



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년07월25일  
 (11) 등록번호 10-1423193  
 (24) 등록일자 2014년07월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C09D 4/02 (2006.01) B05D 1/30 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-0038386  
 (22) 출원일자 2013년04월09일  
 심사청구일자 2013년05월29일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR100703856 B1  
 KR100724797 B1  
 KR100759101 B1  
 KR101210905 B1

(73) 특허권자  
 주식회사 노루비케미칼  
 충청남도 천안시 서북구 백석공단1로 111 (백석동)  
 (72) 발명자  
 안재범  
 경기도 안양시 만안구 안양천서로 311, 110동 1803호 (안양동, 삼성래미안아파트)  
 최영훈  
 충청남도 천안시 동남구 통정3로 68, 112동 801호 (신방동, 신방한성필하우스아파트)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 박영우

전체 청구항 수 : 총 7 항

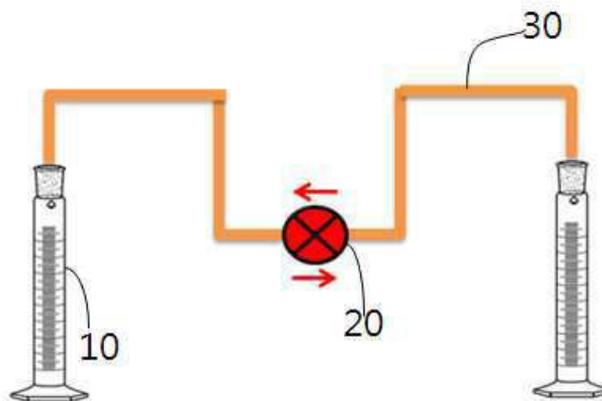
심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 **플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물 및 이를 이용한 플로우 코팅방법**

**(57) 요약**

플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물은 플로우 코팅방법을 수행하여 폴리카보네이트 소재에 코팅막을 형성하는데 적용되는 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물로서, 불포화기를 갖는 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머 20 내지 35중량부와, 3 내지 4관능의 불포화기를 갖는 아크릴레이트 단량체 15 내지 25중량부와, 자외선 흡수제, 광 안정제를 포함하는 첨가제 1 내지 4 중량부와, 광중합 개시제 1 내지 3 중량부 및 에테르계 용제 38 내지 55 중량부를 포함하는 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물을 포함하는 조성을 갖는다. 상술한 조성을 갖는 도료 조성물은 폴리카보네이트 소재의 자동차 헤드램프 성형품에 도장하여 경도 및 내후성을 향상시키며, 플로우 코팅 시에도 소재의 투명성을 저해하지 않고, 또한 회수하여 재사용이 가능하다.

**대표도 - 도1**



(72) 발명자

**김영석**

충청남도 천안시 서북구 봉정로 235, 203호 (성정동)

**김순기**

충청남도 천안시 서북구 성정공원6길 40,705호(성정동, 홈오피스텔)

**정영희**

충청남도 천안시 서북구 봉서산샛길 63, 406동 702호 (쌍용동, 쌍용주공9단지아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10042121

부처명 지식경제부

연구사업명 청정생산기반 전문기술개발 사업

연구과제명 VOCs 환경규제 대응을 위한 무용제 솔리드 도료 적용 자동차 헤드램프 렌즈용 도료 회수율 95%이상 플로우 코팅 공정개발

기여율 1/1

주관기관 (주)노루비케미칼

연구기간 2012.06.01 ~ 2015.05.31

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

플로우 코팅방법을 수행하여 폴리카보네이트 소재에 코팅막을 형성하는데 적용되는 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물에 있어서,

6 내지 10관능의 불포화기를 갖고, 1,000 내지 2,000의 수평균 분자량을 갖는 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머 20 내지 35중량부;

트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트 중에서 선택된 3 내지 4관능의 불포화기를 갖는 아크릴레이트 단량체 15 내지 25중량부;

자외선 흡수제, 광 안정제를 포함하는 첨가제 1 내지 4 중량부;

광중합 개시제 1 내지 3 중량부; 및

에테르계 용제 38 내지 55 중량부를 포함하는 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제 1항에 있어서, 상기 에테르계 용제는 에틸렌 글리콜 에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 헥실 에테르, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 터셔리 부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 페닐 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물.

