

1. 서론

국내 산업의 일부를 담당하고 있는 도료 산업은 그동안 꾸준한 개발을 통하여 성장해온 분야로 산업 전반에 걸쳐 여러 계층 및 부분에서 적용되어 왔다.

그 중에서도 방사선 경화형(Radiation Curing)도료 “ Ultra Violet and Electron Beam” 중 자외선 경화형 도료(이하 UV도료)는 1960年代末 독일에서 최초로 개발후 몇 년간 미진한 상태를 보이다가 70년대 중반에 접어들면서 도료 조성의 근간을 이루는 프리폴리머(prepolymer)의 지속적인 개발과 도장 및 건조장치등 설비기기의 발달로 급속히 발전을 거듭해온 분야다. 현재에 와서는 산업 전분야에 걸쳐 소재(기재)의 외관 형성뿐 아니라 고기능화된 물성의 확보로 상업화에 성공한 도료 시스템이다.

국내에서는 70년대 ink 분야에 도입된 이래 내장용 PVC-floor등 극히 한정된 분야에 적용해오다가 80년대 후반부터 木材분야에 급속히 적용 확산되면서 UV도료에 대한 인식을 달리하게 되었다.

자외선 경화를 이용한 수지 및 도료의 용도별 적용분야는<표1>에 기술하였다.

코팅제로 wood, plastic, paper, metal, glass, PVC-floor 등에 적용되고 있으며 ink제(offset 인쇄, 스크린인쇄, 그라비아, etc), 접착제(스티카,라벨,라미네이트, etc), 건축재료, 자동차부품, 전기전자 부품 및 의학기자재 까지 사용되고 있으며 각 분야에 걸쳐 새로운 시스템(도료,장치)의 개발에 주력하고 있는 실정이다.

표1. 자외선 경화형 도료의 용도별 적용분야

End Use Markets	Types of Rad Cure Products	
Graphic Arts	Inks	Decals
	Photopolymer plates	Transfer letters
	Reproduction films	Coated foils
	Paper release coatings	Coated films
Packaging	Inks	Album jackets
	Photopolymer plates	Cosmetic cartons
	Overprint coatings	Liquor cartons
	Shrink films	Closures

End Use Markets	Types of Rad Cure products			
Consumer	Barrier coatings Labels Tapes	Bottles&bottle caps Cups Cans		
	Magazines Catalogues Book covers Credit cards Decorative mirrors Plaques Flooring	Furniture Appliances Laminates Name plates Flocked fabric Footwear Permanent press		
	Transportation	Nameplates Assembly parts Replacement parts Decorative finishes	Laminations Conductive coatings Electrical insulation	
		Consturction	Panels(Wood&particleboard) Flooring Wallpaper	Binders for abrasives Lamination Electrical insulation Coil coated stock
	Electronics		Printed circuit inks -marking -etching -solder masks Photopolymer plates Photopolymer masks	Electrical insulation Photo resists Wire coatings Conductive coatings Encapsulation/conformal Coatings
		Communication	Speakers Fiber optics Magnetic tapes	Dielectric coatings Electrical insulation Wire&coil bonding
			Dental&Medical	Cast&splints Restorative dentures

UV 도료가 도료산업의 한분야로 정착, 확산되는 이면에는 광화학 반응에 의한 UV도료가 가지고 있는 특징에 기이한 것으로 볼 수 있다.(본문에서는 가급적 도료코팅에 적용되는 자외선 경화 도료만 취급)

첫째로 생산성 향상 측면에서 타도료에 비해 총체적인 경쟁력을 확보한 도료시스템이라고 말할수 있다. 즉 도료의 가격적인 측면에서는 여타 도료에 비해 상대적으로 비싼 것으로 인식되고 있지만 생산 설비 및 인원의 적절한 공간 배치로 Man-hour의 증대 및 수초 또는 수분이내에 건조·적재가 가능함으로 대량 생산을 꾀할수 있고 유기용제의 저함유로 근로자의 작업환경 개선에도 메리트를 지니고 있다.

