

환경 친화적 도료개발과 유화학

지구촌 곳곳이 환경오염으로 신음하고 있다. 지구 온난화, 성층권의 오존층 파괴, 대류권 오존의 증가 등 환경의 악화가 매년 가속도적으로 진행되고 있다. 지구의 면적은 1억 3천만 km²로 변함이 없지만 세계인구는 20세기 후반들어 폭발적으로 증가하여 근래에는 매년 일억 이상 늘어나 60억 명에 이르고 있다. 환경용량을 초과하는 인구증가는 각종오염원의 누적을 초래하였고 지구환경은 급속도로 파괴되고 있다. 온난화 현상 때문에 동식물이 멸종하고 사막화가 심각한 상황이며 각종개발행위에서 비롯한 대기 수질 오염은 인류가 감당하지 못할 정도로 환경재앙을 부채질하고 있다. 특히 화학 물질의 남용은 생식기능의 장애를 초래했다. 수컷의 정자수가 크게 줄어들고 있고 아제는 생식기능의 상실마저 염려되는 상황이다.

환경전문가들은 석유, 석탄 등의 화석원료에서 배출되는 유해물질을 환경오염의 주범으로 지적하고 나섰다. 미국과 유럽연합(EU)등 경제선진국들은 오염물질을 줄이기 위한 국제 협약을 잇따라 내놓고 있다. 협약의 내용은 한결같이 산업활동을 규제하는 것으로 선진국이 마련한 협약을 충실히 이행한다면 산업활동의 위축은 불을 보듯 뻔하다. 이 때문에 후진 개발국가들은 과거 수 백년간 경제 성장을 유지하며 그 과정에서 배출한 오염원이 지구환경 문제를 일으킨 만큼 역사적 책임이 선진국에 있다고 주장하고 있다. 후진국의 역사적 책임론에도 불구하고 미국과 유럽 연합(EU)국가들은 강력한 환경장벽을 치고 나섰다. 국제 협약에 가입하지 않은 후진국에 교역자체를 규제하거나 각종 수입품에 엄격한 환경기준을 적용해 사실상 후진국의 수출을 막고 있다.

우리 나라는 환경 관련 국제협약에 있어 후진국에 준 하는 혜택을 누려왔다. 그러나 OECD가입을 계기로 국제사회에서 선진국수준의 환경의무 부담을 요구받고 있는 실정이다. 우리 나라가 직 간접적으로 관계하고 있는 환경관련 국제협약은 기후변화협약, 몬트리올의정서, 생물다양성협약 등의 7종류나 된다. 이중 기후변화협약가입에 따른 경제적 충격이 가장 크다.

협약	규제대상	관련산업	대응방향
기후협약	이산화탄소	에너지이용 전산업	에너지 정책 방향 전환
몬트리올 의정서	CFC	자동차, 냉장고, 전자산업	CFC대체 물질 개발
생물다양성 협약	각종 생물자원 이용	목재산업, 생명공학	국내 산림자원 보호, 생태계조사, 생명공학 육성
야생물 협약	멸종위기 야생동식물 거래 규제	가죽의류 제조업, 제약업, 화훼업	대체원료기술개발, 사용금지 홍보
각종해양관련협약	해양생물	원양어업	수산업보호, 해양환경보호
WTO(무역환경위원회)	환경규제기준	무역과 관련한 전산업	환경산업육성, 환경관련기술 개발

각종 환경협약이 국내산업에 미치는 영향

기후변화협약의 핵심대상인 이산화탄소 배출량이 90년 세계 16위에서 2000년에는 9위에 진입한 뒤 2010년에는 미국, 러시아, 중국, 일본, 독일에 이어 6위까지 올라갈 것으로 전망하고 있는 것으로 관련연구기관들은 내다보고 있다. 이 때문에 선진국은 아직 감축 계획조차 제출하지 않고 있는 우리 나라에 통상압력을 강화하려 하고 있다.