**청구항 5**

제1 폴리카보네이트 소재에 청구항 1항의 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물을 플로우 코팅시켜 제1 예비 코팅막을 형성하는 단계;

상기 제1 예비 코팅막 형성이후 흘러내린 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물을 회수하는 단계; 및

제2 폴리카보네이트 소재에 회수된 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물 이용한 플로우 코팅시켜 제2 예비 코팅막을 형성하는 단계를 포함하는 플로우 코팅방법.

**청구항 6**

제 5항에 있어서, 상기 제1 및 제2 폴리카보네이트 소재는 자동차 헤드램프인 것을 특징으로 하는 플로우 코팅 방법.

**청구항 7**

제5 항에 있어서, 상기 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물 용제로 프로필렌 글리콜 메틸 에테르를 사용하는 것을 특징으로 하는 플로우 코팅방법.

**청구항 8**

제 5항에 있어서, 제1 예비 코팅막을 형성한 이후 자외선 경화 공정을 수행함으로써 제1 폴리카보네이트 소재의 표면에 투명한 플로우 코팅막을 형성하는 단계 및 제2 예비 코팅막을 형성한 이후 자외선 경화 공정을 수행함으로써 제2 폴리카보네이트 소재의 표면에 투명한 플로우 코팅막을 형성하는 단계를 더 수행하는 것을 특징으로 하는 플로우 코팅방법.

**청구항 9**

청구항 1항의 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물이 플로우 코팅된 후 자외선 경화되어 형성된 플로우 코팅막을 포함하는 자동차 헤드램프.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물 및 이를 이용한 플로우 코팅방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 플로우 코팅 방법을 사용하여 폴리카보네이트 소재에 적용 가능한 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물 및 이를 이용한 플로우 코팅방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 자동차 헤드램프는 가볍고 투명성, 내충격성, 내열성 등이 우수하다는 이유로 폴리카보네이트 소재가 널리 사용되고 있으나, 반면 경도가 낮고 스크래치가 생기기 쉬우며, 내후성이 취약하기 때문에 이를 보완하기 위하여 그 표면에 경도 및 내후성이 우수한 도료 조성물을 도장하는 것이 일반적이며, 이미 많은 회사들에 의하여 이러한 자외선 경화형 도료 조성물이 개발되어 있다(대한민국 특허 공개번호 제10-1999-0073009호 및 제10-1994-0700236호).

[0003] 하지만, 이들 도료 조성물은 도장하는 방법 즉, 스프레이 방식에 적용하기 위한 도료 조성물에 국한되어 있는 실정므로, 도장 시의 작업성을 위하여 도료 내에 휘발성 유기용제가 적어도 60% 이상 함유되어 있으며, 이 중 약 70%는 피도체에 부착되지 못하고 공기 중으로 휘발되므로 대기 오염의 문제와 더불어 도료의 사용량이 필요 이상으로 늘어나는 원인이 된다.

[0004] 따라서 최근에는 도료를 피도체에 흘림으로써 도장하고 피도체에 묻지 않고 흘러 내린 도료는 회수하여 재사용하는 방식인 플로우 코팅에 대한 연구 개발이 활발히 진행되고 있다. 플로우 코팅 방식은 스프레이 방식과 달리 도장 시에 대기 중으로 휘발되는 도료가 거의 없고 아래로 흘러내린 도료는 회수하여 사용하기 때문에 환경오염에 대한 우려가 적다. 또한 스프레이 도장에 비하여 도료의 점도가 높아도 도장이 가능하기 때문에 용제 저감이 가능하며, 더 나아가서는 완전한 무용제 타입의 UV 경화형 도료의 달성이 가능하다는 장점이 있다.