둘째로 UV도료는 환경에 순응하는 환경 친화성 도료라는 것이다. 세계적으로 VOCs (Volatile Organic Compounds)의 규제로 인하여 유럽 및 미국, 일본등지에서는 이미정부 규제에 따른 도료 산업에 변화가 생기고 있으며, 국내에서도 점진적으로 환경에대한 인식차이가 증가되고 있는 상태다. 그러나 유럽에서 가장 까다롭다는 독일에서도 UV도료만은 VOC규제 대상에서 제외되고 있으며 일본 및 미국내에서도 UV도료가 VOC미규제 대상에 가장 근접한 상태로 진보하고 있다.

그러나 UV도료가 세계도료시장에서 차지하고 있는 점유율은 약0.6%(1995년대 대비)로 미비하지만 그 성장률은 매년 15~20%의 급신장을 하고 있고 향후에도 전자에 설명된 요인으로 성장세는 지속적으로 이어질 것으로 예측하고 있다. 다시 말하면 조심스럽게 다가온 환경규제 영향 및 노동 생산성의 증대로 선진국·개도국 차이없이 수용성도료, 파우더도료,방사선도료 등의 환경 대응형 도료로의 전환을 꾀하고 있고 이에 따른 관련 도료개발 및 장치설비 발달이 이어지고 있는것에 기인하고 있다.

국내 UV도료가 차지하는 비중은 약450억(95년 기준)정도로 추산되고 있으며 木材 및 PVC바닥용(내장용) 분야가 약50~60%, 기타 분야가 나머지를 점유하고 있으나 향후 자동차계 UV도료 및 Powder계(분체)UV도료, 수용성 UV도료의 개발 및 전자부품 산업의 UV도료 수요 확산의 여건에 따라 시장 판도는 변화를 맞이할수도 있을 것으로 판단된다. 또한 Graphic Arts 분야도 그 성장세가 매우 높은 분야로 평가받고 있다. 다만 이러한 적용에는 상당한 도료적인 개발 및 설비 투자가 이루어질때만이 가능하므로 향후 전망은 현재의 추세가 당분간 유지되면서 UV도료의 장점 요인으로 인한 타도료의 UV도료로의 전환에 기인하여 성장 추세는 꾸준히 이어질 것이다.

여기서는 여러분야의 UV도료중 木材用 UV塗料를 중심으로 최근기술 동향을 전개해 나가도록 하겠다.

2. 자외선 경화(UV Curing)반응의 이해

2.1 자외선 에너지 영역

자외선 영역은<그림1>전자기파 스펙트럼으로 도시하였다.

빛의 파장을 분석한 결과 빛은 여러가지 장·단파장으로 분리되며 이중 10nm~380nm(Nanometre = 10^{-9} m)까지의 파장(Wave length)을 나타내고 있는 영역을 보통 자외선 에너지 영역이라 말한다. 자외선 영역중에서 200~400nm파장의 자외선 영역이 광화학 고분자 반응에 유용하다. 또한 자외선 영역은 그 범위가 매우 넓으므로 다음과 같이 몇가지로 구분하기도 한다.

㉑ CIE분류 (Commission International de 'Eclairage)

