



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C09D 193/00 (2006.01)

C09D 175/06 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0130398

(43) 공개일자 2006년12월19일

(21) 출원번호 10-2005-0051053

(22) 출원일자 2005년06월14일

심사청구일자 없음

(71) 출원인 조선대학교산학협력단
광주직할시 동구 서석동 375, 조선대학교 산학기획팀

(72) 발명자 주형태
전남 장흥군 관산읍 남송리 557
한승택
광주 북구 문흥동 920 대주아파트 206동 1105호
조정대
광주 북구 일곡동 819-3번지 청솔4차아파트 403동 1003호
김형규
전남 순천시 남정동 555-15
홍진후
광주 동구 운림동 603 무등파크 101-1805

(74) 대리인 특허법인씨엔에스

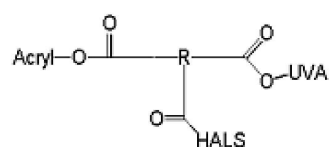
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 내후성이 우수한 광경화형 옷칠 조성물, 이를 이용한 제품및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 내후성이 우수한 광경화형 옷칠 조성물, 이를 이용한 제품 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 옷액, 적어도 두 개 이상의 아크릴기를 갖는 올리고머와 아크릴 모노머의 혼합물, 200-350nm에서 흡수영역을 갖는 자유라디칼계 단파장 광 개시제와 300-480nm에서 흡수영역을 갖는 자유라디칼계 장파장 광개시제 혼합물, 분산제, 및 분자 내 자외선 흡수성 기능기 및 힌더드 아민기가 동시에 도입된, 화학식 1로 표시된 반응형 우레탄 아크릴레이트 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 내후성이 우수한 광경화형 옷칠 조성물이 제공된다.

[화학식 1]



상기 식에서, Acryl은 단관능성 또는 다관능성의 아크릴레이트기이고, R은 3관능성 이소시아네이트로부터 유도된 화합물이며, UVA는 벤조페논기 또는 트리아졸기이고, HALS는 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘 또는 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘이다. 본 발명의 광경화형 옷칠 조성물은 내후성이 우수하고, 60 μ m 이상의 후막경화도 가능하며 경화속도가 빠르고 동시에 우수한 코팅물성을 갖는다.

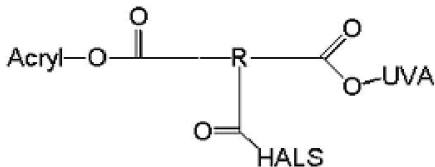
특허청구의 범위

청구항 1.

- (a) 옷액 55-90중량%,
- (b) 적어도 두 개 이상의 아크릴기를 갖는 올리고머와 아크릴 모노머의 혼합물 15-40중량%,
- (c) 200-350nm에서 흡수영역을 갖는 자유라디칼계 단파장 광개시제와 300-480nm에서 흡수영역을 갖는 자유라디칼계 장파장 광개시제 혼합물 1-8중량%,
- (d) 분산제 0.1-1중량%, 및
- (e) 분자 내 자외선 흡수성 기능기 및 힌더드 아민기가 동시에 도입된, 화학식 1로 표시된 반응형 우레탄 아크릴레이트 유도체 0.5-8중량%

를 포함하는 것을 특징으로 하는 내후성이 우수한 광경화형 옷칠 조성물:

[화학식 1]



상기 식에서, Acryl은 단관능성 또는 다관능성의 아크릴레이트기이고, R은 3관능성 이소시아네이트로부터 유도된 화합물이며, UVA는 벤조페논기 또는 트리아졸기이고, HALS는 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘 또는 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 올리고머는 폴리에스테르 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 실리콘 아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광경화형 옷칠 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 아크릴 모노머는 부틸 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 엔비닐 피롤리돈, 헥산디올 디아크릴레이트, 헥산디올 디메타아크릴레이트, 디에틸렌 글라이콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글라이콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글라이콜 디아크릴레이트, 디프로필렌 글라이콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글라이콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에트리올 트리아크릴레이트, 에톡시레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 프로

폭시레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에트리올 테트라아크릴레이트, 디펜타에트리올 펜타아크릴레이트, 다이트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광경화형 옷칠 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 자유라디칼계 단과장 광개시제는 1-히드록시-시클로헥실-페닐 케톤, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온, 2-하이드록시-1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로판온, 메틸벤조일포르메이트, α, α -디메톡시- α -페닐아세토펜, 2-벤조일-2-(디메틸아미노)-1-[4-(4-모포린일)페닐]-1-부타논, 2-메틸-1-[4-(메틸싸오)페닐]-2-(4-몰포린일)-1-프로판온 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광경화형 옷칠 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 자유라디칼계 장과장 광개시제는 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광경화형 옷칠 조성물.