[0005] 하지만, 기존의 코팅 도료를 그대로 사용하여 플로우 코팅을 실시할 경우에는 내부의 유기용제 및 모노머에 의하여 폴리카보네이트 소재가 침식되어 발생하는 백화현상을 피하기가 힘들다. 이는 폴리카보네이트 소재의 내화학성이 취약한데다 플로우 코팅의 경우에는 스프레이 코팅에 비하여 도료가 소재에 머무는 시간이 길기 때문이다. 스프레이 코팅은 진술한 바와 같이 도료가 미립화 되어 피도체에 부착하므로 대부분의 유기 용제는 도장과 동시에 휘발되어 소재의 침식이 잘 나타나지 않으나 플로우 코팅은 도료가 피도체에 부착한 후 유기용제가 서서히 휘발되기 때문에 휘발되는 동안 소재에 침투하여 침식을 유발하게 된다. 또한, 종래의 도료를 플로우 코팅에 적용 시 한 번 사용한 도료를 그대로 회수하여 여러 번 사용할 경우 유기용제의 휘발에 의하여 도료의 점도가 상승하여 작업성을 그대로 유지하기가 힘들다는 문제점이 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 본 발명은 이러한 종래기술의 문제점을 해결하고자, 폴리카보네이트 소재에 도장하여 경도 및 내후성을 향상시키며, 플로우 코팅 시에도 소재의 투명성을 저해하지 않고, 회수하여 재사용이 가능한 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물을 제공하는데 있다.

[0007] 또한, 본 발명은 상술한 특성을 갖는 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물을 이용하여 대기 오염 방지 및 상기 도료 조성물의 재사용으로 원가 절감 등의 효과를 얻을 수 있는 플로우 코팅 방법을 제공하는데 있다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 본 발명의 과제를 달성하기 위한 본 실시예들에 따른 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물은 플로우 코팅방

법을 수행하여 폴리카보네이트 소재에 코팅막을 형성하데 적용되는 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물서, 불포화기를 갖는 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머 20 내지 35중량부와, 3 내지 4관능의 불포화기를 갖는 아크릴레이트 단량체 15 내지 25중량부와, 자외선 흡수제, 광 안정제를 포함하는 첨가제 1 내지 4 중량부와, 광중합 개시제 1 내지 3 중량부 및 알코올계 또는 에테르계 용제 38 내지 55 중량부를 포함하는 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물을 포함하는 조성을 갖는다.

[0009] 일 실시예에 따르면, 상기 불포화기를 갖는 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고는 6 내지 10관능의 불포화기를 갖고, 1,000 내지 2,000의 수평균 분자량을 갖는 것이 바람직하다.

[0010] 일 실시예에 따르면, 상기 3 내지 4관능의 불포화기를 갖는 아크릴레이트 단량체는 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트 등이 사용될 수 있다. 이들은 단독 또는 둘이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0011] 일 실시예에 따르면, 상기 알코올계는 메틸 알코올, 에틸 알코올, 노르말 프로필 알코올, 이소프로필 알코올, 노르말 부틸 알코올, 이소부틸 알코올, 2-부틸 알코올, 디아세톤 알코올 중에서 선택된 어느 하나이고, 상기 에테르계 용제는 에틸렌 글리콜 에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 핵실 에테르, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 터셔리 부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 페닐 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 중에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.

[0012] 본 발명의 다른 과제를 달성하기 위한 플로우 코팅방법은 제1 폴리카보네이트 소재에 청구항 1항의 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물을 플로우 코팅시켜 제1 예비 코팅막을 형성하는 단계와, 상기 제1 예비 코팅막 형성 이후 흘러내린 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물을 회수하는 단계 및 회수된 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물을 제2 폴리카보네이트 소재에 플로우 코팅시켜 제2 예비 코팅막을 형성하는 단계를 포함한다.

[0013] 일 실시예에 의하면, 상기 제1 및 제2 폴리카보네이트 소재는 자동차 헤드램프인 것이 바람직하며, 상기 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물 용제로 이소프로필 알코올 또는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르를 사용하는 것이 바람직하다.

[0014] 일 실예로서, 제1 예비 코팅막 및 제2 예비 코팅막을 형성한 이후 자외선 경화 공정을 수행함으로써 제1 및 제2 상기 폴리카보네이트 소재의 표면에 투명한 플로우 코팅막을 형성할 수 있다.

**발명의 효과**

[0015] 본 발명에 따른 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물은 폴리카보네이트 소재의 자동차 헤드램프 성형품에 도장하여 경도 및 내후성을 향상시키며, 플로우 코팅 시에도 소재의 투명성을 저해하지 않고, 또한 회수하여 재사용이 가능한 특징을 갖는다.

[0016] 또한, 상기 플로우 코팅용 자외선 경화형 도료 조성물은 그대로 회수하여 여러 번 사용할 경우 용제의 휘발이 최소화되어 도료의 점도가 상승되는 것을 방지함으로써 도장의 작업성을 그대로 유지할 수 있는 장점을 갖는다.