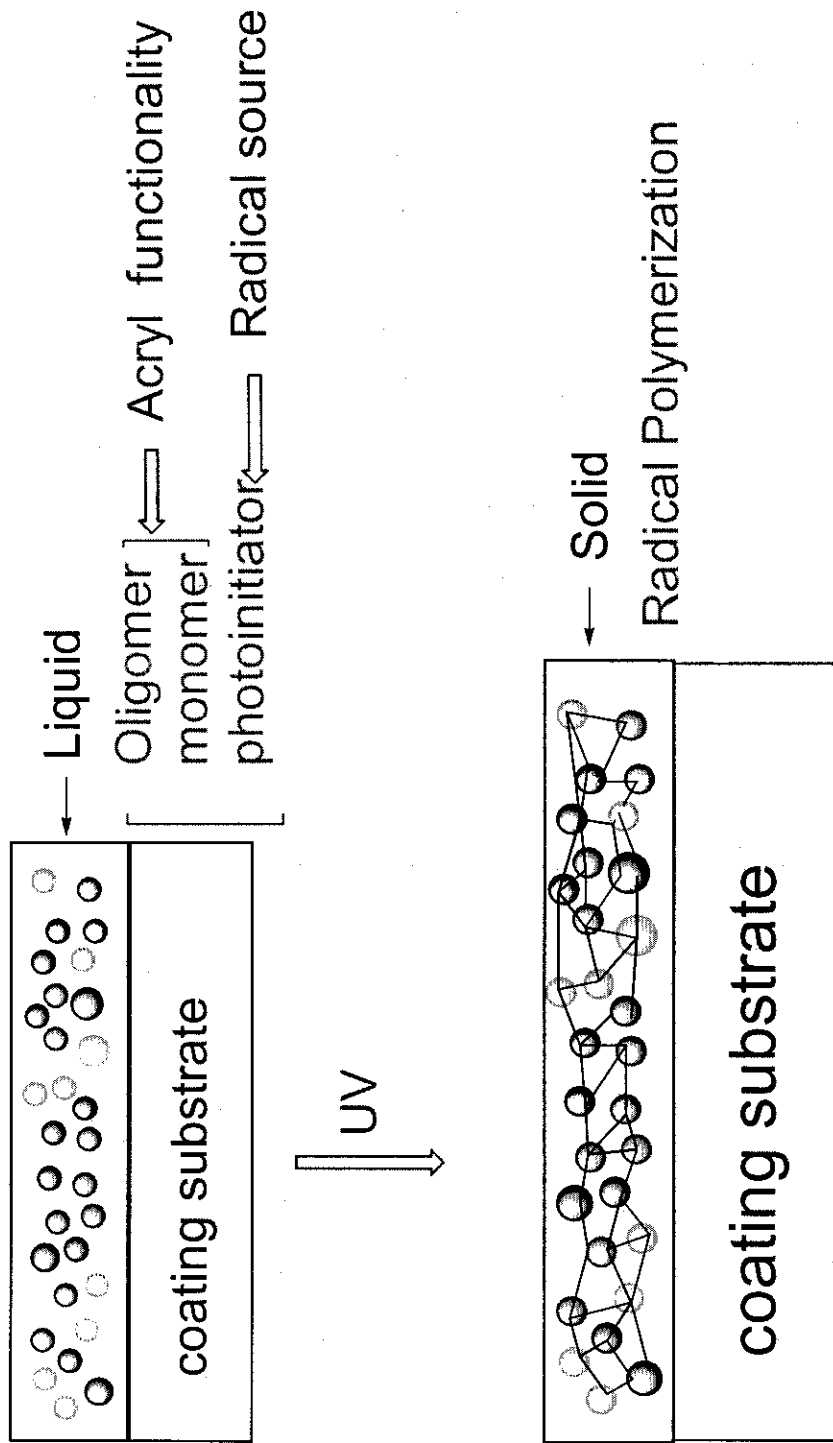
최근 산업연구원이 발표한 '기후변화협약과 산업구조 전환' 이라는 보고서에 따르면 2010년쯤 이산화탄소 배출 목표를 95년 수준으로 동결하면 95년부터 2010년까지 경제성장률은 연평균 1.1%에 그칠 것으로 전망해 이제는 개발산업부문과 기계 공공부문의 에너지 효율 증대, 에너지 소비구조개선, 전반적인 산업구조에서 에너지 저소비 유도 등을 더 늦출 수 없는 시점인 것이다. 기후변화협약은 단기적으로는 에너지 비용이 많아져 기업경영에 부담이 되겠지만 중장기적으로 에너지 원가 절감, 생산 공정 개선, 고부가가치부분 비중 증대등 기업발전을 위한 새 전환점을 마련할 수 있다는 점에서 적극적으로 대처하지 않으면 안 된다.

위에 서술 한 것처럼 외부적으로는 선진국에서의 압력이 가중되고 내부적으로는 기업환경에 압력이 가중되고 있다. 환경부에서는 최근 지구 온난화를 가중시키는 벤젠, 톨루엔, 부탄, 원유, 휘발유, 나프타등 휘발성 유기화합물질(Volatile organic compound, VOC)규제 업종을 확대하고 있다. 환경부는 1999년 3월 31일 'VOC 배출시설의 종류 및 규모 및 억제 방지 시설 기준 등에 관한 규정'을 고시하였고 업종에 따라 올해 말부터 단계적으로 휘발성 유기화합물 배출방지시설을 의무적으로 설치하여야 한다. 이에 따라 페인트 제조업(20개), 자동차 제조업(2개) 선박및대형철구조물 제조업(20개) 세탁시설(70개)등 10개 업종 3천6백76개 업소는 2000년 말 혹은 2004년 말까지 VOC 누출 방지시설을 설치하여야만 한다. 환경부는 현재 대기환경규제지역으로 서울 인천 부천 성남등 수도권지역 17개 도시를 지정해 놓고 있다.

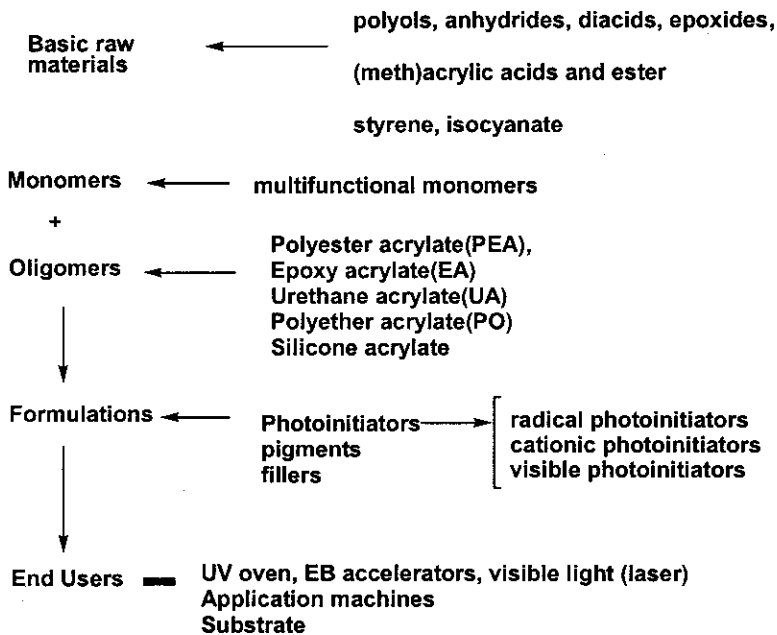
이처럼 도료, 도장 분야뿐만 아니라 유기 용매를 사용하는 많은 산업에 있어서는 산업활동에 따라 환경오염이 지구 문제로 도달해 있을 뿐만 아니라 지구의 환경파괴가 확대되어 간다는 것은 다 인지하는 사실이다. 이러한 지구환경 보전의 대책으로 도료에 있어서도 휘발성 유기화합물 대책이 요구되어지고 있다. 일본의 경우 도료공업에서는 연간 약 96만톤의 유기 용제가 사용되고 있으며 그 대부분은 대기중에 방출되고 있다. 이러한 VOC 대책으로써 연간 생산되고 있는 도료를 품종별, 용도별로 분류하고 이것들의 대책으로 각 용도에 따라 도료를 수성도료 또는 분체도료로 전환할 수 있는가를 제안하고 있다. 한편 환경 대응형 도료로서는 하이솔리드형(high solid type)도료, 무용제형(non voc type)도료, 분체도료, 수계(waterborne type)도료가 사용, 개발되어지고 있다. VOC 대책을 목표로하는 환경 대응형 도료는 액상계도료로 무용제계(2액 경화, 방사선 경화), 수계(수용성, 수분산, 에멀전), 유기 용제계(high solid, NAD: Non Aqueous Dispersion)가 있으며 고형 도료에는 분체도료가 있다. 이러한 여러 가지 환경 대응형 도료 중에서 많은 주목을 받고 있고 개발 가능성이 큰 방사선 경화형 도료중 UV 경화도료를 소개하고자 한다.