청구항 6.

제1항에 따른 조성물을 이용하여 목재, 세라믹, 자기, 카보네이트 수지, 메틸메타아크릴레이트 수지, 염화비닐 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 또는 이들의 복합재료로 제조된 제품의 표면에 도막두께 60-150 μ m로 도포시키고, 항온항습 챔버를 이용하여 70-80%의 습도 하에서 24시간 동안 상온 경화시킨 후, 이를 60-180초 동안 LED(light emitting diode)를 이용하여 2차 경화시킨 다음, 중압 또는 고압 수은 램프로 20-60초 동안 경화하여 제조된 것을 특징으로 하는 옷칠 코팅 제품의 제조방법.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 LED는 380-450nm의 파장 범위에서 300-900mJ/cm²의 광량을 가지며, 상기 자외선은 200-380nm의 파장 범위에서 2-5J/cm²의 광량을 갖는 것을 특징으로 하는 광경화형 옷칠 코팅 제품의 제조방법.

청구항 8.

제6항의 방법에 따라 제조된 광경화형 옷칠 코팅 제품.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 내후성이 우수한 광경화형 옷칠 조성물, 이를 이용한 제품 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 반응형 광안정제와 광경화형 수지 혼합물을 옷칠 조성물에 첨가하여 복합경화시킴으로써 내후성이 우수하고, 1회 코팅으로 60 μ m 이상의 후막경화도 가능하며 경화속도가 빠르고 동시에 우수한 코팅물성을 갖는 광경화형 옷칠 조성물, 이를 이용한 제품 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

옷칠은 옷나무에서 채취되는 옷액을 사용한 천연도장 방법으로 우아한 광택과 실내에서의 강한 내구성으로 가구, 공예품 및 생활용품을 비롯하여 자기그릇이나 돌그릇과 같은 광물성 재료까지 광범위하게 적용되고 있다.

그러나, 옷칠은 락카제에 의한 효소 산화반응에 의해 경화가 진행되기 때문에 건조 속도가 매우 느리며, 충분한 색상과 광택 및 우수한 표면 물성을 얻기 위해서는 5 내지 10번의 도장을 해야 하므로 산업적으로 생산성이 떨어져 용도에 따라 사용 제약이 따르는 문제점을 갖고 있다.

전술한 문제점을 해결하기 위하여, 한국특허 제2001-11478호는 옷액 내에 존재하는 우루시올을 추출하여 분자량에 따라 열경화 처리시켜 1회 도장으로 후막을 형성하는 방법을 기술하고 있고, 한국특허 제2000-24493호는 일반 합성수지와 블렌드하여 도막을 형성하는 방법이 기재되어 있으며, 한국특허 제2001-87478호와 제2003-78237호는 전기전도성 물질과 실리콘 화합물을 자외선 경화형 수지와 옷액에 첨가하여 경화속도 및 제반 코팅 물성을 향상시키는 방법이 기재되어 있다.

그러나, 상술한 방법들은 옷칠의 적용성 및 생산속도 향상에는 기존의 옷칠과 비교하여 효율적이나, 옷칠의 내후성 향상에는 기여하지 못하고 있으며 그 결과 적용범위가 매우 제한적이고, 옥외 제품으로의 적용은 불가능하다는 단점이 있다.

따라서, 전술한 바와 같은 문제점들을 해결하기 위한 새로운 옷칠 조성물 및 제조방법이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 반응형 광안정제와 광경화형 수지를 옷액에 첨가하여 복합경화형 초내후성 옷칠 조성물을 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은 상기 복합경화형 초내후성 옷칠 조성물을 이용하고 항온항습챔버, 자외선 램프 및 LED를 사용하여 복합경화 함으로써 경화속도가 빠르고, 1회 코팅으로 60 μ m 이상의 후막 경화가 가능하며, 제반 코팅물성이 우수한 옷칠 제품의 제조방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 방법에 따라 제조된 제품을 제공하는데 있다.