[0017] 또한, 플로우 코팅용 자외선 경화형 도료 조성물을 이용한 코팅방법은 기존의 스프레이용 코팅 도료에 비해 용제의 함량이 낮을 뿐만 아니라 용매의 휘발성이 크지 않아 대기 오염 방지, 도료 재사용으로 원가 절감 등의 효과를 얻을 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0018] 도 1은 본 발명의 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물의 회수율을 평가하기 위한 평가장치를 나타내는 도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0019] 이하, 본 발명의 실시예에 따른 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물 및 이의를 이용한 플로우 코팅 방법에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적

으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

- [0020] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0021] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0022] 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물은 플로우 코팅방법을 수행하여 폴리카보네이트 소재에 코팅막을 형성하데 적용되는 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물로서, 불포화기를 갖는 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 불포화기를 갖는 아크릴레이트 단량체를 수지로 사용하고, 자외선 흡수제와 광안정제를 포함하는 첨가제, 광중합 개시제 및 비휘발성 용제를 포함하는 조성을 갖는다.
- [0024] 구체적으로 상기 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물은 불포화기를 갖는 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머 20 내지 35중량부, 3 내지 4관능의 불포화기를 갖는 아크릴레이트 단량체 15 내지 25중량부, 자외선 흡수제, 광안정제를 포함하는 첨가제 1 내지 4 중량부, 광중합 개시제 1 내지 2.5 중량부 및 알코올계 또는 에테르계 용제가 혼합된 조성을 갖는다.
- [0025] 일 예로서, 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물에 적용되는 불포화기를 갖는 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 6 내지 10관능의 불포화기를 갖는 동시에 수평균 분자량이 1,000 내지 2,000인 것을 사용할 수 있다.
- [0026] 상기 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 불포화 관능기가 6 미만일 경우 형성하고자 하는 플로우 코팅도막의 경화밀도가 낮아져 코팅도막 물성의 저하를 초래된다. 반면에, 불포화 관능기가 10을 초과하는 경우에는 경화 및 건조 공정시 수축이 심하여 코팅도막 표면에 크랙이 발생하는 문제점이 초래된다.
- [0027] 따라서, 상기 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 6 내지 10의 불포화 관능기를 갖는 것이 바람직하며, 6 내지 8의 불포화 관능기를 갖는 것이 보다 바람직하다.
- [0028] 또한, 상기 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 수평균 분자량이 1,000 미만인 경우는 경화밀도가 높아져 코팅도막의 부착성이 저하되는 문제점이 초래된다. 반면에 수평균 분자량이 2,000을 초과하는 경우에는 경화성이 저하되어 코팅도막 물성이 저하되는 문제점이 초래된다.
- [0029] 상기 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물 100 중량부에 대하여 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 함량이 20 중량부 미만일 경우 원하는 플로우 코팅도막 물성이 충분히 발휘되지 못하여 경도가 저하는 문제점이 초래되고, 35중량부를 초과하여 사용할 경우에는 경화 도료 조성물의 점도가 상승됨으로 인해 플로우 코팅의 작업성이 나빠지며, 경화 수축에 의한 도막 표면의 크랙을 유발되는 문제점이 초래된다. 따라서, 상기 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 20 내지 35 중량부로 사용하는 것이 바람직하며, 25 내지 30 중량부를 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0030] 일 예로서, 불포화기를 갖는 아크릴레이트 단량체로 헥산디올디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리트릴트리아크릴레이트, 펜타에리트릴테트라아크릴레이트, 디펜타에리트릴헥사아크릴레이트 등이 사용될 수 있다.
- [0031] 그러나, 본 발명에서는 플로우 코팅시 폴리카보네이트 소재의 종류에 따라서 모노머에 의해 소재에 침식이 발생하는 문제점을 미연에 방지하기 위해 상기에 명기한 단량체 중 폴리카보네이트 소재에 침식을 유발하는 2관능의 불포화기를 갖는 아크릴레이트 단량체인 헥산디올디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디아크릴레이트의 2관능기수를 가지는 단량체의 사용을 배제하였다.
- [0032] 즉, 본 발명의 플로우 코팅용 자외선 경화형 코팅도료의 경우 2 관능의 아크릴레이트 단량체를 사용하지 않고 3

