



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.

C09C 1/62 (2006.01)

C09C 3/10 (2006.01)

C09D 11/02 (2006.01)

C09D 4/02 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년07월02일

(11) 등록번호 10-0734192

(24) 등록일자 2007년06월26일

(21) 출원번호 10-2006-7018027

(22) 출원일자 2006년09월05일

심사청구일자 2006년09월06일

번역문 제출일자 2006년09월05일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/001743

국제출원일자 2005년02월07일

(65) 공개번호 10-2007-0015515

(43) 공개일자 2007년02월05일

(87) 국제공개번호 WO 2005/090487

국제공개일자 2005년09월29일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00086345 2004년03월24일 일본(JP)

(73) 특허권자 도요 알루미늄 가부시키키가이샤
일본국 오사카후 오사카시 츄오쿠 규타로마치 3초메 6반 8고

(72) 발명자 이케야 아키히코
일본 오사카후 오사카시 츄오쿠 규타로마치 3초메 6방 8고 도요알루미늄 가부시키키가이샤 나이

이노우에 요시카즈
일본 오사카후 오사카시 츄오쿠 규타로마치 3초메 6방 8고 도요알루미늄 가부시키키가이샤 나이

(74) 대리인 특허법인코리아나

(56) 선행기술조사문헌

JP2003-268402

JP2002-226780

JP2003-82290

심사관 : 정두한

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 메탈릭 안료 조성물 그리고 이것을 사용한 UV 메탈릭잉크 조성물 또는 UV 메탈릭 도료 조성물

(57) 요약

자외선 경화형의 수지를 사용한 UV 메탈릭 잉크나 UV 메탈릭 도료의 겔화를 방지하고, 양호한 메탈릭감 및 경시 안정성을 부여하는 것이 가능한 메탈릭 안료 조성물, 그리고 이것을 사용한 UV 메탈릭 잉크 조성물 또는 UV 메탈릭 도료 조성물

을 제공한다. 금속 플레이크와 니트로셀룰로오스를 필수 성분으로서 함유하고, 그 니트로셀룰로오스는 그 금속 플레이크 100질량부에 대하여 0.1~12질량부의 범위 내에서 함유되는 메탈릭 안료 조성물, 그리고 이것을 사용한 UV 메탈릭 잉크 또는 UV 메탈릭 도료에 관한 것이다. 그 금속 플레이크의 표면은 인 화합물로 표면 피복되어 있는 것이 바람직하다.

특허청구의 범위

청구항 1.

금속 플레이크와 니트로셀룰로오스를 함유하고, 상기 니트로셀룰로오스의 평균 중합도가 30~150의 범위 내에서, 상기 니트로셀룰로오스 중의 질소원자의 함유량이 10.7~12.2질량%의 범위 내이고, 또한 상기 금속 플레이크 100질량부에 대하여 상기 니트로셀룰로오스가 0.1~12질량부의 범위 내에서 함유되는 메탈릭 안료 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 금속 플레이크의 표면이 인 화합물로 표면 피복되어 이루어지는 메탈릭 안료 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 니트로셀룰로오스를 용해시키기 위한 희석제가, 아크릴산-2-하이드록시-3-페닐옥시프로필인 메탈릭 안료 조성물.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 메탈릭 안료 조성물을 사용한 UV 메탈릭 잉크 조성물.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 메탈릭 안료 조성물을 사용한 UV 메탈릭 도료 조성물.

명세서

기술분야

본 발명은, 특히 자외선 경화형의 수지를 사용한 UV 메탈릭 잉크나 UV 메탈릭 도료에 적용됨으로써, 그 UV 메탈릭 잉크나 그 UV 메탈릭 도료의 경시 안정성을 향상시키고, 또한 양호한 메탈릭감을 얻는 것이 가능한 메탈릭 안료 조성물, 및 이것을 사용한 UV 메탈릭 잉크 조성물 또는 UV 메탈릭 도료 조성물에 관한 것이다.

배경기술

알루미늄, 구리 및 이들의 합금의 플레이크(flake) 안료를 포함한 이른바 메탈릭 잉크, 메탈릭 도료에 있어서는 바인더로서 여러 가지 수지가 사용되고 있는데, 최근, 고속 경화성, 저공해성, 저에너지 소비성에서 유리한 자외선 경화형 수지를 사용한 이른바 UV 메탈릭 잉크나 UV 메탈릭 도료가 검토되고 있다. 그러나 UV 메탈릭 잉크나 UV 메탈릭 도료에 있어서는 플레이크 안료인 금속이 자외선 경화형 수지 중에 존재하는 모노머 또는 올리고머의 중합 개시를 촉진시키기 때문에, 잉크나 도료의 보존 중에 단기간에 겔화된다는 문제가 있었다. 또, 이들 잉크, 도료를 사용하여 인쇄, 도장된 것은 시간의 경과와 함께 발생하는 금속 플레이크의 산화에 의해 잉크막이나 도막의 금속 광택이 소실되는 경향이 있었다.

이러한 문제를 해결하기 위해, 특허문헌 1에는 금속분말을 배합한 활성 에너지선 경화형 잉크에 추가로 저중합도의 니트로셀룰로오스가 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 금속분 함유 활성 에너지선 경화형 잉크가 개시되어 있다.