방사선 경화(radiation curing)는 조여주는 방사선에 의하여 chemical system이 3차원적인 network를 형성하여 중합반응이 일어나는 것이다. 초 단위의 시간에서 liquid가 non-tacky-solid로 변화하는 transformation을 말한다. 방사선에 의하여 광개시제(photoinitiator)의 종류에 따라 반응의 시초가 되는 species가 radical이 되거나 양이온(cation)이 되기도 한다.

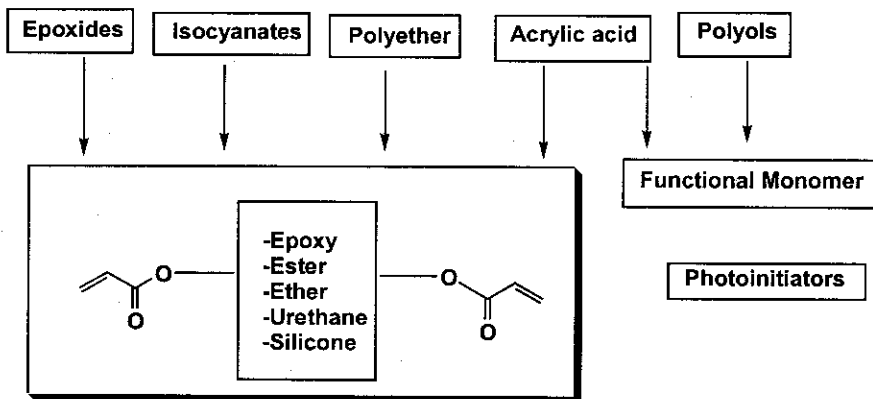
UV CURING

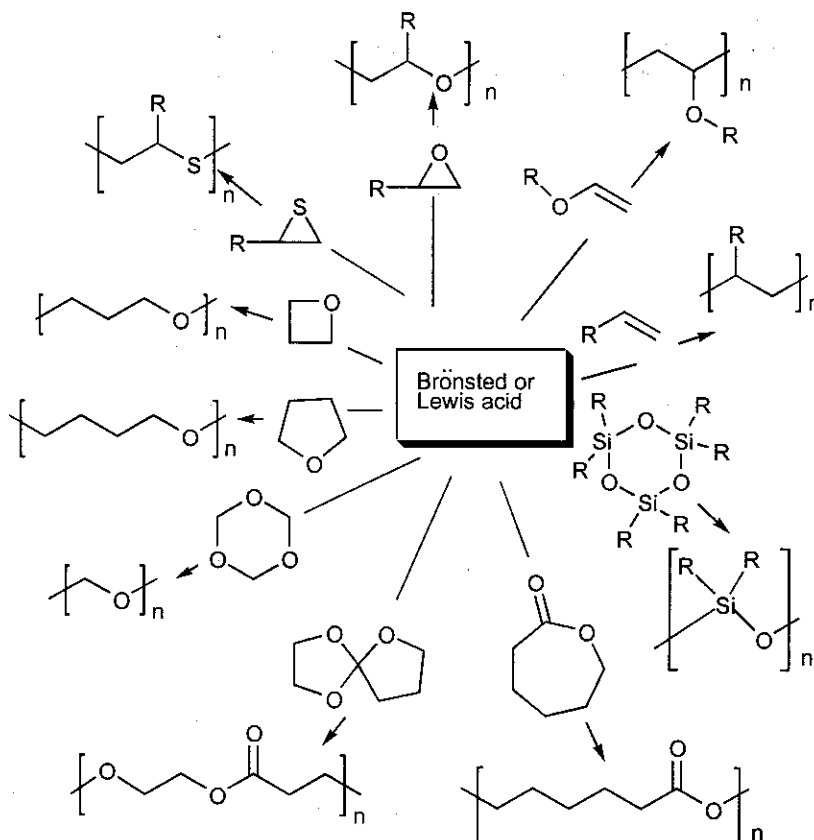


Manufacturing and distribution chain

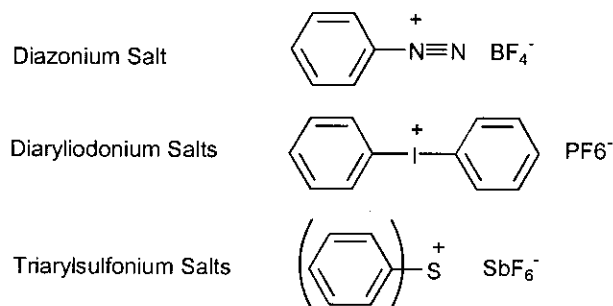


Components of Radiation Curable Resins and Coatings





Monomers for Cationic UV Curing



some cationic photoinitiators

Advantages and disadvantages of rad-cured finishes

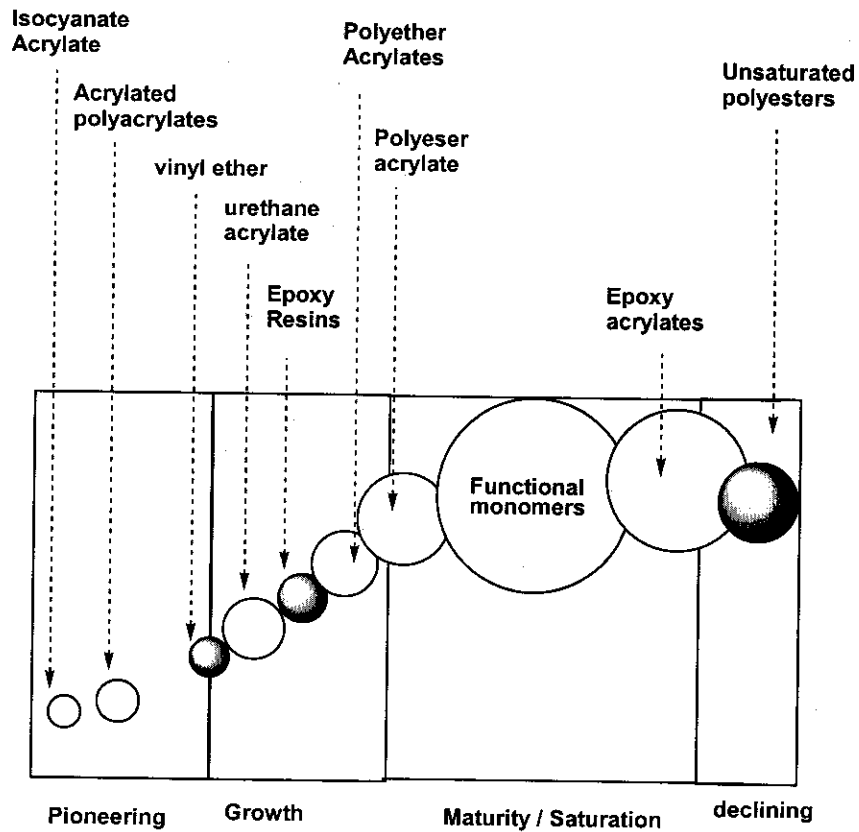
Advantages

- Low energy consumption
- Very rapid cure at ambient temp.
- Use of 100% solid system