내지 4관능의 아크릴레이트 단량체만을 사용하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에의 아크릴레이트 단량체로 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트등을 사용하는 것이 바람직하며, 이들은 단독 또는 둘 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

- [0033] 상기 아크릴레이트 단량체의 불포화 관능기가 2미만일 경우 조성물의 플로우 코팅시 폴리카보네이트 소재의 침식이 유발되는 문제점이 있고, 불포화 관능기가 4를 초과할 경우에는 코팅도막 형성시 경화 수축이 심하여 코팅도막의 표면에 크랙이 발생하는 문제점이 초래된다.
- [0034] 상기 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물 100 중량부에 대하여 불포화 기를 갖는 아크릴레이트 단량체의 함량이 15 중량부 미만일 경우에는 올리고머의 함량이 상대적으로 증가하여 도료 조성물의 점도가 상승되어 작업성이 낮아지는 문제점이 초래된다. 반면에 그 함량이 25중량부를 초과할 경우에는 플로우 코팅도막 물성을 나타내는 올리고머의 양이 상대적으로 줄어들어 경도 저하 등의 물성저하가 발생하는 문제점이 초래된다. 따라서, 상기 불포화 기를 갖는 아크릴레이트 단량체는 15 내지 25 중량부로 사용하는 것이 바람직하며, 17 내지 22 중량부를 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0035] 일 예로서, 본 실시예의 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물에 적용되는 첨가제는 자외선 흡수제 및 광안정제를 포함한다. 본 발명에서 첨가제 중에서 자외선 흡수제와 광안정제는 경화 도막의 내후성을 향상시키는 역할을 수행하기 위해 약 1 내지 4 중량부가 사용된다. .
- [0036] 상기 첨가제 중 적용 가능한 자외선 흡수제의 예로는 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-디터트펜틸페놀, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-6-(1-메틸-1-페닐에틸)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀 등의 벤조트리아졸 계열과 2-[4-[(2-하이드록시-3-도데실록시프로필)옥시]-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[4-[(2-하이드록시-3-트리데실록시프로필)옥시]-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진 등의 트리아진 계열을 들 수 있으며, 그 중에서도 내후성의 측면에서 트리아진 계열의 자외선 흡수제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0037] 또한, 상기 첨가제중 안정제는 힌터드 아민계 광안정제를 사용되며, 일 예로서 2,4-비스[N-부틸-N-(1-사이클로헥실록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아미노]-6-(2-하이드록시에틸아민)-1,3,5-트리아진, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트 등이 사용될 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0038] 일 실시예에 따르면, 상기 첨가제 중에서 자외선 흡수제와 힌터드 아민계 광안정제는 2:1의 비율로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 상기 자외선 흡수제 및 힌터드 아민계 광안정제를 포함하는 첨가물의 함량이 도료 조성물 100 중량부를 기준으로 1 중량부 미만일 경우 플로우 코팅도막의 내후성 저하를 초래하여 촉진 내후성 후에 플로우 코팅도막 표면에 크랙, 박리, 황변 등을 유발할 수 있으며, 4 중량부 이상 함유될 경우에는 경화 단계에서 광중합 개시제가 자외선을 흡수하는 것을 방해하여 플로우 코팅도막의 미경화를 초래할 수 있다.
- [0039] 광중합 개시제는 라디칼을 형성시켜 올리고머와 단량체 성분의 중합반응을 일으키기 위해 사용하였다. 광중합 개시제의 예로서는 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 2-하이드록시-1-{4-[4-(2-하이드록시-2-메틸-프로피오닐)-벤질]-페닐}-2-메틸-프로판-1-올, 벤조페논 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0040] 일 예로서, 상기 광중합 개시제는 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물 100 중량부에 대하여 1 내지 3 중량부가 포함되는 것이 바람직하며, 1.5 내지 2.5 중량부가 포함되는 것이 더욱 바람직하다. 광중합 개시제가 1중량부 미만으로 포함되면 경화성 저하 및 그로 인한 도막 물성의 저하를 초래한다.
- [0041] 특히 자외선 안정제로 사용되는 첨가제로 인해 도막 경화에 필요한 충분한 자외선을 받지 못하게 되어 부착성이 저하되는 결과를 초래할 수 있다. 반대로 광중합 개시제가 3 중량부 이상 포함되면 미반응 개시제로 인한 도막 물성 저하 및 도료 가격 상승을 유발한다.
- [0042] 상기 용제는 도료의 작업성 향상을 위하여 사용하며, 일반적으로 널리 사용하는 용매를 사용할 수 있으나 본 발명에서는 플로우 코팅이 가능한 도료 조성물을 목적으로 하고 있으므로, 폴리카보네이트 소재에 오래 머물러도 소재에 침식을 유발하지 않아야 한다는 점에서 알코올계 용제 또는 에테르계 용제를 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 플로우 코팅 시에는 사용한 도료 조성물을 회수하여 재사용하게 되므로 반복하여 사용하더라도 도료 조성물의 점도, 비중 등의 변화가 없는 것이 바람직하며, 이러한 측면에서 휘발속도가 부틸 아세테이트 100을 기준으로 하였을 때 30 내지 80인 조건에 해당하는 알코올계 용제 및 에테르계 용제 등이 사용될 수 있다.