그러나 이 방법에 있어서는, 잉크, 도료가 겔화되기까지의 일수(日數)에 있어서 충분히 만족스러운 결과를 얻기 위해서, 첨가하는 니트로셀룰로오스의 양을 증가시킬 필요가 있고, 그 때문에 잉크, 도료의 점도 증가가 발생하거나, 잉크막이나 도막의 밀착성이 저하되는 경향이 있었다. 또한 잉크, 도료 중에서의 니트로셀룰로오스의 균일 분산을 확보하기 위해 잉크, 도료 조합시의 교반 시간을 지나치게 연장한 결과, 금속 플레이크에 쉬어(shear)가 지나치게 가해짐으로써, 플레이크 자체의 변형이 생기는 것으로 인한 메탈릭감의 저하를 야기할 우려도 있었다. 그리고, 잉크막, 도막의 경시 안정성이나 금속 광택의 저하에 관해서는 단순히 니트로셀룰로오스의 첨가량을 늘리는 것만으로는 그 개선 효과에 한계가 있었다.

특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2002-249697호

발명의 상세한 설명

발명의 개시

발명이 해결하고자 하는 과제

본 발명은 상기 과제를 해결하여, 자외선 경화형의 수지를 사용한 UV 메탈릭 잉크나 UV 메탈릭 도료의 겔화를 방지하고, 인쇄 후나 성막(成膜) 후의 시간 경과에 의한 잉크막이나 도막의 금속 광택의 저하를 방지하는 것이 가능한 메탈릭 안료 조성물, 및 이것을 사용한 UV 메탈릭 잉크 조성물 또는 UV 메탈릭 도료 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제를 해결하기 위한 수단

본 발명은, 금속 플레이크와 니트로셀룰로오스를 함유하고, 그 니트로셀룰로오스가 금속 플레이크 100질량부에 대하여 0.1~12질량부의 범위 내에서 함유되는 메탈릭 안료 조성물에 관한 것이다.

본 발명에 있어서, 금속 플레이크의 표면은 인 화합물로 표면 피복되어 있는 것이 바람직하다.

본 발명은 또한, 금속 플레이크와 니트로셀룰로오스를 함유하고, 그 니트로셀룰로오스가 금속 플레이크 100질량부에 대하여 0.1~12질량부의 범위 내에서 함유되는 메탈릭 안료 조성물을 사용한, UV 메탈릭 잉크 조성물 또는 UV 메탈릭 도료 조성물에 관한 것이다.

발명의 효과

본 발명에 의하면, 금속 플레이크를 함유하는 메탈릭 안료 조성물 자체에 니트로셀룰로오스를 함유시킴으로써, 그 메탈릭 안료 조성물을 UV 메탈릭 잉크나 UV 메탈릭 도료에 적용한 경우에, 메탈릭감을 손상시키지 않고 경시 안정성을 유지시키는 것이 가능해진다.

발명을 실시하기 위한 최선의 형태

이하에 본 발명을 상세히 설명하지만, 본 발명은 이하에 한정되는 것은 아니다.

<메탈릭 안료 조성물>

본 발명의 메탈릭 안료 조성물은, 금속 플레이크와 니트로셀룰로오스를 함유하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 메탈릭 안료 조성물은, 바람직하게는 페이스트상(狀)으로 조제된다.

본 발명의 메탈릭 안료 조성물을 페이스트상으로 조제하는 경우, 그 페이스트 중에는, 금속 플레이크 및 니트로셀룰로오스 이외에 금속 플레이크의 제조 공정에서 사용되는 유기 용매나 마쇄 보조제, 또 니트로셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 용제 및/또는 희석제가 함유될 수 있다. 또한, 금속 플레이크의 표면을 피복하는 지방산, 인 화합물, 지방족 아민 등이 함유되어 있어도 된다.

(금속 플레이트)

본 발명에서 사용하는 금속 플레이트란, 예를 들어 알루미늄, 아연, 구리, 은, 니켈, 티탄, 스테인리스 등의 금속을 포함하는 재질로 이루어지는 플레이트 및 그들의 합금 플레이트 등을 들 수 있다. 그리고, 이들 플레이트 중에서도, 알루미늄 플레이트, 구리 플레이트, 구리와 아연의 합금으로 이루어지는 브론즈 플레이트는, 금속 광택이 우수하고, 저렴할 뿐 아니라 비중이 비교적 작아 취급하기 쉽기 때문에 특히 바람직하다.

금속 플레이트의 평균 입경은, 1~100 μm 의 범위 내인 것이 바람직하고, 3~60 μm 의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 금속 플레이트의 평균 입경이 1 μm 이상인 경우, 메탈릭감 또는 광휘감이 양호하다. 또한 금속 플레이트의 평균 입경이 100 μm 이하인 경우, 금속 플레이트가 잉크막, 도막의 표면으로 돌출되는 것을 방지할 수 있어, 그 표면의 평활성 또는 선명성(鮮映性)을 저하시킬 위험성이 적다.