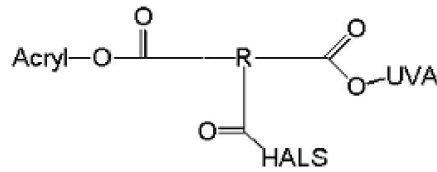
발명의 구성

이에 본 발명자들은 내후성이 우수하고, 경화속도가 빠르며, 후막경화가 가능하여 제반 코팅물성이 우수한 옷칠 조성물을 얻기 위하여 부단히 연구 노력한 결과, 반응형 광안정제와 광경화형 수지를 옷액에 첨가한 새로운 옷칠 조성물과 이의 복합경화 과정을 통하여 내후성과 제반 코팅물성이 우수한 코팅 제품을 얻을 수 있는 제조방법을 얻을 수 있었고, 본 발명은 이에 기초하여 완성되었다.

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 복합경화형 초내후성 옷칠 조성물은:

- (a) 옷액 55-90중량%,
- (b) 적어도 두 개 이상의 아크릴기를 갖는 올리고머와 아크릴 모노머의 혼합물 15-40중량%,
- (c) 200-350nm에서 흡수영역을 갖는 자유라디칼계 단파장 광개시제와 300-480nm에서 흡수영역을 갖는 자유라디칼계 장파장 광개시제 혼합물 1-8중량%,
- (d) 분산제 0.1-1중량%, 및
- (e) 분자 내 자외선 흡수성 기능기 및 힌더드 아민기가 동시에 도입된, 하기 화학식 1로 표시된 반응형 우레탄 아크릴레이트 유도체 0.5-8중량%를 포함하는 것을 특징으로 한다:

화학식 1



상기 식에서, Acryl은 단관능성 또는 다관능성의 아크릴레이트기이고, R은 3관능성 이소시아네이트로부터 유도된 화합물이며, UVA는 벤조페논기 또는 트리아졸기이고, HALS는 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘 또는 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘이다.

상기 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 내후성이 우수한 광경화형 옷칠 제품의 제조방법은:

상기 옷칠 조성물을 이용하여 목재, 세라믹, 자기, 카보네이트 수지, 메틸메타아크릴레이트 수지, 염화비닐 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 또는 이들의 복합재료로 된 제품의 표면에 도막두께 60-150 μm 로 도포시키고, 70-80%의 습도하에서 24시간 동안 상온 경화시킨 후, 이를 60-180초 동안 LED(light emitting diode)를 이용하여 2차 경화시킨 다음, 중압 또는 고압 수은 램프로 30-60초 동안 경화시켜 최종 경화물을 얻는 것을 특징으로 한다.

상기 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 내후성이 우수한 광경화형 옷칠 제품은 상기 방법에 따라 제조된다.

이하 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

전술한 바와 같이, 본 발명에서는 반응형 광안정제와 광경화형 수지 혼합물을 옷칠 조성물에 첨가하여 복합경화 시킴으로써 내후성이 우수하고, 1회 코팅으로 60 μm 이상의 후막경화도 가능하며 경화속도가 빠르고 동시에 우수한 코팅물성을 갖는 광경화형 옷칠 조성물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 제품이 제공된다.

본 발명에 따른 내후성이 우수한 광경화형 옷칠 조성물은 옷액 55-90중량%, 적어도 두 개 이상의 아크릴기를 갖는 올리고머와 아크릴 모노머의 혼합물 15-40중량%, 200-350nm에서 흡수영역을 갖는 자유라디칼계 단파장 광개시제와 300-480nm에서 흡수영역을 갖는 자유라디칼계 장파장 광개시제 혼합물 1-8중량%, 분산제 0.1-1중량%, 분자 내 자외선 흡수성 기능기 및 힌더드 아민기가 동시에 도입된 반응형 우레탄 아크릴레이트 유도체 0.5-8중량%를 포함한다.

본 발명에서 사용되는 옷액은 한국산, 중국산, 일본산, 동남아산 등 산지에 따라 다소 조성의 차이가 나타나지만, 본 발명에서는 산지에 구애받지 않고 모두 적용될 수 있다.

본 발명에서 사용되는 올리고머는 적어도 두 개 이상의 아크릴기를 갖는 2관능성 이상의 다관능성 수지로서, 예를 들면 폴리에스테르 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트 및 실리콘 아크릴레이트 등이 있다. 현재 시판되는 상품으로는 유시비 케미컬사의 Ebecryl[®]284, Ebecryl[®]1290, Ebecryl[®]80, Ebecryl[®]830, Ebecryl[®]9970, 사토머사의 CN929, CN934, CN963, CN964, CN965, CN980, CN985, CN983, CN971, 미원상사의 MIRAMER[®] SC2010, MIRAMER[®] SC2011, MIRAMER[®] SC2020, MIRAMER[®] SC2021, MIRAMER[®] SC2054, MIRAMER[®] SC2532 등이 있다.