- No solvent emission
- Elimination of use of fossil fuels
- Reduction in required floor space
- Automated high production throughout
- Ability to coat heat-sensitive substrate
- High flash points
- One-pack system possible
- Minimal waste & long self-life
- Immediate handling of coated products

Disadvantages

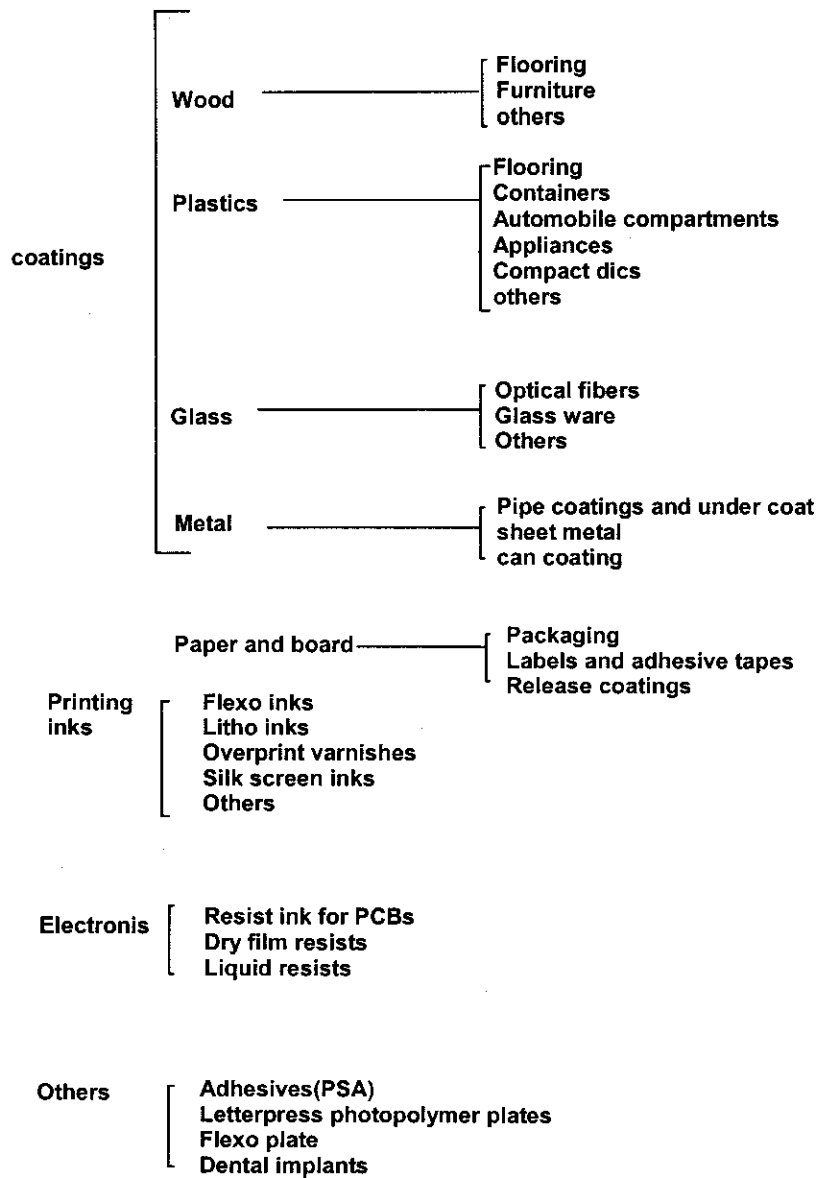
- Equipment can be expensive
- Limited range of suitable materials
- Inferior appearance on metal substrate
- Difficult to coat complex shapes
- Concern over toxicity & safety
- High raw material costs
- Difficult to formulate at low viscosity
- Inert cure atmosphere necessary for EB
- Relatively inferior durability
- Restrictions on pigmentation
- Limited thickness for pigmented films