금속 플레이트의 평균 두께는, 0.01~5 μm 의 범위 내인 것이 바람직하고, 0.02~2 μm 의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 금속 플레이트의 평균 두께가 0.01 μm 이상인 경우, 금속 플레이트가 충분한 강도를 갖기 때문에, 제조 공정 중의 가공성이 양호하다. 또한, 금속 플레이트의 평균 두께가 5 μm 이하인 경우, 잉크막이나 도막의 평활성 또는 선명성이 저하될 위험성이 낮은 것 외에, 제조 비용의 면에서도 유리하다.

금속 플레이트의 평균 입경은, 레이저 회절법, 마이크로메시 시브법, 쿨터 카운터 (Coulter counter) 법 등의 공지된 입도 분포 측정법에 의해 측정된 입도 분포로부터 체적 평균을 산출하여 구해진다. 또한, 평균 두께에 관해서는 금속 플레이트의 은폐력과 밀도로부터 산출된다.

상기 금속 플레이트는, 통상, 볼 밀이나 애트라이터 등의 마쇄 미디어를 갖는 마쇄 장치를 사용하여, 유기 용매 중에서, 원료가 되는 금속분말과 마쇄 보조제를 습식 마쇄해서, 금속분말을 플레이트화함으로써 얻어진다. 그 마쇄 보조제는, 금속 플레이트 표면의 불필요한 산화를 억제하여, 광택을 개선하는 효과를 갖는다. 마쇄 보조제는 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 것을 사용 가능한데, 예를 들어, 올레산, 스테아르산 등의 지방산이나, 지방족 아민, 지방족 아미드, 지방족 알코올, 에스테르 화합물 등이 바람직하게 사용가능하다.

그 마쇄 보조제의 첨가량은, 원료인 금속분말 100질량부에 대하여 0.1~20질량부의 범위 내가 바람직하고, 0.5~10질량부의 범위 내이면 더욱 바람직하다. 마쇄 보조제의 첨가량이 0.1질량부 이상인 경우, 금속 플레이트가 메탈릭 안료 조성물 중에서 응집되기 어려워, 금속 플레이트 자체의 표면 광택이 저하될 우려가 적다. 또한, 마쇄 보조제의 첨가량이 20질량부 이하인 경우, 잉크나 도료로서 사용될 때의 물성 저하가 생기기 어렵다.

금속분말과 마쇄 보조제의 마쇄시에 사용되는 유기 용매는 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 것을 사용 가능한데, 예를 들어, 미네랄 스피리트, 솔벤트 나프타 등의 탄화수소계 용제나, 알코올계, 에테르계, 에스테르계 용제 등을 사용할 수 있다. 일반적으로는, 마쇄시에 있어서의 용매의 인화성 등의 안전상 문제를 배려하여, 고비등점의 탄화수소계 용제가 바람직하게 사용된다. 마쇄 후, 피마쇄물은 조(粗)분말 제거를 위해 스크린을 통과하고, 그 후 필터 프레스 등에 의해 유기 용매와 금속 플레이트가 고액 분리되어, 금속분이 약 50~80질량% 인 금속 플레이크 페이스트가 얻어진다. 금속 플레이크 페이스트 중의 유기 용매의 함유량은, 잉크막, 도막의 고속 경화성을 확보한다는 관점에서는 가능한 한 적은 쪽이 바람직하다.

(니트로셀룰로오스)

본 발명의 메탈릭 안료 조성물에 있어서, 니트로셀룰로오스는, 금속 플레이크 100질량부에 대하여 0.1~12질량부의 범위 내에서 함유되는 것이 바람직하고, 1.0~8.0질량부의 범위 내에서 함유되는 것이 보다 바람직하다. 니트로셀룰로오스의 함유량이 0.1질량부 이상이면, 메탈릭 안료 조성물로서의 경시 안정성이 양호하다는 것과 함께, 잉크, 도료가 된 경우의 경시 안정성도 양호하다. 또한 니트로셀룰로오스의 함유량이 12질량부 이하이면, 잉크막이나 도막의 밀착성을 유지할 수 있음과 함께, 점도 증가가 방지됨으로써 잉크화나 도료화가 용이하다. 니트로셀룰로오스는 건조 상태로 취급하면 정전기 방전에 의해서도 발화 폭발할 가능성을 가지고 있기 때문에, 용제나 희석제에 용해한 상태로 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 메탈릭 안료 페이스트에 대한 균일한 분산을 도모하기 위해서도, 니트로셀룰로오스는 용제나 희석제에 용해시킨 형태로 사용하는 것이 바람직하다.

니트로셀룰로오스를 용해시키기 위한 용제로는, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산아밀, 락트산에틸 등의 에스테르류, 아세톤, 에틸메틸케톤, 이소부틸메틸케톤, 디아세톤알코올, 시클로헥산 등의 케톤류, 셀솔솔브, 부틸셀솔브 등의

에테르류, 메틸알코올, 에틸알코올, 부틸알코올 등의 알코올류, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 솔벤트 나프타 등의 석유류 등을 사용할 수 있고, 또한 희석제로는, 프탈산 화합물이나, 저점도에서 니트로셀룰로오스의 용해력을 갖는 모노머 성분 등을 사용할 수 있다.