본 발명에서 사용되는 아크릴 모노머로는 부틸 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 엔비닐 피롤리돈, 헥산디올 디아크릴레이트, 헥산디올 디메타아크릴레이트, 디에틸렌 글라이콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글라이콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글라이콜 디아크릴레이트, 디프로필렌 글라이콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글라이콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에트리올 트리아크릴레이트, 에톡시레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 프로폭시레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에트리올 테트라아크릴레이트, 디펜타에트리올 펜타아크릴레이트, 다이트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트 등이 있다.

이 때, 상기 올리고머와 모노머의 총 사용량은 15-40중량%인 것이 바람직하며, 상기 사용량이 15중량% 미만이면 경화속도가 떨어지고, 40중량%를 초과하면 옷칠 고유의 특성이 저하된다.

본 발명에서 사용되는 광개시제 혼합물은 200-350nm 범위에서 광흡수를 나타내는 자유라디칼계 단파장 광개시제와 300-480nm 범위에서 광흡수를 나타내는 자유라디칼계 장파장 광개시제로 구성된다.

상기 자유라디칼계 단파장 광개시제로는 1-히드록시-시클로헥실-페닐 케톤, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온, 2-하이드록시-1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로판온, 메틸벤조일포르메이트, α,α -디메톡시- α -페닐아세토페논, 2-벤조일-2-(디메틸아미노)-1-[4-(4-모포린일)페닐]-1-부타논, 2-메틸-1-[4-(메틸싸오)페닐]-2-(4-몰포린일)-1-프로판온 등이 있다. 현재 시판되고 있는 상품으로는 스위스 시바게이사의 Irgacure 184, Darocur 1173, Irgacure 2959, Darocur MBF, Irgacure 651, Irgacure 369, Irgacure 907을 들 수 있다.

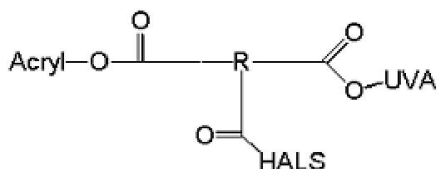
상기 자유라디칼계 장파장 광개시제로는 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드 등이 있다. 현재 시판되고 있는 상품으로는 스위스 시바게이사의 Darocur TPO, Irgacure 819를 들 수 있다.

본 발명에서는 상기 자유라디칼계 단파장 광개시제와 상기 자유라디칼계 장파장 광개시제를 특별히 한정하지 않고 필요에 따라 적절한 조성비로 혼합하여 사용할 수 있다. 이 때, 상기 광개시제 혼합물의 사용량은 1-8중량%인 것이 바람직하며, 상기 사용량이 1중량% 미만이면 코팅도막의 충분한 경화가 어려워 물성을 저하시키고, 8중량%를 초과하면 미반응 개시제로 인하여 내후성을 저하시킨다.

본 발명에서 사용되는 분산제로는 현재 시판되고 있는 상품으로서 비와이케이 케미컬사(BYK-Chemie)의 Disperbyk-115, Disperbyk-160, Disperbyk-161, Disperbyk-162, Disperbyk-164 및 Disperbyk-182 등이 사용될 수 있다. 이 때, 상기 분산제의 사용량은 0.1-1중량%인 것이 바람직하며, 상기 사용량이 0.1중량% 미만이면 매끄러운 도막 표면을 얻기 어렵고, 1중량%를 초과하면 표면 경화도를 떨어뜨려 물성을 저하시킨다.

한편, 본 발명에서 사용되는 반응형 우레탄 아크릴레이트 유도체는 한국 특허출원 제2002-19493호에 개시되어 있다. 상기 특허의 내용 중 반응형 우레탄 아크릴레이트의 제조방법의 내용은 본 발명에 모두 포함된다. 상기 특허에 따르면, 상기 반응형 우레탄 아크릴레이트 유도체는 분자내 자외선 흡수기 및 힌더드 아민기가 동시에 도입되어 있는 반응형 우레탄 아크릴레이트로서 하기 화학식 1로 표시된다:

[화학식 1]

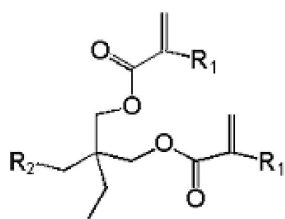


상기 식에서, Acryl은 단관능성 또는 다관능성의 아크릴레이트기이고, R은 3관능성 이소시아네이트로부터 유도된 화합물이며, UVA는 벤조페논기 또는 트리아졸기이고, HALS는 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘 또는 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘이다.

