

청구항 1.

플라스틱 소재 도포용 도료 조성물에 있어서,

a)수평균분자량이 10,000 ~ 20,000이고 카르복시기 또는 하이드록시기가 치환된 염화비닐 공중합 수지 10 ~ 30 중량% , b)수평균분자량이 15,000 ~ 35,000인 아크릴계 공중합 수지 용액(고형분 40 ~ 50%) 10 ~ 50 중량%, c)액상 에폭시 수지 1 ~ 5 중량%, d)왁스계 첨가제 1 ~ 10 중량%, 그리고 e)용제 10 ~ 60 중량%가 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 플라스틱 소재 도포용 도료 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 a)염화비닐 공중합 수지의 유리전이온도는 30 ~ 80 °C이고, b)아크릴계 공중합 수지의 유리전이 온도는 60 ~ 105 °C인 것을 특징으로 하는 플라스틱 소재 도포용 도료 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 a)염화비닐 공중합 수지에 치환된 카르복시기와 하이드록시기는 수지에 대하여 1 ~ 2 중량% 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 플라스틱 소재 도포용 도료 조성물.

청구항 4.

상기 청구항 1의 도료 조성물을 플라스틱 소재에 도포하여 얻은 하도(下塗)와, 그 위에 자외선 경화형 도료 또는 우레탄 경화형 도료를 도포하여 얻은 상도(上塗)를 포함하는 도막.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 상기 플라스틱 소재는 폴리카보네이트, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS), 아크릴, 폴리염화비닐 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 도막.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 플라스틱 소재 도포용 도료 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 극성기가 도입된 염화비닐 공중합 수지, 아크릴계 공중합 수지용액, 액상 에폭시 수지 및 각종 첨가제를 함유시킴으로써, 최적화된 물성으로 다양한 플라스틱 소재에 부착성이 우수할 뿐 아니라 후속 도장되는 자외선 경화형 상도 및 우레탄 경화형 상도와와의 층간 부착성이 우수하므로 이러한 소재와 상도에 적합하게 사용될 수 있어 기존의 도료 조성물에 비해 작업성이 뛰어나며, 외관 및 내충격성 등의 물성이 우수한 상온 건조형 도료 조성물에 관한 것이다.

플라스틱 성형물의 용도가 화장품 뚜껑, 전화기, 자동차, 전자장비 등의 분야에서 그 사용량이 점차 증가되고 있다. 그러나, 이들 플라스틱 성형품들은 표면이 유리나 금속에 비해 내스크래치성이나 경도가 떨어져 상품가치에 막대한 손실을 가져오게 된다. 이러한 플라스틱 성형품의 표면손상 보호 및 경도, 광택 향상을 위해 여러가지 도장기법이 개발되고 있다. 가장 범용적으로 사용되어지는 도장기법들로는 자연건조방법, 40 ~ 80°C의 저온소부 방법, 자외선 경화방법 등을 들 수 있다.

플라스틱 소재의 특성상(소재별 유리전이온도 차이, 유기용제에 의한 용해력 차이 등) 각각의 소재에 적용되는 도료 타입이 달라진다. 그런데, 플라스틱 소재별로 적합한 하도(下塗)와 상도(上塗)의 타입이 제한적이어서, 생산성 및 도장 작업성 향상에 막대한 지장을 주고 있는 실정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에, 본 발명자들은 다양한 플라스틱 소재를 도색 처리하는데 있어 플라스틱 소재에 부착성이 우수함과 동시에, 후속 도장되는 자외선 경화형 상도 및 우레탄 경화형 상도 모두에 부착성이 용이하고, 내구성 등의 물성을 충족시키는 도료 조성물을 개발하기 위하여 연구 노력하였다. 즉, 본 발명은 도막의 하도를 구성하면서, 소재 부착성 및 상도와의 층간 부착성을 동시에 만족시키는 플라스틱 소재 도포용 도료 조성물을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성