프탈산 화합물로는, 프탈산 모노메틸에스테르, 프탈산 모노에틸에스테르, 프탈산 모노페닐에스테르, 프탈산 모노벤질에스테르, 프탈산 모노시클로헥실에스테르, 프탈산 디메틸에스테르, 프탈산 디에틸에스테르, 프탈산 메틸에틸에스테르, 프탈산 디부틸에스테르, 프탈산 디옥틸에스테르, 프탈산 디헥사데실에스테르, 프탈산 디시클로헥실에스테르, 프탈산 디페닐에스테르, 프탈산 디- α -나프틸에스테르, 프탈산 디벤질에스테르 등을 들 수 있고, 모노머 성분으로는, 2-에틸헥실아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴로일포스페이트, 테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 유도체의 아크릴레이트 등의 단관능 모노머, 디시클로펜테닐아크릴레이트, 디시클로펜테닐옥시에틸아크릴레이트, 1,3-부탄디올디아크릴레이트, 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 히드록시피발산에스테르네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디아크릴레이트 등의 2관능 모노머, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 등의 3관능 모노머를 들 수 있다.

희석제로서 프탈산화합물을 첨가한 경우, 잉크막이나 도막의 밀착성을 향상시키는 효과도 부여된다.

용제 또는 희석제의 배합비 및 배합량은 원하는 잉크 특성이나 도료 특성에 따라서 변경될 수 있지만, 니트로셀룰로오스를 용해시키는 용제 또는 희석제의 대부분은 소량이라도 메탈릭 안료 페이스트의 경시 안정성을 저하시키는 경향이 있고, 첨가하는 니트로셀룰로오스의 양이 적은 때에는 특히 그 경향이 나타나기 쉽다. 본 발명에 있어서는, 잉크 또는 도료의 조제시에 니트로셀룰로오스를 첨가하는 것이 아니고, 메탈릭 안료 조성물 중에 니트로셀룰로오스를 함유시키기 때문에, 니트로셀룰로오스의 용제 및/또는 희석제는 메탈릭 안료 조성물 중에 오랜 기간에 걸쳐 존재하게 된다. 따라서 특히 니트로셀룰로오스의 첨가량이 적은 경우의 용제 또는 희석제의 양은, 메탈릭 안료 조성물의 경시 안정성과 잉크막, 도막의 고속 경화성의 관점에서 가능한 한 적은 쪽이 바람직하다.

니트로셀룰로오스는, 공업 제품으로 평균 중합도가 30~150, 질소량이 10.7~12.2% (질소원자의 질량%) 인 것이 바람직하고, 평균 중합도가 35~55, 질소량이 11.4~12.2% 인 것이 더욱 바람직하다. 평균 중합도가 150 보다 큰 경우 또는 질소량이 12.2% 보다 큰 경우에는 희석제에 용해되기 어려운 경향이 있고, 반대로 평균 중합도가 30 미만인 경우 또는 질소량이 10.7% 미만인 경우에는 경시 안정성이 저하되는 경향이 있다. 또한, 니트로셀룰로오스는, Hercules Powder Co. 의 점도 표시법으로 1/4초 이하의 종류의 것, 특히 1/10초 이하의 저점도형의 것이 바람직하다. 1/4초 이상의 것은 희석제에 용해시키기 어려운 경향이 있다. 이하에 니트로셀룰로오스의 점도 측정법에 관해서 설명한다.

-Hercules Powder Co. 의 점도 측정법-

니트로셀룰로오스 12.2wt%, 95% 에탄올 22.0wt%, 99% 아세트산에틸 17.5wt%, 벤젠 48.3wt% 의 혼합 용액을, 내경 1인치, 길이 14인치의 관에 넣고, 25℃ 에서 5/16 인치의 강철구가 관의 중앙부에 있어서의 10인치의 거리를 통과하는 시간을 측정한다.

(표면 처리제)

본 발명에 사용되는 금속 플레이트의 표면에는, 상기한 바와 같이, 일반적으로 마쇄시에 첨가하는 마쇄 보조제가 흡착되어 있는데, 마쇄 보조제 이외에 추가로 지방산, 인 화합물, 지방족 아민 등을 흡착시키는 표면 처리를 실시한 경우, 메탈릭 안료 조성물의 경시 안정성을 향상시키는 것이 가능하고, 또한 잉크막, 도막의 색조 개선에도 기여하기 때문에 바람직하다. 특히, 인 화합물을 사용한 경우, 경시 안정성의 향상 효과 및 색조의 개선 효과가 강하다. 표면 처리제로서 사용하는 지방산, 인 화합물, 지방족 아민 등의 함유량은, 금속 플레이트 100질량부에 대하여 0.01~10질량부의 범위 내로 되는 것이 바람직하다. 표면 처리제의 함유량이 0.01질량부 이상인 경우에는 표면 처리의 효과가 충분히 얻어지고, 10질량부 이하인 경우에는 잉크막이나 도막의 밀착성이나 경화성이 저하될 위험성이 적다.

지방산의 대표적인 예로는, 도데실(라우릴)산, 테트라데실(미리스틸)산, 헥사데실(팔미트)산, 옥타데실(스테아릴)산, 에이코실(아라킬)산, 도코실(베헤닐)산, 올레산 등의 고급 지방산류를 들 수 있다.