UVA : 315~400nm

UVB : 280~315nm

UVC : 200~280nm

㉒ 파장길이에 따른분류

극 자외선(Extreme) : 40~100nm

遠 자외선(Far) : 100~200nm

中 자외선(Middle) : 200~300nm

近 자외선(Near) : 300~400nm

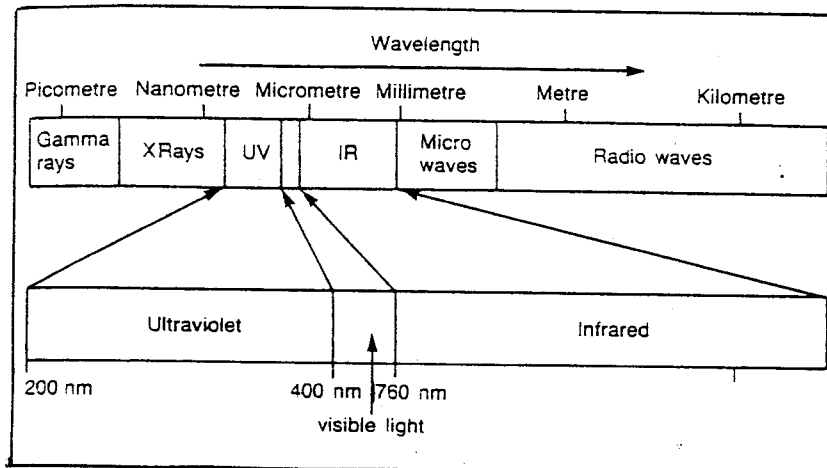
㉓ 파장의 특성에 따른 용도별 분류

오존 생성존(Zone) : 185nm

살균존(Zone) : 254nm

자외선 경화존(Zone) : 180~400nm

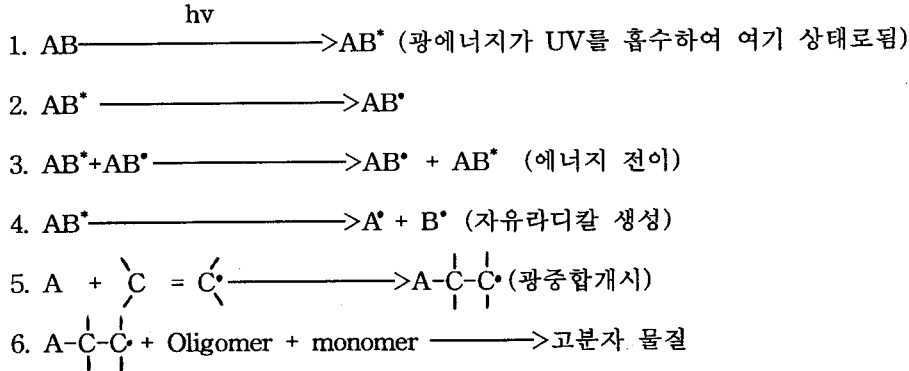
그림1. 전자파 에너지의 파장에 따른 분류



2.2 자외선 경화 반응의 기초

2.2.1 자외선 경화 반응의 메카니즘.

자외선 경화는 고분자가 되기전의 저분자 물질이 자외선(UV)이라는 빛 에너지를 받음으로서 광화학 반응을 일으켜 광중합 및 광가교 반응으로 최초의 물질과는 전혀다른 화학 성분인 고분자 물질로 되는 화학적인 변화이다. 일반적으로 광중합은 UV에너지를 받은 광개시제 또는 활성 중간체(Active intermediate)의 생성에 도움 인자인 광중감제(Photosensitizer)에 의해 이중 결합을 가지고 있는 프리 폴리머(이하 Oligomer)또는 반응성 희석제(Monomer) 등의 단량체와 가교결합(Crosslinked) 되어 연쇄 성장반응(Propagation)을 거쳐 고분자 물질로 되거나 3차원 구조로 가교결합된다



2.2.2 자외선 경화 도료의 조성

자외선 경화 도료는 자외선이 화학작용에 의하여 저분자 액상 화합물이 중합 및 가교 결합하여 극히 짧은 시간에 경화되는 도료 조성물이다. 즉 UV조사로 모노머 및 올리고머가 광개시제 또는 다른 분자에 광에너지를 전달하여 광화학 반응을 용이하게 해 주는 광중감제의 반응 개시로 폴리머가 되는 도료로 조성은 크게 이중결합을 가지고 있는 프리폴리머, 반응성 희석제, 광개시제가 자외선 경화 도료를 구성하는 가장 큰 성분들이며 이들의 지속적인 개발의 성과가 향후 UV도료의 성장을 좌우할 것이다.

그러나 안타깝게도 국내의 현실은 이러한 조성물의 자체 개발이 극히 미비한 상황으로 도료적인 측면이나 사용자 측면에서도 경제성에 어려움을 겪는 일환으로 받아 들여지고 있다.