Development of the product classes



Product life cycle

Major end-use markets for rad-cured system



The global radiation curing market (1988, tonnes)

End- use	Japan	Far East (a)	Europe	North America	Others (b)	Total
Printing inks incl.OVP	7,600	3,960	15,555	20,035	300	47,450
Industrial Coatings	10,400	11,010	36,455	16,625	1,350	75,840
Opto-electronics	13,990	1,510	2,500	3,820	0	21,820
Adhesives	310	595	555	740	0	2,200
Other	230	100	450	400	50	1,230
Total	32,530	17,175	55,515	41,620	1,700	148,540

(a) Far East: excluding Japan

(b) Others: South America, Eastern Europe, Middle East, and Africa

Annual consumption of raw materials for radiation curing in Japan(1998)

	Market(ton)	Growth(%)	Chemistry	Market(ton)
Monomers (Diluents)	13,000	4.0	Monofunctional Acrylate	1,200
			Bifunctional	3,600
			Polyfunctional	5,200
			Methacrylate	600
			Other	2,400
Oligomers	13,200	7.0	Epoxy Acrylate	3,600
			Urethane "	3,500
			Polyester "	2,500
			Other "	600
			Unsaturated Polyester	3,000
Total raw materials	26,200			26,200

The radiation-curing application in Japan(1998)

	Market (ton)	Application field	Market (ton)	Growth (%)
Coatings	12,500	Wood coatings	7,500	5
		PVC floor	700	-
		Metal coatings	300	+
		Vac. Dep& Hard coatings	1,700	+
		Optical disk coatings	500	++
		Optical fiber coatings	1,600	10
Inks	7,600	Offset ink	5,500	
		Gravure ink	1,200	
		Metal coating	500	
		silk screen	400	
Photoresist	11,890	Dry film resist	2,200	10
		liquid resist	5,000	5
		solder resist	4,400	
		Ethcing resist	600	
		Electro-deposition resist	360	
		resist for color filter	720	30
		semiconductor resist	1,010	12
		photopolymer plate	2,700	2
Others	540	Rapid prototyping	30	
		Adhesives	310	10
		Others	200	
Total	32,530			

Recent trend and Topics in Japan Market

The Markets of synthetic resin-coatings and UV curing coatings were 1,387,052 and 12,500 tons in 1988. therefore, the share of UV curing coatings was 0.9% in total coatings consisting of synthetic resin. Major applications of UV curing wood coating are flooring and furniture. With increasing popularity of wooden floor in Japanese houses, UV curing wood flooring coating has been growing rapidly since early 1990s. The wood finishing and coating industries are the largest consumers of UV coatings in Japan. UV curing PVC floor-coating market shows gradual shrinkage because new marketing idea has been poor and some customers are changing to lamination. Major applications of UV curing hard coating are for head light lenses, reflectors, and audio parts for automobiles, and cellular phones. The technique of vacuum coating is becoming popular in its field, mainly for head light lenses of cars. The domestic demands of hard coating for cellular phone is increasing to 100 tons in 1998. Optical disk application of UV curing consists of the protective coating for CD, CD-ROM.

CD-R, MO and PD, and electrostatic preventive and protective coating, and also adhesive for DVD. Among various segments, MO, PD, and CD segments were growing slowly, whereas the growth of CD-R coatings reached to 733%(8.8 tons in Japan).

The market of UV curing optical fiber coating has been growing in FTTC segment which connects remote terminals. Worldwide demands for the optical fiber is strong. All the resin systems for UV curing optical coating are based upon urethane acrylate. From the viewpoint of environmental protection, coatings without organic solvents as well as water based coatings have been sustained.

Applications in Electronic Industry

Major markets in Japan lie in opto-electronics area consisting of photoresist, optical fiber coatings, and optical disk coatings. The biggest market among those areas is photoresist, reached to 11,890 tons in 1998. The semiconductor resist are classified negative-type, positive-type, g-line resist(435 nm), i-line resist(365 nm), KrF resist(248 nm), and ArF resist(193 nm), according to the light wavelength used for irradiation. Photoresist for 4, 16, 64, and 128 megabit DRAM are commodity products, and facing on severe competition. The next market shall be in 256 megabit DRAM and KrF resist is coming into market. About 80% of the semiconductor resist is positive working, and the negative working resist is decreasing because of the market need for finer structure. The next generation resist is expected to be ArF resist. However, the life of ArF resist would be short, because the resolution of KrF resist reaches now to 0.13 μm .

UV curable pigment dispersed color filter resist has been used since 1990. Almost half of the color filters for TFT-LCD are using this process. For STN-LCD, UV curable pigment dispersed color filter resist process is dominant, but electro-deposition and printing processes are also used. The market size of UV curable pigment dispersed color filter resist in 1998 was 720 tons. The big growth of the market is expected according to the growth of LCD market.

The topic in this area is that the new type of color filter production process, so that, ink jet printing process, is introduced into the market.

The resist process for constructing ITO conducting electrode has also been developed. This process is easy to construct electrode compared with the common etching process of vacuum deposited ITO film, therefore, it is expected that the process will be used widely.