인 화합물로는, 정인산 등의 무기 인산이나, 스테아릴산 포스페이트, 미리스틸산 포스페이트, 팔미트산 포스페이트, 라우릴산 포스페이트, 폴리옥시에틸렌, 알킬페닐에테르산 포스페이트, n-데실산 포스페이트, 2-에틸헥실산 포스페이트, 올레

산 포스페이트, 핵실산 포스페이트, 부틸산 포스페이트, 에틸렌글리콜산 포스페이트, 모노(2-아크릴로일옥시에틸)산 포스페이트, 모노(2-메타크릴로일옥시에틸)산 포스페이트, 2-아크릴로일옥시에틸산 포스페이트, 2-메타크릴로일옥시에틸산 포스페이트, (2-히드록시에틸)메타크릴레이트산 포스페이트 등의 유기 인 화합물을 사용할 수 있다.

지방족 아민으로는, 도데실아민, 테트라데실아민, 헥사데실아민, 옥타데실아민, 올레일아민 등, 일반식 $C_nH_{2n+1}-NH_2$ 또는 $C_nH_{2n-1}-NH_2$ 로 나타내는 것을 사용할 수 있다. 여기서 n 은 12~22 의 범위 내가 적당하다.

<메탈릭 안료 조성물의 제조 방법>

본 발명의 메탈릭 안료 조성물은, 니더 믹서, 2축 스크류형 혼련기, 헨셀 믹서, 슈퍼 믹서 등의 고속 믹서, 블렌더 등을 사용하여, 금속 플레이크에 니트로셀룰로오스를 혼련함으로써 제작할 수 있다.

이 때, 전술한 바와 같이, 니트로셀룰로오스는 미리 용제나 희석제에 용해시킨 형태로 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 금속 플레이크도, 상기와 같이 금속분이 약 50~80질량% 의 페이스트상으로 사용하는 것이 바람직하다. 이 금속 플레이크 페이스트에는, 금속 플레이크의 표면을 피복하기 위한 지방산, 인 화합물, 지방족 아민 등의 표면 처리제를 니트로셀룰로오스와 혼련 전에, 동일하게 고속 믹서, 블렌더 등을 사용하여 미리 혼련 첨가해 두는 것이 바람직하지만, 니트로셀룰로오스의 혼련 첨가와 동시에 그 표면 처리제를 첨가해도 된다. 혼련시의 온도는 실온 이상 50℃ 이하가 바람직하고, 혼련 시간은 10~60분이 바람직하다. 혼련시의 온도가 실온 이상 50℃ 이하의 범위 내이면, 니트로셀룰로오스의 희석제로서 첨가된 모노머 성분의 점도가 지나치게 높아지는 일 없이 믹싱이 양호하게 실시되고, 또한 그 모노머 성분의 반응이 시작될 위험성이 적다. 또한, 혼련 시간이 10분 이상이면 혼련이 충분히 균일하게 실시되어 처리 불균일이 생기기 어렵고, 60분 이하이면 금속 플레이크가 변형되어 색조가 손상될 위험성이 적다.

<UV 메탈릭 잉크 조성물 또는 UV 메탈릭 도료 조성물>

본 발명의 메탈릭 안료 조성물은, 자외선 경화형 수지를 사용한 UV 메탈릭 잉크 조성물 또는 UV 메탈릭 도료 조성물에 대하여 적용된다. UV 메탈릭 잉크 조성물 또는 UV 메탈릭 도료 조성물에는, 본 발명의 메탈릭 안료 조성물을 금속 플레이크량이 0.1~30질량% 의 범위 내가 되도록 배합하는 것이 바람직하다. 그 금속 플레이크량이 0.1질량% 이상인 경우에는 충분한 장식 (메탈릭) 효과가 얻어지고, 30질량% 이하인 경우에는 UV 메탈릭 잉크 조성물 또는 UV 메탈릭 도료 조성물의 물성, 내후성, 내식성, 기계 강도 등에 악영향을 미칠 위험성이 적다.

UV 메탈릭 잉크 조성물이나 UV 메탈릭 도료 조성물의 바인더 수지로서 사용되는 자외선 경화형 수지는, 반응성 모노머 및 반응성 올리고머를 필수적으로 함유하지만, 폴리머가 함유되어도 된다. 또한 용제는 필요로 하지 않지만 소량이면 함유해도 된다.

반응성 모노머로는, 니트로셀룰로오스의 희석제로서 상기 서술한 단관능, 2관능 및 3관능 모노머 등을 사용할 수 있다. 반응성 올리고머로는, 폴리에스테르아크릴레이트, 에폭시아크릴레이트, 우레탄아크릴레이트, 폴리에테르아크릴레이트 등을 사용할 수 있다.

UV 메탈릭 잉크 조성물 또는 UV 메탈릭 도료 조성물에는, 필요에 따라서, 퀴나크리돈 레드, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 이소인돌리논 옐로우, 카본 블랙, 페릴렌, 아조 레이크 등의 유기 안료, 산화철, 산화티탄, 코발트 블루, 아연화 (zinc flower), 군청 (ultramarine), 산화크롬, 마이카, 황연 (黃鉛) 등의 무기 안료, 증점제, 정전기 제거제, 분산제, 산화방지제, 글레이징제, 계면 활성제, 합성 보존제, 윤활제, 필러 (강화제), 왁스 등을 필요에 따라 첨가해도 된다.