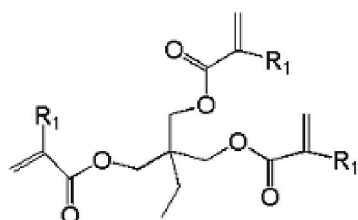
이 때, 상기 반응형 우레탄 아크릴레이트의 사용량은 0.5-8중량%, 바람직하게는 0.5-5중량%가 좋고, 상기 반응형 우레탄 아크릴레이트의 사용량이 0.5중량% 미만이면 효과적인 광안정성을 부여할 수 없으며, 8중량%를 초과하면 도막의 경화물성이 크게 떨어진다.

한편, 상기 Acryl로는 하기 화학식 2a, 화학식 2b, 화학식 2c, 또는 하기 화학식 2d로 표시된 화합물이 바람직하다:

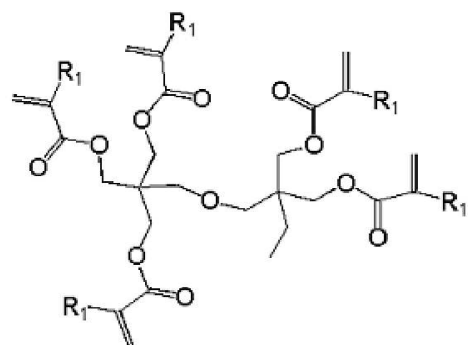
[화학식 2a]



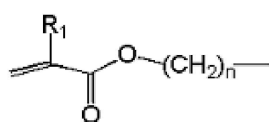
[화학식 2b]



[화학식 2c]

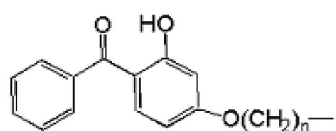


[화학식 2d]

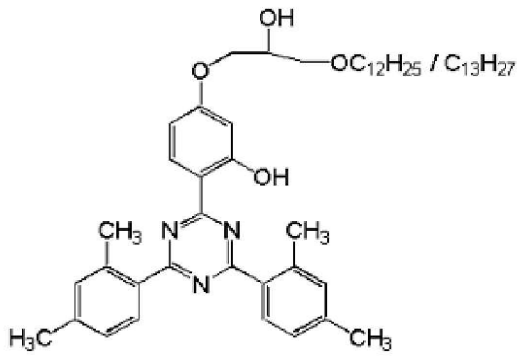


상기 식에서, R_1 은 수소, 메틸기 또는 OC_nH_{2n+1} 이고, n 은 1 내지 18의 정수이며, R_2 는 하기 화학식 2e, 화학식 2f, 화학식 2g로 표시된 화합물이고:

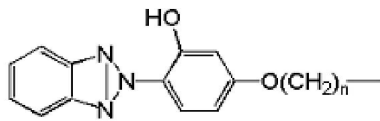
[화학식 2e]



[화학식 2f]



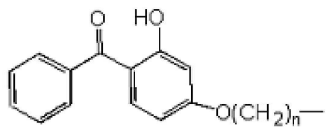
[화학식 2g]



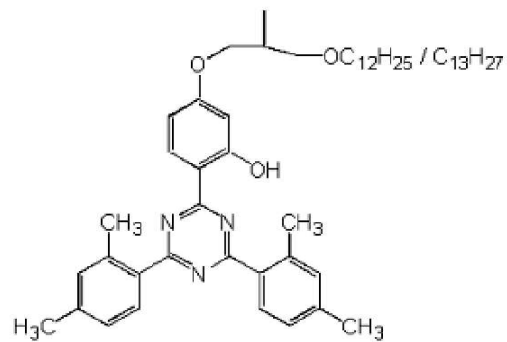
상기 식에서, n은 1 내지 18의 정수이다.

또한, 상기 UVA로는 하기 화학식 3a 또는 하기 화학식 3b로 표시된 화합물이 바람직하다:

[화학식 3a]



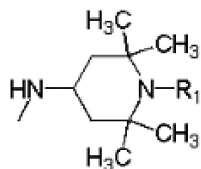
[화학식 3b]



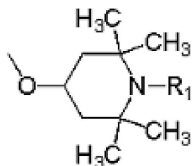
상기 식에서, n은 1 내지 18의 정수이다.