Other applications

UV curing adhesives are used for optical parts such as prism and lens, injection needles, watches, optical disk, LCD, and printed circuit boards. The total amount is small and market size in 1996 was 100 tons. But this market has a great potential in LCD and DVD, and indeed increased to 310 tons in 1998. Photo cationic system is applied to adhesion of DVD disks. Also EB curing adhesive has a great opportunity in lamination for flexible packaging.

Rapid prototyping process has been investigated in various industries such as consumer-electronic industry, car, machine, and medical. Urethane acrylates and epoxides are commonly used as rapid prototyping resins because of low shrinkage. Oxetane resin has newly introduced into this application.

Other Technical Topics

There is big interest in cationic system in Japan because of its minimal skin irritation and its potential to provide for formulators with excellent cured film properties, etc. To improve performance of cationic system, e.g., curing speed of cationic system, polyfunctional oxetane chemistry, polyfunctional vinyl ether chemistry as well as new

initiators are the research and development. Highly hard coating, reaching to 8H in pencil hardness, has been developed using the silicone oxetane derivatives.

Photo-alignment control for LCD is one of the hottest areas under investigation to avoid the drawbacks of conventional rubbing method. Some advancement will be seen very soon.

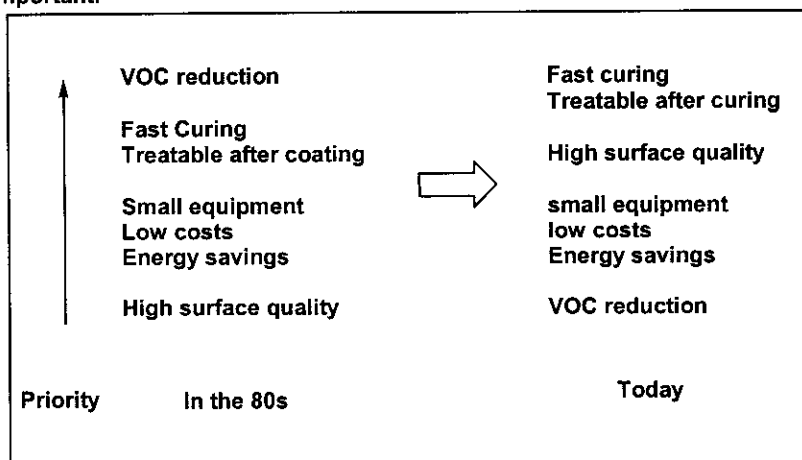
Photo reactive insulating materials have been developed for mult-layer circuit board in sequential build up process.

UV curable gel-polymer electrolytes for Li ion battery are being developed. Also new solid polymer electrolytes for Li-battery other than poly(ethylene oxide) are under development using EB processing.

Production of LCD and Large size PDPs, both predicted high market growth, utilize various UV manufacturing process for production of these devices.

Changing priorities in radiation curing

The attractiveness of radiation curing technology has changed. In addition to the existing advantages of emission free coating technology the fast economic process as well as the high surface qualities become more important.



New ways application for radiation curable coatings

Dual cure systems

The combination of radiation curing with eg. thermal curing overcomes disadvantages of each technology:

Crosslinking even in shadow areas for 3D applications

Rapid curing

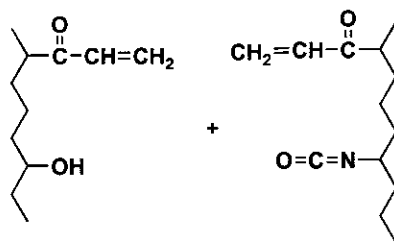
High hardness and stain resistance due to high crosslinking density

In addition, a stepwise construction of the network makes new application techniques possible

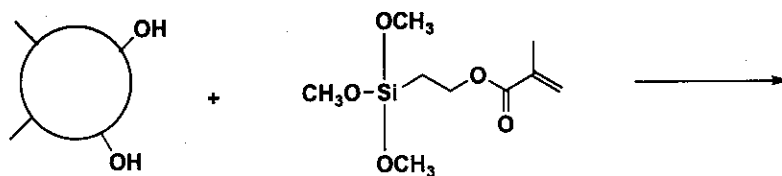
Crosslinking at room temperature + UV induced polymerization

1st addition polymerization, 2nd polyaddition

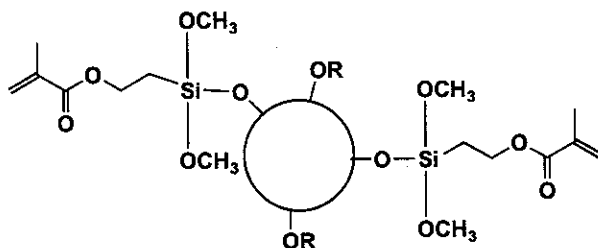
ex) polyisocyanates with acrylate groups