UV 메탈릭 잉크의 인쇄 방법으로는 공지된 잉크 인쇄 방법을 채용할 수 있고, 예를 들어 그라비아 인쇄 등의 오탁판 인쇄, 오프셋 인쇄 (전사 인쇄), 스크린 인쇄, 그 밖의 볼록판 인쇄, 평판 인쇄 등을 들 수 있다.

UV 메탈릭 도료를 도막으로 하는 방법으로는, 브러시 도장법, 스프레이법 외에, 닥터블레이드 · 롤 코터 · 바 코터로 도포하는 방법 등을 채용할 수 있다.

<작용>

니트로셀룰로오스를 미리 함유시킨 본 발명의 메탈릭 안료 조성물을 사용하여 조제되는 UV 메탈릭 잉크 또는 UV 메탈릭 도료는, UV 메탈릭 잉크 또는 UV 메탈릭 도료의 조합시에 니트로셀룰로오스를 직접 첨가하는 것에 비하여, 경시 안정성

이나 색조가 우수하다. 그 이유는 분명하지 않지만, 잉크 또는 도료의 조합시에 직접 첨가하는 경우, 첨가한 니트로셀룰로오스의 대부분은 잉크 중 또는 도료 중에 성분으로서는 존재하고 있지만, 금속 플레이트에 대한 유효 흡착량이 적은 데 반하여, 금속 플레이트 페이스트에 니트로셀룰로오스를 첨가한 경우에는 금속 플레이트 표면에 대한 니트로셀룰로오스의 흡착량이 증가하는 것이 한가지 이유로서 생각된다. 또한, 흡착된 니트로셀룰로오스가 잉크 또는 도료의 제작시에 자외선 경화형 수지 중으로 용이하게 용해되지 않는 것도 이유의 하나로서 생각된다.

한편, 금속 플레이트 표면에 지방산, 인 화합물, 지방족 아민 등의 표면 처리제를 흡착시키는 표면 처리를 실시한 경우, 메탈릭 안료 조성물의 경시 안정성이나 잉크막, 도막의 색조 개선을 가져오는 이유는, 금속 플레이트 표면에 상기한 표면 처리제의 보호 피막이 형성되어 금속 플레이트끼리의 응집이 억제되기 때문인 것으로 추찰할 수 있다.

실시예

이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 또 실시예 및 비교예에 있어서의 「부」는 「질량부」를 의미한다.

(실시예 1)

알루미늄 페이스트 0230M (도요알루미늄 (주) 제조) 의 알루미늄 금속 100부에 대해 표면 처리제로서 부틸산 포스페이트 2부를 첨가하여, 니더 믹서로 30분간 믹싱하여 표면 처리 알루미늄 페이스트를 제작하였다.

얻어진 표면 처리 알루미늄 페이스트의 알루미늄 금속 100부에 대하여, 니트로셀룰로오스 10부를 아크릴산-2-히드록시-3-페닐옥시프로필 90부에 용해시킨 용액을 니트로셀룰로오스 함유율이 3부가 되도록 배합하여, 니더 믹서로 30분간 믹싱하여 알루미늄 안료 조성물 (금속분 55wt%) 을 제작하였다. 얻어진 알루미늄 안료 조성물의 경시 안정성을 후술하는 방법으로 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

(실시예 2)

니트로셀룰로오스 10부를 아크릴산-2-히드록시-3-페닐옥시프로필 90부에 용해시킨 용액을 알루미늄 페이스트 0230M (도요알루미늄 (주) 제조) 의 알루미늄 금속 100부에 대하여 니트로셀룰로오스 함유율이 3부가 되도록 배합하여, 니더 믹서로 30분간 믹싱함으로써 알루미늄 안료 조성물 (금속분 55wt%) 을 제작하였다. 얻어진 알루미늄 안료 조성물의 경시 안정성을 후술하는 방법으로 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

(실시예 3)

니트로셀룰로오스 10부를 아크릴산-2-히드록시-3-페닐옥시프로필 90부에 용해한 용액을 알루미늄 페이스트 0230M (도요알루미늄 (주) 제조) 의 알루미늄 금속 100부에 대하여 니트로셀룰로오스 함유율이 0.5부가 되도록 배합하여, 니더 믹서로 30분간 믹싱함으로써 알루미늄 안료 조성물 (금속분 65wt%) 을 제작하였다. 얻어진 알루미늄 안료 조성물의 경시 안정성을 후술하는 방법으로 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

(실시예 4)

실시예 1 의 알루미늄 안료 조성물을 사용하고 하기 배합으로 실버 잉크를 배합하여, 경시 안정성 및 표면 광택 유지율에 관하여 후술하는 방법으로 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

(배합)

30부 실시예 1 에서 제작한 알루미늄 안료 조성물,

40부 로진 변성 우레탄아크릴레이트,

20부 트리메틸올프로판트리아크릴레이트,

10부 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온,

0.05부 트리페닐인,

0.05부 히드로퀴논모노메틸에테르.