그 이외의 구성 성분으로는 용도에 따라 세분화 되며 점도의 감소를 위한 희석제, 광중감제, 안료, 충전제, 첨가제등이 부분적으로 도료 조성에 참여하고 있다.

2.2.3 자외선 경화(UV Curing)요건

자외선 경화 시스템은 자연경화, 열경화와 그 건조방식이 매우 다르다. 즉 램프(Lamp)에서 방출되는 에너지에 의해 경화되므로 UV 경화시 영향을 주는 인자(factor)를 정확히 파악하고 설정 하는 것이 무엇보다 중요하다.

- ㉠ 자외선 경화 수지의 코팅시 흡수능(Absorbance)
- ㉡ 도료의 색상(Clear, Colour)
- ㉢ 도장 방법(Coating Method)
- ㉣ 필름 두께(Film thickness)
- ㉤ 자외선 램프의 선택
- ㉥ 자외선의 세기
- ㉦ 자외선의 총조사량
- ㉧ 기타(Conveyer speed , 표면상태)

3. 자외선 경화 도료의 기술진개

3.1 올리고머(Oligomer)

올리고머는 자외선 경화도료 조성물중 Base로 여러 형태의 수지가 개발되어왔다. Grade 또한 계속적인 변환, 증가되고 있고 앞으로도 상당한 연구 개발이 이루어 질 것으로 전망된다.

초기에 응용된 UV수지는 불포화2염기산 및 포화2염기산으로 조성된 불포화 폴리에스테르(Unsaturated polyester)수지를 휘발성 모노머인 Styrene 또는 Vinly Toluene(VT)에 용해후 Benzion ether로 광중합을 개시하는 형태로 시작하여 현재는 에폭시 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 아크릴 아크릴레이트 및 Thiol / Ene System, Water Raducide prepolymer 형태 및 고기능화 물성을 갖춘 올리고머가 두루 사용되고 있으며 점차 아크릴레이트화하는 추세에 있다.

<표2>에 아크릴레이트 종류에 따른 특징을 나타내었다.

3.1.1 올리고머의 종류

㉠ Unsaturated Polyester (U/P)

U/P 수지는 木材에 가장 범용적으로 응용 적용되어온 수지로 filler, sealer, top 등 전 분야에 걸쳐 사용되고 있다. 이는 가격이 저렴하고 마감된 도장면은 매우 강하며 용제 및 열에 대한 장점 등을 가지고 있으나 건조가 느리며, 유연성이 부족하고 화학적물성(내염기성)이 떨어지는 등의 단점이 있다. 현재는 이러한 단점을 초기의 모노머인 Styrene

사용을 다관능성 모노머(Multifunctional Monomer)로 병행 사용하면서 개선되어 활용하고 있다.

㉞ Epoxy Acrylate(E/A)

E/A올리고머는 매우 다양한 용도에 적용 및 개발되어온 수지로 paper, plastic, wood, metal 등의 도료 코팅용 및 Graphic Arts 및 ink용, 접착제 등에 널리 쓰이고 있다.

특징은 상당히 높은 고반응성을 지니고 있어 경도가 높고 경화된 도막은 화학적인 물성도 꽤 좋은 편이다. 특히 木材용 E/A는 고경화성 및 고경도, 연마성 등의 좋은 성질을 지니고 있어 Base나 실라(중도)에 많이 적용되고 있다. 모노머의 용해도 좋아 다양한 형태로 사용된다.

E/A조성은 에폭시 수지인 Bisphenol 'A' , Bisphenyl 'A' , Novola형들에 아크릴산, (acrylic acid)Inhibitor, Catalysts 등의 화합으로 이루어진다.

이 중에서 Bisphenol 'A'에폭시수지에 아크릴산을 반응시킨 조성된 올리고머가 가장 널리 쓰이고 있다.