Application to sol-gel Nanotechnology



Colloidal silica



colloidal silica acrylates: acrylic organosol

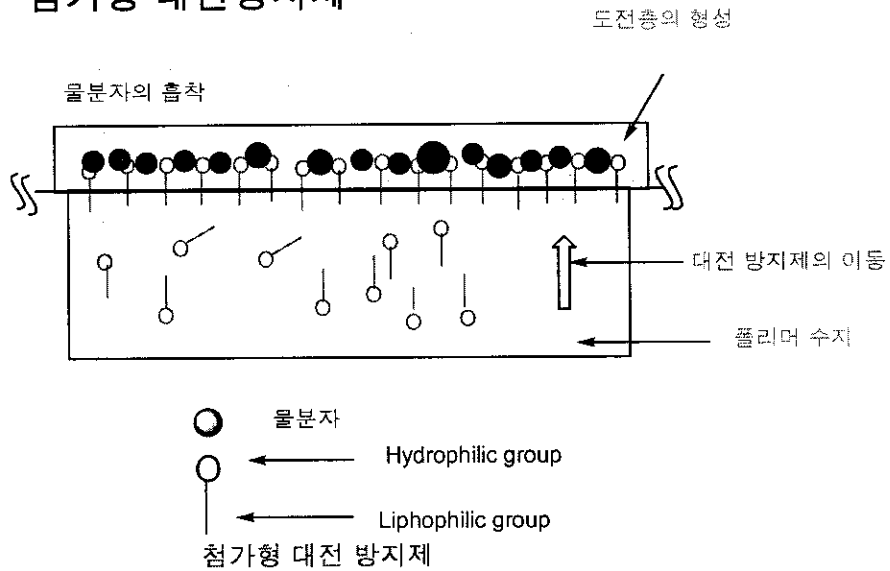
Acrylic silica organosols from Clariant

Highlink OG 103-33 (30% SiO₂ in HDDA, particle diameter 50 nm)
Highlink OG-108-32 (30% SiO₂ in TPGDA, particle diameter 25 nm)

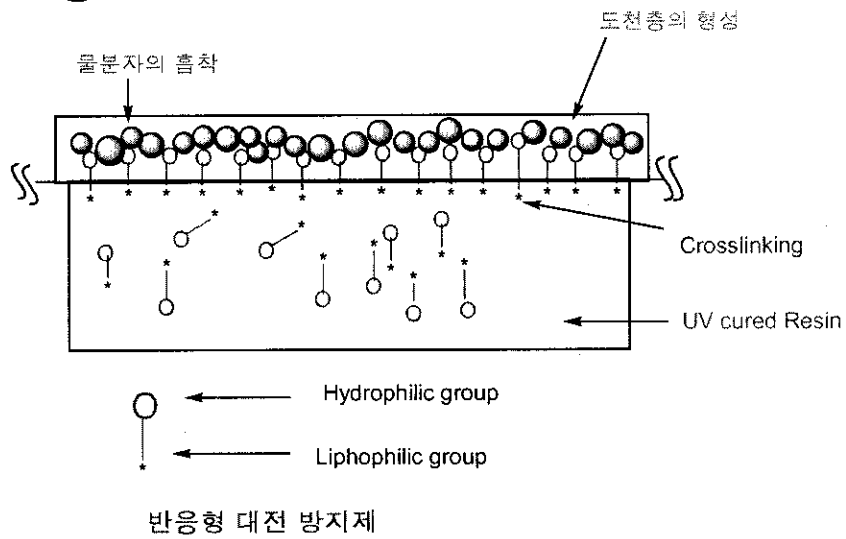
Radtect 99 Conference Proceedings, 523 (1999)