한편, 상기 HALS로는 하기 화학식 4a 또는 하기 화학식 4b로 표시된 화합물이 바람직하다:

[화학식 4a]



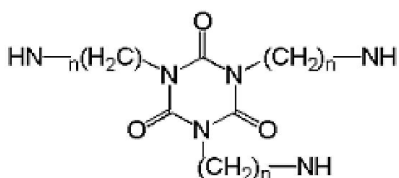
[화학식 4b]



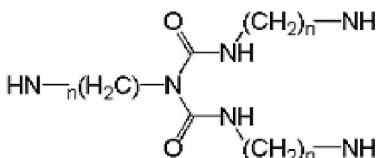
상기 식에서, R₁은 수소, 메틸기 또는 OC_nH_{2n+1}이다.

또한, 상기 R로는 하기 화학식 5a 또는 하기 화학식 5b로 표시된 화합물이 바람직하다:

[화학식 5a]



[화학식 5b]



상기 식에서, n 은 1 내지 18의 정수이다.

한편, 상기 화학식 1로 표시된 반응형 우레탄 아크릴레이트는 3관능성 이소시아네이트 0.005-0.1몰을 유기용매에 넣고 25-90℃의 온도로 유지시킨 후, 주석계 촉매의 존재하에서 자외선 흡수제 0.005몰-0.1몰 및 힌더드 아민 광안정제 0.005-0.1몰을 30분 내지 4시간 동안 적가한 후, 40~80℃의 온도로 유지시키면서 30분 내지 5시간 동안 반응시킨 다음 히드록시기를 함유한 아크릴레이트 0.005-0.1몰을 적가하여 1-8시간 동안 반응시켜 얻는다. 이 때, 상기 각각의 성분들에 대한 반응몰비가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 겔이 형성되거나 착색이 나타나는 경우가 발생한다.

한편, 상기 유기용매는 테트라하이드로 퓨란, 무수 에테르, 디에틸 에테르, 헥산, 톨루엔 및 벤젠으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

또한, 상기 히드록시를 함유한 아크릴레이트는 디펜타에릴 트리톨 펜타아크릴레이트, 펜타에릴트리톨 트리알릴 에테르, 트리메틸올 프로판 디알릴 아크릴레이트, 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시 프로필 아크릴레이트, 및 히드록시 프로필 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 하나가 선택되어 사용된다.

본 발명에서는, 상기 화학식 1로 표시된 반응형 우레탄 아크릴레이트 유도체를 광경화형 옷칠 조성물에 첨가함으로써 내후성이 우수하고 환경친화적이며, 또한 경화속도가 빠르고 제반 코팅 물성이 우수한 초내후성 광경화형 옷칠 조성물을 제공할 수 있다.

본 발명에 따르면, 상기 초내후성 광경화형 옷칠 조성물을 이용하여 항온항습챔버와 LED광원 및 자외선램프를 이용하여 복합경화시켜 내후성 및 제반 코팅물성이 우수하고 경화속도가 빨라 생산성이 높은 옷칠 제품을 제조한다.

본 발명에서 사용되는 피코팅 기재로는 목재, 세라믹, 자기, 카보네이트 수지, 메틸메타아크릴레이트 수지, 염화비닐 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 또는 이들의 복합재료가 사용될 수 있다.

상기 피코팅 기재의 표면에 상술한 본 발명의 초내후성 광경화형 옷칠 조성물을 도포시키고, 항온항습챔버와 LED램프 및 자외선 램프를 이용하여 경화시키는데, 상기 도막은 70-80%의 습도 하에서 24시간 동안 상온 경화시킨 후, 이를 60-180 초 동안 LED(light emitting diode)를 이용하여 2차 경화시킨 다음, 중압 또는 고압 수은 램프로 20-60초 동안 경화시키는 것이 바람직하다.

이 때, 본 발명에서 사용되는 항온항습챔버는 20-80℃ 범위에서의 온도 제어와, 50-90% 범위에서의 습도 제어가 되는 것이 바람직하다.

본 발명에서 사용되는 LED 램프는 380-450nm 파장 범위에서 300-900mJ/cm² 광량을 갖는 것이 바람직하며, 300mJ/cm² 미만일 경우 경화물성이 떨어지며, 900mJ/cm²를 초과할 경우 도막의 수축률이 커지고, 탄성이 증가하여 접착력이 저하될 수 있다.

본 발명에서 사용되는 자외선램프는 200-380nm 파장 범위에서 2-5J/cm² 광량을 갖는 것이 바람직하며, 2J/cm² 미만일 경우 표면경도가 저하되며, 5J/cm²를 초과할 경우 도막의 수축현상이 발생하여 접착력이 저하될 수 있다.