(실시예 5)

실시예 2 의 알루미늄 안료 조성물을 사용한 것 외에는 실시예 4 와 동일한 배합으로 실버 잉크를 배합하여, 경시 안정성 및 표면 광택 유지율에 관하여 후술하는 방법으로 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

(실시예 6)

실시예 1 의 알루미늄 안료 조성물을 사용하여 하기 배합으로 실버 도료를 배합하여, 경시 안정성 및 표면 광택 유지율에 관하여 후술하는 방법으로 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

(배합)

18부 실시예 1 에서 제작한 알루미늄 안료 조성물,

20부 로진 변성 우레탄아크릴레이트,

65부 트리메틸올프로판트리아크릴레이트,

10부 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온,

0.05부 트리페닐인,

0.05부 히드로퀴논모노메틸에테르.

(실시예 7)

실시예 3 의 알루미늄 안료 조성물을 사용하여 하기 배합으로 실버 잉크를 배합하여, 경시 안정성 및 표면 광택 유지율에 관하여 후술하는 방법으로 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

(배합)

25부 실시예 3 에서 제작한 알루미늄 안료 조성물,

40부 로진 변성 우레탄아크릴레이트,

20부 트리메틸올프로판트리아크릴레이트,

10부 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온,

0.05부 트리페닐인,

0.05부 히드로퀴논모노메틸에테르.

(비교예 1)

니트로셀룰로오스 20부를 아크릴산-2-히드록시-3-페닐옥시프로필 80부에 용해시킨 용액을, 알루미늄 페이스트 0230M (도요알루미늄 (주) 제조) 의 알루미늄 금속 100부에 대하여 니트로셀룰로오스 함유율이 15부가 되도록 배합하여, 니더 믹서로 30분간 믹싱하여 알루미늄 안료 조성물 (금속분 47wt%) 을 제작하였다. 얻어진 알루미늄 안료 조성물의 경시 안정성을 후술하는 방법으로 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

(비교예 2)

비교예 1의 알루미늄 안료 조성물을 사용하여 하기 배합으로 실버 잉크를 배합하여, 경시 안정성 및 표면 광택 유지율에 관하여 후술하는 방법으로 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

(배합)

35부 비교예 1에서 제작한 알루미늄 안료 조성물,

40부 로진 변성 우레탄아크릴레이트,

20부 트리메틸올프로판트리아크릴레이트,

10부 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온,

0.05부 트리페닐인,

0.05부 히드로퀴논모노메틸에테르.

(비교예 3)

알루미늄 안료 조성물로서 알루미늄 페이스트 0230M (도요알루미늄 (주) 제조)를 사용하여, 경시 안정성을 후술하는 방법으로 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

(비교예 4)

비교예 3의 알루미늄 안료 조성물을 사용하여 하기 배합으로 실버 도료를 배합하여, 경시 안정성 및 표면 광택 유지율에 관하여 후술하는 방법으로 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

(배합)

25부 알루미늄 페이스트 (금속분: 66wt%),

40부 로진 변성 우레탄아크릴레이트,

20부 트리메틸올프로판트리아크릴레이트,

5부 아크릴산-2-히드록시-3-페닐옥시프로필,

10부 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온,

0.05부 트리페닐인,

0.05부 히드로퀴논모노메틸에테르.

(비교예 5)

알루미늄 페이스트 0230M (도요알루미늄 (주) 제조)를 사용하여 하기 배합으로 실버 잉크를 배합하여, 경시 안정성 및 표면 광택 유지율에 관하여 후술하는 방법으로 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

(배합)

25부 알루미늄 페이스트 (금속분: 66wt%),

40부 로진 변성 우레탄아크릴레이트,

20부 트리메틸올프로판트리아크릴레이트,

5부 니트로셀룰로오스 10부를 아크릴산-2-히드록시-3-페닐옥시프로필 90부에 용해한 용액,

10부 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온,

0.05부 트리페닐인,

0.05부 히드로퀴논모노메틸에테르.

(비교예 6)

알루미늄 페이스트 0230M (도요알루미늄 (주) 제조) 를 사용하여 하기 배합으로 실버 도료를 배합하여, 경시 안정성 및 표면 광택 유지율에 관하여 후술하는 방법으로 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

(배합)

15부 알루미늄 페이스트 (금속분: 66wt%),

20부 로진 변성 우레탄아크릴레이트,

65부 트리메틸올프로판트리아크릴레이트,

3부 니트로셀룰로오스 10부를 아크릴산-2-히드록시-3-페닐옥시프로필 90부에 용해시킨 용액,

10부 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온,

0.05부 트리페닐인,

0.05부 히드로퀴논모노메틸에테르.

<평가 항목 및 평가 방법>

상기 실시예, 비교예의 알루미늄 안료 조성물, 알루미늄 함유 실버 잉크 및 실버 도료, 그리고 그 잉크 및 그 도료로부터 얻어지는 잉크막, 도막을 제작하여, 이하의 항목에 관해서 조사하였다.

평가 방법 1-1: (알루미늄 안료 조성물의 경시 안정성)

상기 실시예, 비교예에서 제작한 알루미늄 안료 조성물의 성상의 변화를 육안으로 관찰하여, 이하의 기준으로 평가하였다.

A: 반년 경과에서 변화없음.

B: 2개월 경과에서 변화없음.

C: 1개월 이내에 응집.