본 발명은 플라스틱 소재 도포용 도료 조성물에 있어서,

a)수평균분자량이 10,000 ~ 20,000이고 카르복시기 또는 하이드록시기가 치환된 염화비닐 공중합 수지 10 ~ 30 중량%, b)수평균분자량이 15,000 ~ 35,000인 아크릴계 공중합 수지 용액(고형분 40 ~ 50%) 10 ~ 50 중량%, c)액상 에폭시 수지 1 ~ 5 중량%, d)왁스계 첨가제 1 ~ 10 중량%, 그리고 e)용제 10 ~ 60 중량%가 함유되어 있는 플라스틱 소재 도포용 도료 조성물을 특징으로 한다.

이러한 본 발명은 염화비닐 공중합 수지에 극성기를 일정량 함유하고, 액상 에폭시 수지를 사용하는 것에 특징이 있다. 본 발명의 도료 조성물을 다양한 플라스틱 소재에 도포하여 도막 하도(下塗)를 구성하고, 그 위에 자외선 경화형 도료 또는 우레탄 경화형 도료를 도포하여 상도(上塗)를 형성시키면 외관, 소재부착성, 층간 부착성 및 열충격성 등이 우수한 도막을 얻을 수 있다. 여기서, 플라스틱 소재로는 폴리카보네이트, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(이하, ABS라함), 아크릴 소재, 폴리염화비닐 소재 등이 있다.

이와 같은 본 발명을 구성 성분별로 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

a) 염화비닐 공중합 수지

본 발명에 사용되는 염화비닐 공중합 수지는 수평균분자량이 10,000 ~ 20,000이고, 유리전이온도가 30 ~ 80 ℃이며, 카르복시기 또는 하이드록시기가 수지에 대하여 1 ~ 2 중량% 치환되어 있는 것이다. 만일, 수평균분자량이 10,000 미만인 수지를 사용하면 경도가 저하되고 경화속도가 느려지며 내약품성등이 저하된다. 반면에, 수평균분자량이 20,000를 초과할 때는 도장 작업성이 떨어지는 문제가 있다. 또한, 유리전이온도가 30 ℃ 미만일 때는 경도가 저하되고 경화속도가 느려지며, 80 ℃를 초과할 때는 유연성 및 내크랙성이 떨어진다. 그리고, 상기 수지에 치환된 카르복시기 또는 하이드록시기는 후속 도장되는 우레탄 경화형 상도와의 부착력을 부여하는 역할을 하며, 비닐 주쇄에 도입된 전기음성도가 높은 염소(Cl)는 플라스틱 소재와의 부착력과, 후속 도장되는 자외선 경화형 상도와의 부착력을 부여한다. 상기와 같은 염화비닐 공중합 수지는 전체 도료 조성물에 대하여 10 ~ 30 중량% 사용할 수 있는데, 10 중량% 미만 첨가시에는 소재 및 상도와의 부착성이 저하되고 유연성 등이 감소되며 30 중량%을 초과하여 첨가시에는 도막의 경도가 저하되어 바람직하지 못하다.

상기와 같은 조건을 만족시키는 염화비닐 공중합 수지의 시판품으로는 VMCC, VMCH, VROH, VAGC(이상, UNION CARBIDE 社), E15/45M, E15/48A, H15/45M(이상, WACKER 社) 등을 예로 들 수 있는데, 이들 중 1종 또는 2종을 선택하여 적합하게 사용할 수 있다.

b) 아크릴 공중합 수지 용액

상기 아크릴 공중합 수지 용액은 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트 등을 사용하여 공중합한 수지로서, 고형분 40 ~ 50%, 수평균 분자량은 15,000 ~ 35,000이고, 유리전이온도는 60 ~ 105 ℃인 것이 적합하게 사용된다. 이때, 수평균분자량이 15,000 미만이면 도막경도 및 내약품성이 저하되고, 반면에 35,000을 초과하면 유연성 저하 및 소재와 상도와의 부착성이 불량해지는 문제가 있다. 상기와 같은 아크릴 공중합 수지 용액은 도막강도를 향상시키며, 도막의 빠른 건조속도를 도와준다. 이러한 아크릴 공중합 수지는 전체 도료 조성물에 대하여 10 ~ 50 중량% 사용하는바, 10중량% 미만을 사용하면 도막의 경도가 저하되고, 50 중량%를 초과하면 유연성 저하 및 소재와 상도와의 부착성이 불량해지는 문제가 있다.