한편, 상기 코팅 도막의 두께는 60-150μm가 적당하며, 상기 도막의 두께가 60μm 미만이면 경화 후 도막의 표면물성이 떨어지며, 150μm를 초과하면 도막의 완전한 경화가 어렵고 접착력이 저하될 수 있으며 도막의 수축으로 인한 표면 결함을 야기시킬 수 있다.

이하 하기 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명의 제조방법 및 그 효과에 대하여 구체적으로 설명하지만, 하기 예에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

실시예 1-3

하기 표 1에 나타낸 성분들을 이용하여 통상의 방법에 따라 교반 혼합하여 광경화형 옷칠 조성물을 제조하였다.

[표 1]

광경화형 옷칠 조성물

구분	광경화형 옷칠 조성물(g)							
	옷액	올리고머	모노머 I	모노머 II	분산제	광개시제 I	광개시제 II	광안정제
대조군	100	-	-	-	-	-	-	-
실시예 1	60	20	10	8	0.5	3	1	2
실시예 2	60	20	10	8	0.5	3	2	2
실시예 3	60	20	10	8	0.5	4	1	2

옷액은 일본산 옷액을 사용하였으며, 올리고머는 육관능 폴리에스터 아크릴레이트인 유시비 케미컬사의 Ebecryl[®]830을 사용하였다. 모노머 I 및 모노머 II는 각각 유시비 케미컬사의 헥산디올 디아크릴레이트와 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트를 사용하였다. 분산제는 비와이케이 케미컬사(BYK-Chemie)의 Disperbyk-307를 사용하였고, 광개시제 I 과 광개시제 II로는 각각 시바게이스사의 Irgacure 184와 Irgacure 819를 사용하였다. 이로부터 각각 제조된 광경화형 옷칠 조성물을 각각 사용하여 아크릴 시트상에 바코터를 사용하여 60μm의 두께로 코팅하였다. 코팅도막의 경화는 먼저 상온 및 75%

습도 하에서 24시간 동안 경화시킨 다음, LED램프를 이용하여 80초 동안 경화시켰으며, 이때의 광량은 $380\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이었다. 이렇게 얻어진 경화 도막을 수은램프를 이용하여 25초 동안 경화시켰으며 이때의 광량은 $4.2\text{J}/\text{cm}^2$ 이었다. 상기 방법으로 경화시켜 시험편을 각각 제작한 후, 하기 측정방법에 따라 물성을 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

비교예 1

상기 광경화형 옷칠 조성물 중 광안정제를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하여 광경화형 수지 조성물을 제조한 후, 이를 이용하여 상기 실시예와 동일한 방법으로 시험편을 제작한 다음, 하기 측정방법에 따라 물성을 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

비교예 2

상기 광경화형 옷칠 조성물 중 광개시제II를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여 광경화형 수지 조성물을 제조한 후, 이를 이용하여 상기 실시예와 동일한 방법으로 시험편을 제작한 다음, 하기 측정방법에 따라 물성을 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

비교예 3

실시예 2와 동일한 방법으로 광경화형 수지 조성물을 제조한 다음, LED 경화공정을 실시하지 않고 항온항습챔버와 UV램프를 이용하여 실시예와 같은 방법으로 시험편을 제작한 다음, 하기 측정방법에 따라 물성을 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[측정항목 및 측정방법]

(1) 내후성 : 촉진내후성 시험기에서 자외선 313nm 파장을 방출하는 UV-B 램프를 사용하여 50°C 에서 8시간 및 40°C 에서 물 응축 4시간을 수행하는 방법을 한 사이클로 하여 시험편의 노화를 촉진시킨 후, 기계적 강도 및 표면외관을 평가하였다 (ASTM D 4597).

(2) 표면광택도 : 코팅 도막의 경면 광택도는 아크릴판 위에 코팅 경화 후 광택도 측정기(MicroglossTM, Sheen Instruments Inc.)를 이용하여 입사각과 수광각이 각각 60° 일 때의 반사율을 측정하여, 경면 광택도의 표준면의 광택도를 100으로 하였을 때의 백분율로 표시하는 방법으로 실험하였다(ASTM D 523). 시험편의 초기값과 500시간 및 1000시간 촉진내후성 실험 후의 값을 측정하였으며, 각각의 실험값은 10회 측정 후 평균값을 기재하였다.