- [0043] 본 발명의 적용되는 용제의 부틸 아세테이트 100 기준으로 휘발속도가 30보다 낮으면 도막 내의 용제가 완전히 휘발되지 못한 채 자외선 경화가 이루어져 도막의 물성이 저하되는 원인이 되며, 반대로 휘발속도가 80이상인 경우에는 플로우 코팅 작업 중에 대기 중으로 휘발되는 용제의 양이 많아져 도료의 재사용이 힘들다는 문제가 있다.
- [0044] 본 발명의 도료 조성물에 포함되는 용제는 함량은 플로우 코팅 도장 공정의 작업성을 고려 및 도료의 회수 안정성을 고려하여 38 내지 55 중량부 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하다. 40 내지 50중량부 범위 내에서 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0045] 상술한 조성을 갖는 본 발명의 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물은 폴리카보네이트 소재의 자동차 헤드램프 성형품에 도장하여 경도 및 내후성을 향상시키며, 플로우 코팅 시에도 소재의 투명성을 저해하지 않고, 또한 회수하여 재사용이 가능하다. 또한, 상기 플로우 코팅용 자외선 경화형 도료 조성물은 그대로 회수하여 여러 번 사용할 경우 용제의 휘발이 최소화되어 도료의 점도가 상승되는 것을 방지함으로써 도장의 작업성을 그대로 유지할 수 있는 장점을 갖는다.
- [0046] 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물을 이용한 플로우 코팅방법
- [0047] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리카보네이트 소재에 플로우 코팅막을 형성하는 플로우 코팅방법은 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물을 적용하여 아래 공정을 수행함으로써 수행될 수 있다.
- [0048] 먼저, 제1 폴리카보네이트 소재들에 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물을 플로우 코팅시켜 제1 예비 코팅막을 형성하는 제1 공정을 수행한다. 일 예로서, 상기 제1 폴리카보네이트 소재들은 자동차의 헤드램프들일 수 있다. 여기서 적용되는 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물은 위에서 구체적으로 설명하였기에 중복을 피하기 위하여 생략한다.
- [0049] 일 예로서, 제1 예비 코팅막이 형성된 제1 폴리카보네이트 소재는 건조 챔버 이송되어 자외선 경화 공정이 수행됨으로서 상기 제1 폴리카보네이트 소재의 표면에는 투명한 강화 제1 플로우 코팅막이 형성될 수 있다.
- [0050] 이어서, 상기 제1 폴리카보네이트 소재들의 예비 코팅막 형성시 흘러내린 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물을 포집하여 회수하는 제2 공정을 수행한다.
- [0051] 일 예로서, 상기 코팅용 자외선 경화 도료 조성물을 포집은 플로우 코팅 공정에서 상기 제1 예비막 형성시 상기 제1 폴리카보네이트 소재를 따라 그 아래로 흘러내린 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물이 별도의 포집 탱크내에 수집됨으로서 이루어질 수 있다.
- [0052] 이어서, 제2 폴리카보네이트 소재들에 회수된 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물을 플로우 코팅시켜 제2 예비 코팅막을 형성하는 공정을 수행할 수 있다. 여기서 적용되는 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물은 위에서 구체적으로 설명하였기에 중복을 피하기 위하여 생략한다.
- [0053] 이후, 제2 예비 코팅막이 형성된 제2 폴리카보네이트 소재는 건조 챔버 이송되어 자외선 경화 공정이 수행됨으로서 상기 제2 폴리카보네이트 소재의 표면에는 투명한 강화 제2 플로우 코팅막이 형성될 수 있다.
- [0054] 즉, 상기 제1 플로우 코팅막이 형성된 제1 폴리카보네이트 소재 및 제2 플로우 코팅막이 형성된 제2 폴리카보네이트 소재는 본 발명의 조성을 갖는 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물이 플로우 코팅된 후 자외선 경화되어 형성된 플로우 코팅막이 그 표면에 형성된 헤드램프인 것이 바람직하다.
- [0055] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 합성예, 실시예, 비교예 및 실험예를 제시하였으나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시 예에 한정되는 것은 아니다.
- [0056] [실시예 및 비교예의 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물 제조]
- [0057] 불포화기를 갖는 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머(A), 불포화기를 갖는 아크릴레이트 단량체(B), 자외선 흡수제(D), 광안정제(E), 광중합 개시제(F) 및 유기용제(C)를 하기 표 1의 조성비로 각각 혼합하여 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물을 제조하였다.