상기와 같은 아크릴 공중합 수지 용액의 시판품으로는 ACRYDIC CL-408(DIC), R5566, R5582, R5592(이상, KCC 社) 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 또는 2종을 선택하여 적합하게 사용할 수 있다.

c) 액상 에폭시 수지

상기 액상 에폭시 수지는 염화비닐 수지의 열안정제의 역할을 한다. 비닐 주쇄에 도입된 염소기는 불안정하여 상온에서도 탈리되며, 탈리된 염소원자의 존재하에 주쇄의 연속적인 염소 탈리현상이 발생하게 되어, 결국 주쇄절단, 이중결합 형성, 색상 변화 등 심한 물성저하를 일으키게 된다. 상기 액상 에폭시 수지의 에폭시기는 탈리된 염소와 반응함으로써 연속적인 염소 탈리현상을 방지한다. 본 액상 에폭시 수지는 에폭시수지 당량(EEW)이 70 ~ 210이며 에폭시기를 갖는 모든 수지가 사용가능하나 에폭시 당량(EEW)이 작을수록 효과가 크며, 따라서 액상에폭시 수지용액을 사용한다. 이러한 에폭시수지는 전체 도료 조성물에 대하여 1 ~ 5 중량% 사용할 수 있으며, 1 중량% 미만이면 도료 안정성이 저하되며, 5 중량%을 초과 하면 지축건조 속도가 느려지고 경도 및 스크래치성이 저하된다.

상기와 같은 액상 에폭시 수지의 시판품으로는 ERL 4221, ERL 4206, ERL 4299(이상, UNION CARBIDE 社), LER 850 (LG CHEM 社), R8828(KCC 社) 등을 들 수 있으며, 이 중 1종을 선택하여 적합하게 사용할 수 있다.

d) 왁스계 첨가제

상기 왁스계 첨가제는 도료의 레올로지 조정제로 안료의 침강 및 뭉침 방지, 알루미늄 플라이크의 배향성에 도움을 주는 것으로, 1 ~ 10 중량% 사용한다.

상기와 같은 왁스계 첨가제의 시판품으로는 CERATIX 8461, CERATIX 8463(이상, BYK 社), SED AD FX2050(SERVO 社) 등을 들 수 있으며, 이 중 1종을 선택하여 적합하게 사용할 수 있다.

e) 용제

상기 용제는 수지의 용해력을 고려하여 필요에 따라 일반적으로 선택 사용 가능하며, 톨루엔, 자일렌, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등을 10 ~ 60 중량% 사용한다. 그리고, 필요에 따라서 안료 등을 선택적으로 첨가할 수도 있다.

이렇게 제조된 본 발명에 따른 플라스틱 소재 도포용 도료 조성물은 상온 건조형으로서, 특히 하도와 상도의 층간 부착성이 우수하여 자외선 경화형 상도 및 우레탄 경화형 상도에 모두 적용할 수 있는 효과가 있다.

이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세하게 설명하겠는바, 본 발명이 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

먼저, 메틸에틸케톤 13.2 중량%, 톨루엔 13.2 중량%, 에틸아세테이트 5 중량%를 적정 용기에 투입한 후, 염화비닐 공중합 수지(VMCC, Union Carbide) 17.7 중량%를 서서히 투입하면서 충분히 교반하였다. 교반조건은 교반기 회전속도 (RPM) 1000에서 상온 30분이었다. 그런 다음, 상기 혼합물에 에폭시 수지(LER 850, LG CHEM) 1.5 중량%를 투입 후 교반하고, 여기에 아크릴 공중합 수지 용액(R5592, KCC) 19.7 중량%, 메틸이소부틸케톤 5.6 중량%, 부틸아세테이트 3.0 중량%, 자일렌 1.6 중량%를 투입하였다.