㉟ Urethane Acrylate (U/A)

U/A(또는 우레탄 메타아크릴레이트)는 Hydroxyl-terminated polyester를 디올과 디카르복시산으로부터 합성후 Diisocyanate를 반응시켜 얻어진다. 이때 단량체로서 디이소시아네이트 화합물은 폴리우레탄 수지의 양단에 미반응 이소시아네이트를 포함하기 때문에 하이드로시기가 있는 화합물과 반응하여 우레탄 결합을 만들수 있다. 따라서 하이드록시기가 치환된 아크릴레이트가 폴리우레탄과 반응하면 수지 양단에 불포화기가 도입 되어 U/A 올리고머로 사용된다.

Hydroxyl Group으로는 HEA,HPA,HEMA등이 주로 사용되며,Isocyanate Group으로는 TDI, HMDI, IPDI, TMDI , MDI등이 사용된다. U/A 올리고머는 크게 방향족계 및 지방족계 올리고머로 구분되며 특징 및 용도도 다르게 적용된다.

일반적으로 방향족U/A올리고머는 가격이 저렴하나 내후성 및 황변성이 약하고 지방족 U/A올리고머는 M2MDI, IPDI, HMDI로 조성되어 있어 고반응성,유연성, 건조성, 내후성 및 내화학성등이 양호한 특징이 있으나 가격이 비싼 것이 흠이다.

U/A올리고머는 용도에 맞게 상당히 광범위하게 개발되어 있어 적용하는데 어려움이 없다. PVC-floor, ABS, wood, overprint varnishes, ink 등의 Base 및 Top용으로 주로 사용되고 있다.

㊱ Polyester Acrylate (P/A)

P/A올리고머는 폴리에스테르 폴리올에 아크릭산, Catalysts, Solvent, Inhibitor의 화합으로 얻어지며 저점도형이 많고 반응성이 우수하여 다양한 물성으로 여러분야에 응용

되고 있다. 특히 ink, paper, metal, plastic에 많이 쓰이며 무용제 및 용제가 함유된 저점도 하이솔리드를 요구하는 용도에 주로 적용된다.

㉔ Thiol/ Ene systems

Thiol/Ene system는 방향족 케톤이나 티올의 라디칼 광개시제를 이용하거나 polythiol 이나 polyene의 반응으로 얻어진다. 특징으로는 건조시 산소에 영향을 받지 않으며 희석제를 사용하지 않고 저점도 혼합물로 유연한 건조도막을 얻을수 있다.

㉕ 기타

이외의 특별한 용도 및 신기술에 응용하고자 개발된 올리고머로는 여러종류의 Epoxy Acrylate 및 Acrylate oil, Water Raducible prepolymer 및 분체용으로 개발된 polyol 등이 있다.

표2.아크릴레이트 올리고머의 특성비교

Oligomer \ Properties	Epoxy Acrylates	Urethane Acrylates	Polyester Acrylates	Acrylated Acrylics
Viscosity	High	High	Variable	High
Dilution with monomer	Easy	Easy	Easy	Easy
Viscosity reduction	Good	Fair	Good	Fair
Cure rate	Fast	Variable	Variable	Slow
Relative cost	Low	High	Low	High
Tensile strength	High	Variable	Moderate	Low
Flexibility	Poor	Good	Variable	Good
Chemical resistance	Excellent	Good	Good	Good
Hardness	High	Variable	Moderate	Low
Non-yellowing	Moderate to poor	Variable	Poor	Excellent

3.2 관능성 모노머(Monomer)

광중합에 참여하는 반응성 희석제(monomer)는 최초의 styrene 및 vinyl Toluene(VT) 부터 현재는 multifunctional monomer까지 매우 광범위하게 각각의 특성 및 용도에 맞게 개발 및 적용되고 있다.

모노머의 용도는 수지 및 도료의 점도를 감소시키며 용제 역할을 부여해 주기도 한다. 도료에 가장 많이 적용되는 모노머는 비아크릴계보다 아크릴계가 상대적으로 많으며 이는 관능기(functionality)에 따라 단관능성에서 다관능성등으로 분류한다. <표3>에 모노머의 종류 및 특징을 나타내었다. 또한 모노머들은 각각의 장·단점을 지니고 있어 현재는 몇가지 모노머를 혼합사용하는 경우가 많고 아크릴계 모노머의 피부자극성 등의 독

성의 완화를 위해 VA, N-VP 등의 비닐모노머를 혼합사용하는 경우가 증가되고 있다.