평가 방법 1-2: (실버 잉크 및 실버 도료의 경시 안정성)

상기 실시예, 비교예에서 제작한 실버 잉크 및 실버 도료를 50℃ 의 항온조에 유지시키고 그 성상의 변화를 육안으로 관찰하여, 이하의 기준으로 평가하였다.

A: 60일 경과에서 변화없음.

B: 30일 경과에서 변화없음.

C: 15일 경과에서 변화없음.

D: 7일 이내에 겹화.

평가 방법 2-1: (잉크막의 표면 광택)

상기 실시예, 비교예에서 제작한 실버 잉크를 RI 테스터 (토요세이키 제조: 잉크 공급 조건은 3분할 롤로 0.3cc) 로 도포하고, UV 조사기 (아이그래픽사 제조: 메탈할라이드 램프 사용 80W/cm) 로 건조 고화시켜 잉크막을 형성하였다. 그 잉크막을 도포 직후 및 3개월간 상온에서 방치한 후, 그 표면 광택을 반사율계 (시험기명: 무라카미색채 (주) 제조의 적분구식 전 반사율계 RM-5) 로 측정하여, 그 변화 (유지율) 를 관찰하였다.

$$\text{유지율 (\%)} = (\text{3개월 후의 반사율}) / (\text{직후의 반사율}) \times 100$$

평가 방법 2-2: (도막의 표면 광택)

상기 실시예, 비교예에서 제작한 실버 도료를 에어 스프레이로 도포하고, UV 조사기로 건조 고화시켜 도막을 형성하였다. 그 도막을 도포 직후 및 3개월간 상온에서 방치한 후, 그 표면 광택을 반사율계 (시험기명: 무라카미색채 (주) 제조, 적분구식 전반사율계 RM-5) 로 측정하여 그 변화를 관찰하였다.

$$\text{유지율 (\%)} = (\text{3개월 후의 반사율}) / (\text{직후의 반사율}) \times 100$$

[표 1]

	알루미늄 플레이트 100질량부에 대한 NC 량 (질량부)	알루미늄 안료 조성물의 경시 안정성	실버 잉크 및 실버 도료의 경시 안정성	잉크막 또는 도막의 표면 광택 유지율	비고
실시예1	3	A	-	-	금속 플레이트에 인산처리하여 NC 첨가
실시예2	3	B	-	-	금속 플레이트에 NC 첨가
실시예3	0.5	B	-	-	금속 플레이트에 NC 첨가
실시예4	3	-	A	95% 이상	실시예1의 안료를 사용한 잉크
실시예5	3	-	A	95% 이상	실시예2의 안료를 사용한 잉크
실시예6	3	-	A	95% 이상	실시예1의 안료를 사용한 도료
실시예7	0.5	-	B	90% 이상	실시예3의 안료를 사용한 잉크
비교예1	15	A	-	-	금속 플레이트에 NC 상한 이상 첨가
비교예2	15	-	A	인쇄 불가능	비교예1의 안료를 사용한 잉크
비교예3	0	A	-	-	NC 첨가하지 않음
비교예4	0	-	D	80% 이하	비교예3의 안료를 사용한 잉크
비교예5	3	-	C	90% 이상	잉크에 NC 첨가
비교예6	3	-	C	90% 이상	도료에 NC 첨가

<평가 결과>

표 1로부터 알 수 있듯이, 잉크 제작시에 니트로셀룰로오스 (NC) 를 첨가한 비교예 5 는, 니트로셀룰로오스 무첨가품 (비교예 4) 과 비교하여 잉크의 경시 안정성에 있어서 일정한 효과는 보였지만, 비교예 5 와 비교하여 금속 플레이트에 니트로셀룰로오스를 첨가한 실시예 5 에 있어서는 잉크의 경시 안정성이 더욱 향상되고, 동시에 잉크막의 표면 광택에도 개선이 보였다.

니트로셀룰로오스 첨가 전에 인 화합물이고 금속 플레이트를 표면 처리한 실시예 1 에서는, 알루미늄 안료 조성물의 경시 안정성에 개선이 보였다. 또한 그 알루미늄 안료 조성물을 사용한 실시예 4 의 잉크의 경시 안정성 및 잉크막의 표면 광택에는 모두 개선이 보였다.

실시예 6 은 비교예 6 보다도 도료의 경시 안정성 및 도막의 표면 광택 유지율이 양호하기 때문에, 알루미늄 안료 조성물에 대한 니트로셀룰로오스 첨가의 효과는 잉크뿐만 아니라 도료에 있어서도 분명하다.

이번에 개시된 실시형태 및 실시예는 모든 점에서 예시적인 것으로 제한적인 것은 아닌 것으로 생각되어야 한다. 본 발명의 범위는 상기한 설명이 아니라 청구의 범위에 의해 개시되고, 청구의 범위와 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경이 포함됨을 의도한다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 메탈릭 안료 조성물은, 특히 UV 메탈릭 잉크 또는 UV 메탈릭 도료에 대하여 바람직하게 적용되어, 그 UV 메탈릭 잉크 또는 그 UV 메탈릭 도료의 메탈릭감을 손상시키지 않고 경시 안정성을 양호하게 유지하는 것이 가능하다.