별도의 용기에 왁스첨가제(CERATIX 8461, BYK) 5.0 중량%를 투입 및 교반한 후 상기 혼합물에 투입하였다.

그리고, 별도의 용기에 알루미늄 플라이크(SSP 554, SILVER LINE) 6.5 중량%, 톨루엔 8.5 중량%를 투입 및 혼합한 후, 상기 혼합물에 서서히 투입하면서 교반하였다. 교반을 충분히 한 후, 150 메쉬(mesh) 필터망을 이용해 걸러낸 다음, 부틸아세테이트로 점도[FORD CUP#4, 25°C] 60 ~ 65초(도료의 점도)로 조정하여 도료 조성물을 완성하였으며, 각각의 조성 및 함유량을 다음 표 1에 나타내었다.

실시예 2

상기 실시예 1의 염화비닐 공중합 수지 VMCC를 염화비닐 공중합 수지 E15/45M(WACKER) 17.7 중량%로 대체한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

실시예 3

상기 실시예 1의 염화비닐 공중합 수지 VMCC의 함량을 17.7 중량%에서 15.4 중량%로 조정된 것과 아크릴 공중합 수지 용액 R5592를 아크릴 공중합 수지 용액 ACRYDIC CL-408(DIC) 22.0 중량%로 대체한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

비교예 1

비교예 1에서는 우레탄 경화형 상도에 통상적으로 사용되는 하도용 도료 조성물을 제조하였다.

먼저, 다음과 같은 방법으로 주재를 제조하였다. 아크릴 폴리올 수지용액(R5630, KCC) 52.5 중량%, 아크릴 폴리올 수지 용액(R5640, KCC) 10.0 중량%, 에틸아세테이트 4.0 중량%, 부틸아세테이트 2.0 중량%를 적정용기에 투입 후 충분히 교반하였다.

별도의 용기에 표면조정제(GLIDE B1484, TEGO) 0.1 중량%와 자일렌 19.0 중량%를 투입 및 혼합 후 상기 혼합물에 투입하였다. 그런 다음, 셀룰로오스 용액(CAB551-0.2SEC, 고형분 20 중량%, EASTMAN) 10 중량%, 경화촉매 용액(디부틸티디라우레이트, 고형분 0.5 중량%, 코오롱유화) 4.5 중량%를 투입한 후 교반하였다.

별도의 용기에 알루미늄 플레이크(SSP 554, SILVER LINE) 6.5 중량%, 톨루엔 4.5 중량%를 투입 및 혼합 후, 상기 혼합물에 서서히 투입하면서 교반하였다. 충분히 교반한 후, 150 메쉬 필터망을 이용해 걸러내고, 부틸아세테이트로 점도(FORD CUP#4, 25°C) 60 ~ 65초로 조정하여 도료 조성물을 수득하였다.

그리고 나서, 경화제로서 이소시아네이트 수지(코로네이트 HX, 일본폴리우레탄) 68 중량%, 코코졸 #100 20 중량% 및 부틸아세테이트 12 중량%를 투입하고 교반한 다음, 200 메쉬 필터망을 이용해 걸러내어 완성하였다.

이때, 주재와 경화제의 혼합비율은 9 : 1(부피비)이었다.

비교예 2

비교예 2에서는 자외선 경화형 상도에 통상적으로 사용되는 하도용 도료 조성물을 제조하였다.