모노머 선택시 결정 인자로 다음과 같은 요인을 충분히 검토후 조성에 참여시 좋은 UV도료가 될 수 있다.

- Viscosity
- Solubility
- Volatility
- Flash point
- Odour
- Toxicological properties
- Reactivity to UV
- Functionality
- The glass transition temperature(Tg)of the homopolymer
- Surface tension

표3. 모노머의 종류 및 특징

Monmer	Viscosity at 25°C cPs (mPa.s)	Colour APHA	P.II
BA	<1	≤50	Mild 3 Mild Severe Low Low
2EHA	<2	≤50	
ODA	2-3	≤200	
IDA	3.2-10.5	≤100	
LA	6	≤50	
TDMA	6	≤100	
PEA	5-20	≤200(≤5(G))	
β-CE	75	≤150	
IBOA	5-10	≤100	
THF	<10	≤500	
THFFMA	2.5	3-4(G)	
BCHA	8	≤250	
DCPA	20	≤300	
DCPEOA	18-22	≤100	
MPPGA	10-20	≤50	
MPPGMA	10-20	≤50	

Monmer	Viscosity at 25°C cPs (mPa.s)	Colour APHA	P.II
EOEOEA	3-8	≤150	Severe
EOMA	80	pale yellow	Low
MAA	30-75	1-3(G)	Mild
MAUA	20-50	≤2(G)	0.2-3.2
NVP	2	≤100	
Difunctional			
BDDA	5-10max	≤250	6
BGDMA	4	≤250	
HDDA	4	≤200	6
HDDMA	5-12	≤100	
NPGDA	10max	≤200	
EGDMA	3.3	≤10	
DEGDA	10max	≤200	5
DEGDMA	5.2	≤40	
TEGDA	10	<150	
TTEGDMA	6-15	<75	
TTEGDA	10-20	≤200	6
TTEGDMA	7.5	≤30	
PEG200DA	25	≤200	2.3*
PEG400DA	25-85	200-Dark	Mild-Severe
PEG200DMA	6.5	≤50	
DPGDA	8-12	≤200	5
TPGDA	10-20	≤200	3
NPPOGDA	10-25	≤175	Mild
DDA	1600	8(G)**	<2
DDMA	1500	≤1(G)**	
ADA	10-20	50	Low-Mild
AADA	15	300	Mild
ACDA	200	≤50	0.6
ALMA	13		
Trifunctional			
TMPTA	50-150	≤200	4
TMPTMA	25-75	≤300	
PETA	190-900	≤300	4.5

Monmer	Viscosity at 25°C cPs (mPa.s)	Colour APHA	P.II
TMPEOTA	50-100	≤250	
TMPEOEOTA	200	≤100	<5
GPTA	60-150	≤150	Low
GPPOTA	Sold	<100	Low
THEICTA	98	White	Mild
TA	60-110	125	Low
EOTA	20	≤200	
TMPDALA		4(G)**	
Higher Functionality			
PETTA	100-500(38°C)	<250	
DPEPA	16,000	≤350	Mild
DTMPTTA	450-1000	≤300	0.5
ATTA	80-220	≤200	≤0.5
PPTTA	100-100	≤200	0.1
<p>* P.II is the primary irritation index - Draize Rating. The ratings from Radcure Specialties literature are</p> <p>0.5-2 very slight to slightly irritant</p> <p>2-5 moderately irritant</p> <p>5-8 moderately to severely irritant</p> <p>* Gardner colour</p>			

3.3 광개시제(Photoinitiator)

광개시제는 라디칼 개시를 일으키는 광개시제와 양이온 결합을 형성시켜주는 광개시제 (cationic Photoinitiator)로 구분된다.