[0058] [표 1]

성분		함량(중량%)					
		실시예1	비교예1	비교예2	실시예2	비교예3	비교예4
A	6관능 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머	27	27	27	27	27	27
B	헥산디올 디아크릴레이트	-	20	-	-	-	-
	트리메틸올프로판 트리아크릴레이트	20	-	-	20	20	20
	디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트	-	-	20	-	-	-
C	이소프로필 알코올	-	-	-	48	-	-
	프로필렌 글리콜 메틸 에테르	48	48	48	-	-	48
	부틸 아세테이트	-	-	-	-	48	-
D	트리아진계 자외선 흡수제	2	2	2	2	2	-
	벤조트리아졸 계 자외선흡수제	-	-	-	-	-	2
E	힌더드 아민계 광 안정제	1	1	1	1	1	1
F	광중합 개시제	2	2	2	2	2	2
합계		100	100	100	100	100	100

[0059]

[0060] [ 도료 조성물의 회수율 평가에 1]

[0061] 1,000ml 메스실린더(10) 2개, 연결관(30) 자동연동펌프(30)를 이용하여 도 1 과 같은 시험장치를 설치한 후 100ml/min의 유속으로 왕복 3회의 순환을 시킨 후 최종 포집된 도료의 부피를 측정하여 도료회수율을 계산하여 그 값을 표 2에 개시하였다. 이때, 도료 회수율은 이러한 시험을 3회 반복 수행하여 평균의 값을 도료 회수율로 정하였다. 단, 실험실의 조건은 온도 25±3℃, 습도 50~70 % RH로 한다. 도료 회수율은 다음의 <식-1>을 사용하여 계산하며, 평가 방법은 아래에 자세히 설명한다.

[0062] 
$$\text{도료회수율}(\%) = (\text{포집된도료의양} / \text{공급된도료의양}) \times 100 \quad \text{---<식-1>}$$

[0063] [코팅도막의 물성 평가에 2]

[0064] 상기 실시예1 내지 2 및 비교예 1 내지 3의 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물을 가로 100mm, 세로 100mm의 폴리카보네이트 플레이트 표면에 플로우 코팅기를 이용하여 코팅하였다. 이후 80℃에서 180초간 건조 시킨 다음 자외선 조사기를 이용하여 경화 플로우 코팅도막을 형성하였다. 이 때 자외선 조사 조건은 광세기 150mW/cm<sup>2</sup>, 광량 2000mJ/cm<sup>2</sup>이었다. 경화 플로우 코팅도막에 대하여 하기와 같은 항목에 대한 평가를 실시하였으며, 그 결과를 <표-3>에 나타내었다.

[0065] 1) 외관 : 헤이즈미터(무라카미社製, HM-150)를 이용하여 도막의 헤이즈를 측정.

[0066] 2) 부착성 : ISO 2409 및 JIS K 5600-5-6에 따라 테이프 박리 시험 실시.

[0067] 3) 연필경도 : ISO 15184 및 JIS K 5600-5-4에 따라 실험하여 그 결과가 HB 이상일 것.