먼저, 아크릴 공중합 수지용액(R5593, KCC) 32.0 중량%, 아크릴 공중합 수지용액(R5566, KCC) 35.0 중량%, 메틸에틸 케톤 0.5 중량%, 에틸아세테이트 1.5 중량%, 톨루엔 12.0 중량%를 차례대로 투입 후 교반하였다. 교반 중에 염화고무 수지용액(SUPERCHLON 822S, 고형분 5 중량%, SANYO-KOKUSAKU PULP) 2.0 중량%, 셀룰로오스 용액(CAB551-0.2SEC, 고형분 20 중량%, EASTMAN) 10 중량%를 차례대로 투입한 후 다시 충분히 교반하였다.

별도 용기에 알루미늄 플레이크(SSP 554, SILVER LINE) 6.5 중량%, 톨루엔 3.5 중량%를 투입 및 혼합한 후 상기 혼합물에 서서히 투입하면서 교반하였다. 충분히 교반한 후 150 메쉬 필터망을 이용해 걸러내고, 부틸아세테이트로 점도(FORD CUP#4, 25°C) 60 ~ 65초로 조정하여 도료 조성물을 완성하였다.

[표 1]

함량(중량%)		실시에			비교예	
		1	2	3	1	2
염화비닐 공중합 수지	VMCC ¹⁾	17.7	-	15.4	-	-
	E15/45M ²⁾	-	17.7	-	-	-
염화고무수지용액		-	-	-	-	2.0
아크릴 공중합 수지 용액	R5592 ³⁾	19.7	19.7	-	-	-
	ACRYDIC CL-408 ⁴⁾	-	-	22.0	-	-
	R5593 ⁵⁾	-	-	-	-	32.0
	R5566 ⁶⁾	-	-	-	-	32.0
아크릴 폴리올 수지 용액	R5630 ⁷⁾	-	-	-	52.5	-
	R5640 ⁸⁾	-	-	-	10.0	-
에폭시 수지		1.0	1.0	1.0	-	-
셀룰로오즈 용액		-	-	-	10.0	10.0
톨루엔		21.7	21.7	21.7	8.5	12.5
자일렌		1.6	1.6	1.6	1.9	-
에틸아세테이트		5.0	5.0	5.0	4.0	1.5
부틸아세테이트		3.0	3.0	3.0	2.0	-
메틸에틸케톤		13.2	13.2	13.2	-	0.5
메틸이소부틸케톤		5.6	5.6	5.6	-	-
표면첨가제		-	-	-	0.1	-
왁스첨가제		5.0	5.0	5.0	-	-
경화촉매 용액		-	-	-	4.5	-
알루미늄 플레이크		6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
1) Union carbide사,		2) Wacker사,		3) KCC사(고형분 40%),		
4) DIC사(고형분 45%),		5) KCC사(고형분 40%),		6) KCC사(고형분 45%),		
7) KCC사(고형분 50%),		8) KCC사(고형분 50%)				

시험예 1 ~ 4 : 도막 성형 및 물성 측정

하도용 도료로서 상기 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 2에서 제조된 도료 조성물을 사용하고, 상도용 도료로서 자외선 경화형 도료 및 우레탄 경화용 도료를 사용하여 2가지 플라스틱 소재에 도장하였으며, 도장 조건을 다음 표 2에 나타내었다.

[표 2]

구분	실시에 1 ~ 3 및 비교예 2	비교예 1	자외선경화형	우레탄경화형
소재탈지	용제탈지	용제탈지	면포탈지	면포탈지
사용 희석제	전용 희석제*	전용 희석제*	-	전용 희석제*
희석비율 (도료/희석제)	100 / 100 ~ 150	100 / 100	-	100 / 100
도장점도 (포드컵#4)	13 ~ 15 초**	13 ~ 15초**	13 ~ 15초**	13 ~ 15초**
건조 또는 경화 조건	60 °C에서 20분 경화	상온에서 5분 셋팅 후 60 °C에서 20분 경화	60 °C에서 1분 셋팅 후 경화에너지 700mJ/cm ² 하에서 경화	상온에서 5분 셋팅 후 80 °C에서 20분 경화
건조도막 두께	15 μm	15 μm	20 μm	20 μm
<p>* 전용 희석제 : 도료의 바인더를 용해시킬수 있는 용제 성분을 함유한 희석제 면 가능하며 통상 에스테르, 케톤, 아로마틱 하이드로카본류의 혼합용제임</p> <p>** 13 ~ 15초 : 희석제를 투입한 도장작업점도</p>				