광개시제의 올바른 선택은 도료의 건조성 및 기타 물성에 결정적인 영향을 주며 다음과 같이 구별되어 적용하는 것이 좋을 것이다.

① UV도료의 상태

Clear Coating

Pigment Coating(Colour)

Fillers & light stabilisers

② 광개시제의 특성

③ 황변성

α -hydroxy alkylphenone type : clear system에 적합

Acryphosphine oxides or acryphosphine oxide / α -hydroxy alkylphenone :

Pigment system에 적합

α -amine alkylphenone : thin system에 적합

㉔ 소지의 적용상태

Wood, Plastic, PVC, paper, metal etc

광개시제는 특성상 다음과 같이 분류하여 적용하고 있다.

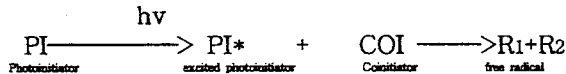
3.3.1 Photoinitiator for free radical

자유라디칼 생성에 따른 광개시제는 개시되는 형성 과정에 따라 3가지 형태로 구분되고 있다.

㉔ Unimolecular Fragmentation에 의한 자유라디칼의 생성



㉕ Bimolecular UV Reaction에 의한 자유라디칼의 생성

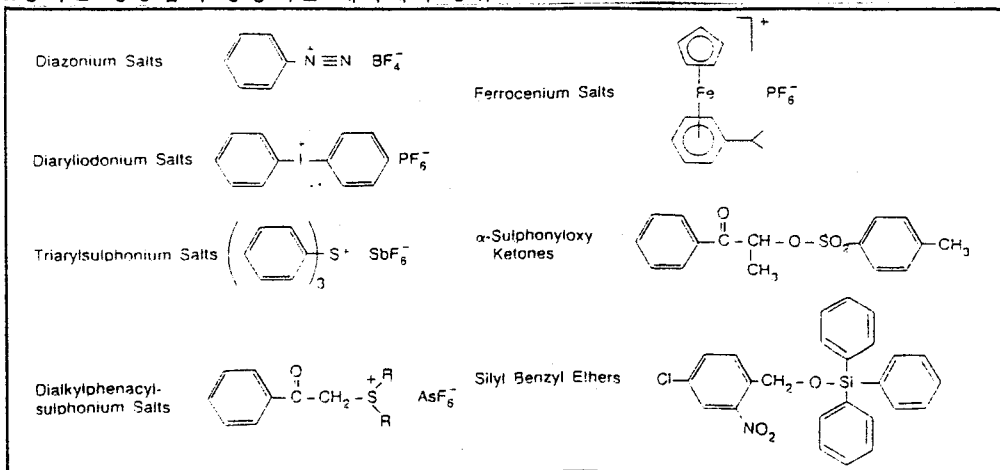


㉖ 에너지 전달(energy transfer)에 의한 자유라디칼의 생성

3.3.2 Cationic Photoinitiator

양이온 광중합 개시제는 새로운 광중합 시스템인 광유발 양이온 중합반응에 의한 UV 도료의 광개시제로 현재까지 많은 종류의 개시제가 개발되지 못하고 있어 사용상의 제한이 있으나 양이온 광중합 개시제는 모노머류의 광경화가 가능하고 산소에 의한 중합 방해의 악영향이 없는 장점에 의하여 향후 많은 개발이 이루어질 것으로 예측된다.

표4. 양이온 광중합에 응용되는 개시제의 종류



보편화된 광개시제는 용도에 따라 현재 많은 종류가 개발되었으며 특별한 경우의 광개시제로 실리콘형 광개시제가 있다. 특징으로는 뛰어난 유연성 및 고온에서의 저항성이 뛰어나며 내수성, 내용제성, 전기전도성이 뛰어난 성질을 지니고 있다.

benzoin ethers, benzil ketals, α -hydroxyacetophenones or liquid blends with benzophone, α -amine acetophenone type들이 α -hydroxy acetophenone과 함께 사용된다. 이밖에 수용성 UV도료에 사용하는 광개시제로 klater thinable systems, klater dispersions, water solution의 용도에 맞는 광개시제를 사용하고 있으며 이중 α -hydroxy acetophenone 유도체가 가장 많이 사용되며 에멀전 또는 분산에 직접 투입된다.