(3) 연필경도 : 유리판 위에 코팅된 각 필름의 표면경도를 비교하기 위하여 연필경도계(Wolff-Wilborn Pencil Tester Ref 720N, Sheen Instruments Inc.)를 이용하여 일정 하중(1kg) 하에서 연필 경도를 측정하였다. 표준연필(MITSU-BISHI)을 6B에서 9H로 변화시키면서 45° 각도를 유지하여 스크래치를 가하여 표면의 변화를 관찰하였다(ASTM D 3363-74). 각각의 실험값은 5회 측정 후 평균값을 기재하였다.

(4) 진자경도 : 코팅 도막의 벌크한 경화도 및 점탄성 특성에 대한 정보를 얻기 위해서 진자경도(Pendulum Hardness Rockers, Sheen Instruments Inc.)를 측정하였다. 진자 경도 시험은 König과 Persoz 방법이 있으며, 진자는 200g의 추가 6° 에서 3° 로 각도가 감소할 때까지 진동하는 시간을 측정하게 되는데 한번 왕복하는 시간은 1.4초가 소요된다. 유리의 경우 250초가 소요되며 볼 사이의 거리는 5cm로 작은 면적 시험 측정이 가능하다. 반면 Persoz 방법은 500g의 추가 12° 에서 4° 의 각도로 감소할 때까지 진동하는 시간을 측정하며, 1회 왕복 시간은 1초이다. 유리 측정 시간은 420초이며 볼 사이의 거리는 8cm로 넓은 면적의 시험편을 요구한다. 본 실험에서는 유리판 위에 코팅한 도막을 König 방법을 이용하여 측정하였다(ASTM D 4366). 각각의 실험값은 5회 측정 후 평균값을 기재하였다.

(5) 내화학성 : 형질에 싸인 쇠망치를 메틸에틸케톤(MEK) 용액에 담근 후 충분히 적신 다음 꺼내어 유리판 위에 코팅된 필름의 표면을 일정한 속도와 힘으로 왕복하여 도막이 손상되기 시작하는 횟수를 기록하였다(ASTM D 4752). 각각의 실험값은 5회 측정 후 평균값을 기재하였다.

(6) 접착력 : 아크릴판 위에 코팅된 각 필름의 접착력은 크로스 헤치 커터(Ref 750, Sheen Instruments Inc.)를 사용하여 가로, 세로 1mm 크기의 100개의 정방형을 만들고 그 위에 접착테이프를 균일하게 눌러 부착한 후 빠른 속도로 떼어내어 떨어지지 않고 남아있는 정방형의 수를 표기하였다(ASTM D 4541). 각각의 실험값은 5회 측정 후 평균값을 기재하였다.

[표 2]

광경화형 수지에 대한 광안정성 및 도막물성 평가

구 분		광택도			연필경도	진자경도	내화학적성	접착력
		초기값	500시간	1000시간				
대조군		68	52	44	B	133	<200	72
실시예	1	98	97	95	HB	170	>200	100
	2	102	102	100	H	182	>200	100
	3	101	99	99	HB	178	>200	100
비교예	1	102	82	71	H	183	>200	100
	2	96	95	95	HB	168	>200	98
	3	100	100	99	HB	172	>200	90

상기 표 2에 나타난 바와 같이, 옷액 조성물에 광경화형 화합물을 첨가함으로써 경화 속도 향상과 더불어 제반 코팅 물성이 향상됨을 알 수 있다. 특히 광안정제를 배합물내에 첨가함으로써 표면 광택도 값이 유지됨을 볼 수 있는데 이는 표면의 노화로 인한 결함생성이 일어나지 않았음을 알 수 있다. 또한 LED램프를 이용하여 경화함으로써 접착력이 향상됨을 알 수 있다. 본 발명의 초내후성 광경화형 옷칠 조성물을 이용하여 상기 복합경화 과정을 통하여 제조된 도막의 물성 평가 결과, 본 발명에 따른 조성물과 제조방법을 이용한 제품의 경우 경화속도는 물론 표면경도 및 접착력과 같은 제반코팅물성 또한 기존의 제품과 경화방법에 비하여 우수함을 알 수 있었다.

발명의 효과

전술한 바와 같이, 본 발명에 따르면, 반응형 광안정제가 포함된 광경화형 조성물을 옷액에 첨가하여, 항온항습챔버, LED 램프, UV램프를 사용, 복합경화 함으로써 경화속도, 내후성 및 표면경도와 접착력과 같은 제반 코팅물성이 우수한 도막을 제공할 수 있다. 본 발명에 따른, 광경화형 초내후성 옷칠 조성물과 경화방법은 기존의 옷칠 제품의 제조 방법 및 제품 물성을 향상시켜 옷칠의 산업적 활용도를 높일 수 있을 것으로 기대된다.