이때, 플라스틱 소재로는 폴리카보네이트 및 ABS 소재를 사용하였는데, 각각의 플라스틱 소재와 상도용 도료를 변화시켜 가면서 도장하였고, 이를 다음 표 3에 구체적으로 나타내었다.

[표 3]

구분	시험예			
	1	2	3	4
플라스틱 소재	폴리카보네이트	폴리카보네이트	ABS	ABS
하도용 도료	실시에 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 2			
상도용 도료	자외선 경화형	우레탄 경화형	자외선 경화형	우레탄 경화형

상기 시험예 1 ~ 4와 같이 구성된 도막에 대하여 물성 시험을 실시하였으며, 그 평가 방법은 다음과 같다.

(1)도막의 외관

완전 건조 또는 경화된 도막을 육안으로 관찰하여 도막의 결함이 있는지를 측정하였다.

(2)도막의 소재 부착성 및 상도와의 층간 부착성

가로 및 세로 1mm의 간격으로 각각 100줄을 그은 후 여기에 테이프를 붙였다가 떼어낼 때 도막이 박리되는지를 측정하였다.

(3)도막의 열충격성

완전 건조된 시편을 영하 20 ℃에서 2시간 방치한 후, 1분 내에 80 ℃ 2시간 동안 방치시키는 것을 4회 연속으로 실시한 다음, 상온 1시간 방치 후 도막의 부착성 및 외관을 평가하였다.

(4)도막의 내수성

40 ℃ 온수에 시편을 48시간 동안 침적한 다음, 상온 1시간 방치 후 외관 및 부착성을 평가하였다.

(5)도막의 내충격성

40 cm의 높이에서 500 g의 추를 낙하시킬 때 도막의 갈라짐이 발생되는지를 측정하였다.

그리고 나서, 상기 시험에 1 ~ 4 각각에 대한 물성 측정 결과를 표 4에 나타내었다.

[표 4]

구분	시험예	실시에			비교예	
		1	2	3	1	2
도막의 외관	1	◎	◎	◎	○	◎
	2	◎	◎	◎	○	◎
	3	◎	◎	◎	○	◎
	4	◎	◎	◎	○	◎
소재 부착성	1	◎	◎	◎	○	◎
	2	◎	◎	◎	○	◎
	3	◎	◎	◎	○	◎
	4	◎	◎	◎	○	◎
상도와의 층간 부착성	1	◎	◎	◎	△	○
	2	◎	◎	◎	○	X
	3	◎	◎	◎	△	○
	4	◎	◎	◎	○	X
도막의 열충격성	1	◎	◎	◎	◎	○
	2	◎	◎	◎	◎	△
	3	◎	◎	◎	◎	○
	4	◎	◎	◎	◎	△
도막의 내충격성	1	◎	◎	◎	◎	○
	2	◎	○	◎	○	△
	3	◎	◎	◎	◎	○
	4	◎	○	◎	○	△
도막의 내수성	1	○	○	○	◎	○
	2	○	○	○	◎	△
	3	○	○	○	◎	○
	4	○	○	○	◎	△

◎ : 우수 ○ : 양호 △ : 보통 X : 불량

발명의 효과

이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 플라스틱 소재 도포용 도료 조성물은 폴리카보네이트 소재 및 ABS 소재 등에 부착성이 우수하고, 후속 도장되는 자외선 경화형 상도 및 우레탄 경화형 상도에 함께 적용할 수 있어 도장 작업성 및 생산성 향상에 기여할 수 있는 효과가 있다.