[0068] 4) 내수성 : 시편을 40±2℃로 유지된 수돗물 중에 240시간 침적시킨 후 꺼내어 AIR BLOW 에 의해 표면의 수분을 제거한 후, 실온에서 1시간 방치한 다음 도막의 표면상태를 조사하고 부착성 시험을 실시하여 이상 없을 것.

[0069] 5) 내열성 : 80±2℃의 조건 하에서 300시간 방치 후 꺼내어 실온에서 1 시간 방치한 다음 도막의 표면 상태를 조사하고 부착성 시험을 실시하여 이상 없을 것.

[0070] 6) 촉진내후성 : 시험편을 WEATHER-0-METER (ISO 105, JIS L 0843, ASTM D 6695, SAE J 1960, SAE J 2527에 규정하는 제논 아크)를 이용하여 <표-2>의 조건으로 조사한 후 시험편의 표면상태를 관찰하여 도막의 현저한 변색 [색차( $\Delta E^*$ ) : 3.0 이하], 퇴색, 팽윤, 갈라짐, 광택저하 등이 없고 부착성 시험 실시하여 이상 없을 것.

[0071] 7). 평가 기준 : 우수[◎], 양호[○], 보통[Δ], 불량[x]

[0072] [표 2]

설정 조건	BLACK PNL 온도	사이클	조사조도
2500K/㎡ [340nm]	70±2 ℃ (LIGHT) 38±2 ℃ (DARK)	40분 조사(50±5 %RH) 20분조사(표면SPRAY) 60분조사(50±5 %RH) 60분 미조사(95±5 %RH,표/이면 SPRAY)	0.55±0.02W/(㎡·mm) [340nm]

[0073]

[0074] [표 3]

		실시예1	비교예1	비교예2	실시예2	비교예3	비교예4
도료 평가	회수율(%)	91.2	91.0	91.3	89.4	<b>70.2</b>	91.3
도막 평가	외관 [헤이즈(%)]	0.7	<b>70.6</b>	1.2	1.0	0.8	0.7
	부착성	100/100	100/100	95/100	100/100	100/100	100/100
	연필경도	H	HB	H	H	H	H
	내수성 (내수후 부착)	◎	○	<b>x</b> (0/100)	◎	◎	◎
	내열성 (내열후 부착)	◎	○	Δ (95/100)	◎	◎	◎
	촉진내후성 (ΔE값)	◎ (2.2)	-	○ (2.8)	◎ (2.3)	◎ (2.1)	<b>x(3.7)</b> (박리발생)

[0075]

[0076] 상기 평가예 1 내지 2의 표 3의 결과에서 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 내지 2에 따른 조성으로 형성된 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물은 본 발명에서 요구되는 89% 이상의 도료 회수율, 1% 미만의 헤이즈 발생, 부착성, H 이상의 연필경도, 내수성, 내열성 및 촉진 내후성성 등에서는 모두 우수한 결과가 나타난 것이 확인되었다. 이에 반해, 비교예 1의 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물은 도막의 헤이즈가 심하여 촉진내후성을 판단하기 어려웠으며, 비교예 2의 경우 내수성이 크게 떨어졌으며, 비교예 3의 경우 도료의 회수율이 좋지 않았으며, 비교예 4의 경우 박리가 발생할 정도로 촉진내후성이 떨어지는 것으로 확인되었다. 즉, 비교예 1 내지 4의 도료의 경우 플로우 코팅용에 최적화된 조성이 아닌 것으로 확인되었다.

### 산업상 이용가능성

[0077] 전술된 바와 같이, 본 발명에 따른 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물은 폴리카보네이트 소재에 도장하여 경도 및 내후성을 향상시키며, 플로우 코팅 시에도 소재의 투명성을 저해하지 않고, 회수하여 재사용이 가능하여 산업적 이용가치가 충분히 높다 할 수 있다. 또한, 본 발명에서 적용되는 플로우 코팅 방법은 플로우 코팅용 자외선 경화 도료 조성물을 이용하여 대기 오염 방지 및 상기 도료 조성물의 재사용으로 원가 절감 등의 효과를 얻을 수 있어 이 또한, 산업적 이용 가치가 높다고 할 수 있을 것이다.

도면

도면1