대전방지제의 기능

I. 첨가형 대전방지제

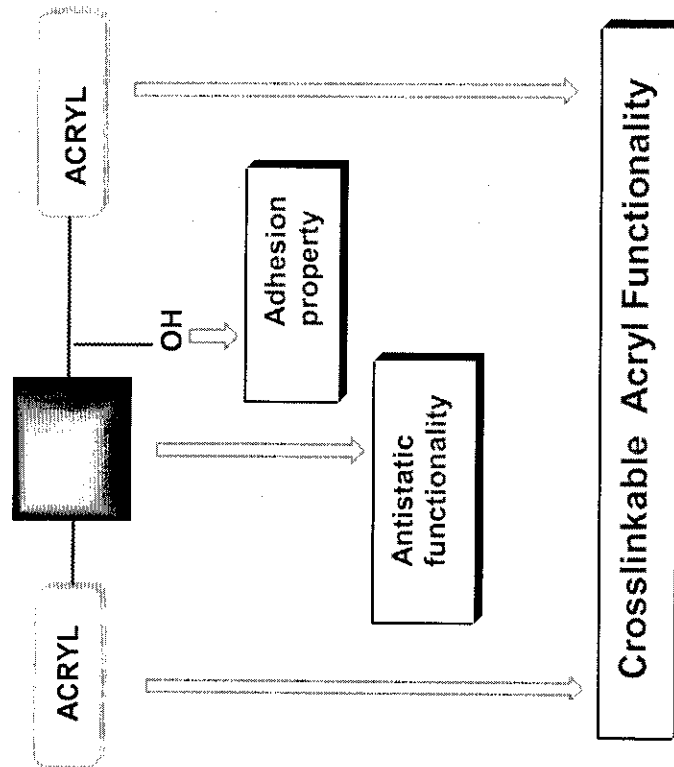


II. 반응형 대전 방지제

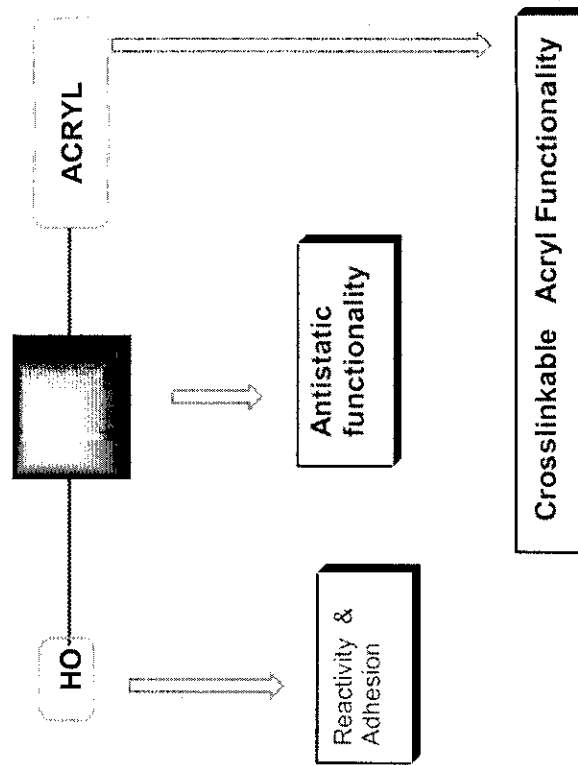


Functionalized Antistatic Agent

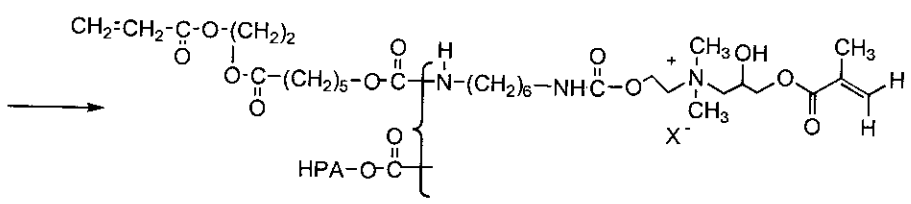
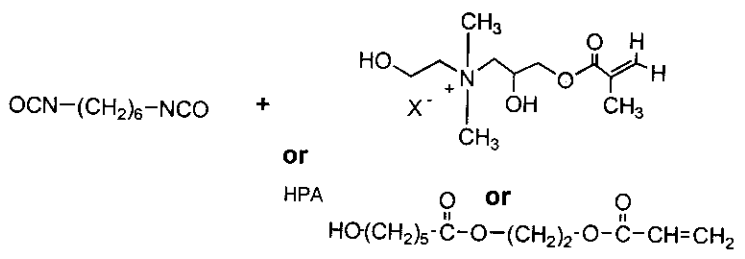
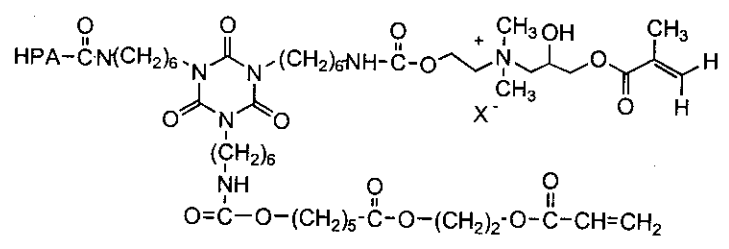
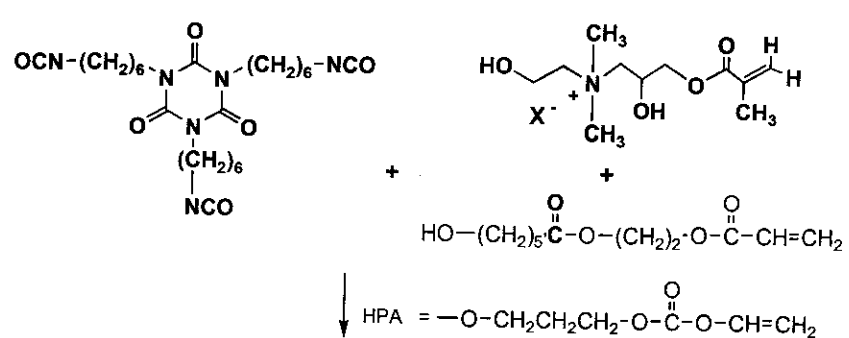
I. Ultramer 4000



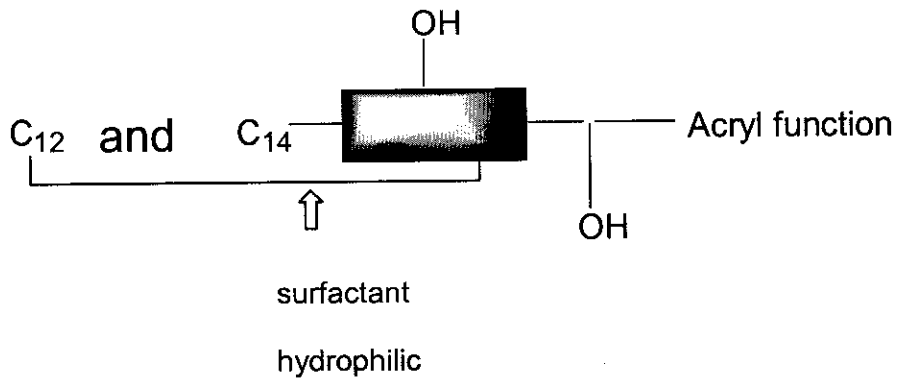
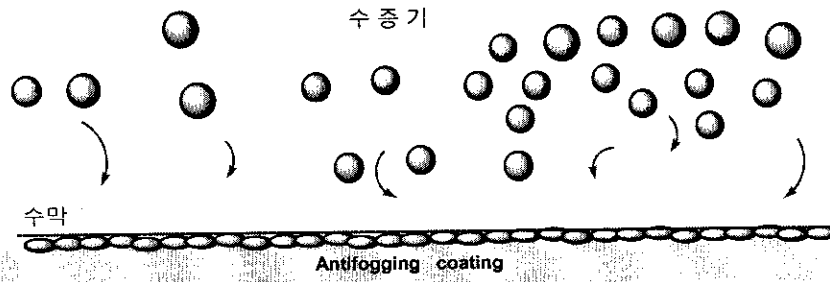
II. Ultramer 5000



Oligomeric Antistatic Agent



Antifogging



References

1. Fouassier, J. P., Rabek, J. F., Radiation Curing in Polymer Science and Technology Vol 1 ~ Vol. 4, Elsevier Applied Science, 1993
2. S. Peter Pappas, Radiation Curing Science and Technology, Plenum Press, New York, 1992
3. P. K. T. Oldring ed, Chemistry & Technology of UV & EB formulation for Coatings, Inks & paints(vol.1 ~ vol. 5)
4. RadTech Europe 99 Conference Proceedings