제거제의 6 중량 %를 초과하는 것을 특징으로 하는 광택 제거제.

청구항 3.

제 2항에 있어서, 상기 공극 부피 및 왁스 함유량은, 왁스로 코팅된 실리카가 본 발명에서 배합물 2로 정의한 우레탄 아크릴레이트 배합물 중에 5.4 중량 %의 양으로 혼입될 경우, 60°의 입사각에서 57 광택 단위 미만의 광택 제거 효율을 얻게 하는 것인 광택 제거제.

청구항 4.

제 1 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 실리카의 공극 부피가 1.8 cm^3/g 이상인 광택 제거제.

청구항 5.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 실리카의 공극 부피가 2.5 cm^3/g 이하인 광택 제거제.

청구항 6.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 왁스 코팅이 광택 제거제의 6 내지 15 중량 %의 범위로 존재하는 것인 광택 제거제.

청구항 7.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 왁스 코팅이 광택 제거제의 10 내지 15 중량 %의 범위로 존재하는 것인 광택 제거제.

청구항 8.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 공극 부피 및 왁스 함유량은, 왁스로 코팅된 실리카가 본 발명에서 배합물 2로 정의한 우레탄 아크릴레이트 배합물 중에 5.4 중량 %의 양으로 혼입될 경우, 60°의 입사각에서 27 광택 단위 이하의 광택 제거 효율을 얻게 하는 것인 광택 제거제.

청구항 9.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 공극 부피 및 왁스 함유량은, 왁스로 코팅된 실리카가 본 발명에서 배합물 2로 정의한 우레탄 아크릴레이트 배합물 중에 5.4 중량 %의 양으로 혼입될 경우, 60°의 입사각에서 20 광택 단위 이하의 광택 제거 효율을 얻게 하는 것인 광택 제거제.

청구항 10.

제 1항에 있어서, 상기 왁스의 융점이 85℃ 미만인 광택 제거제.

청구항 11.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 왁스의 융점이 80℃ 미만인 광택 제거제.

청구항 12.

상기 제 1항 또는 제 2항에서 청구한 광택 제거제를 3 내지 15 중량 % 포함하는 자외선 경화 가능한 시스템.

청구항 13.

합성 폴리 에틸렌 왁스로 코팅된 무정형 실리카의 형태인 광택 제거제를 3 내지 15 중량 % 포함하며, 상기 실리카의 공극 부피가 1.5 cm^3/g 이상이고, 상기 왁스 코팅은 광택 제거제의 5.6 내지 15 중량 %의 범위의 양으로 존재하며, 단, 실리카의 공극 부피가 1.8 cm^3/g 이하인 경우, 왁스 함유량은 광택 제거제의 6 중량 %를 초과하는 것을 특징으로 하는 자외선 경화 가능한 시스템.