4. 자외선 경화 기술시스템의 최근 동향

자외선 경화도료가 국내에 도입된 이래 20년 가까이 되어오면서 자체적인 도료 개발도 활발한 기술도입으로 전 분야에 걸쳐 정도의 수준에 올라와 있다. 그중에서도 PVC floor은 고급화의 성향에 따라 대부분의 바닥재에 UV도료가 도장된 제품들이 주류를 이루고 있다. UV접착제의 경우에도 기존의 에폭시형 접착제에서 기능성을 가진 UV접착제 수요의 증가로 10%이상의 지속적인 성장을 이루고 있다. 이는 전자산업을 주도하고 있는 대기업의 인식 전환에 따라 더욱더 증가될 것이다. ink 및 도료 코팅층면에서는 UV도료가 용도 및 특성에 따라 유기용제를 함유하고 있고 반응성 희석제라도 환경규제의 제약을 받은 경우도 생겨나므로 VOC 배출규제 및 환경순응형인 탈유기용제화 및 변형된 기능성을 부여하는 형태로 UV도료 시스템이 진행되고 있다. 이런 추세에 병행하여 UV조성물인 원·부자재의 개발과 도장 및 건조설비, 폐기처리설비등의 발전이 활발히 이루어지고 있다. 다시 말하면 환경순응형 도료로 수계 UV도료 및 파우더 UV도료와 기능성이 부여된 UV도료로 최근의 기술동향이 전개되고 있다 하겠다.

4.1 Water-Borne UV system

수계용 UV도료는 유럽 및 구미에서 활발하게 연구진행되고 있지만 국내에서는 다공성을 지닌 소지(wood, paper, plastic)를 중심으로 개발이 진행되고 있으며 木材用으로는 일부분이나마 실용화 단계에 있다.

㉔ 장점

- 유기용제의 미함유로 VOC규제를 받지 않는다.
- 물을 용매로 사용하므로 독성이 적고 불연성이다.
- 자극성이 있는 모노머의 사용을 줄일수 있다.
- 박막형 도장이 가능하다.
- 낮은 광택 도장이 가능하다.
- 작업장의 근로조건과 근로자의 안정성이 크다.

㉕ 단점

- 건조라인의 구성 및 변형이 따라야 한다.
- 물을 사용하므로 폐수처리 장치 및 기능을 수반할수 있는 설비가 필요할수도 있다.
- 도료의 개발이 초기단계로 원자재 수급 불안정으로 가격이 높을수 있다.
- 물의 사용으로 다른 성분과의 혼용성이 나타나지 않을수 있다.

이러한 장.단점에도 불구하고 수계용 UV도료의 개발이 꾸준히 진행되는 것은 단점으로 여겨지는 여러 인자(factor)들이 원자재의 개발 및 장치설비의 발전으로 점차 축소되고 있기 때문이다. 수용성 UV도료은 수지의 수용화 형태에 따라 다음과 같이 개발 진행되고 있다.

- ㉔ 수용성형(Water-thinnable system)으로 다른 Backbone을 갖는 acrylate올리고머에 surfacer active agent를 함유시켜 물을 혼합시킨 형태이다.
- ㉕ 콜로이달 디스퍼션형(Water-dispersion system)은 고형분 성분의 높은 비율을 점도에 이용하는 것으로 우레탄 수지의 콜로이달형이 가장 활발히 개발되고 있고 유연성, 부착성, 내약품성, 내오염성 등의 균일한 장점을 지니고 있다.
- ㉖ 에멀전형(Water-solution system)은 도장목적에 따라 물에 녹는 광반응성 올리고머를 사용하여 물을 증발시키지 않고 중합반응이 용액내에서 이루어 지는system 이다.

4.2 Photoduced cationic polymerization system

양이온 중합반응에 의한 새로운 시스템의 UV도료의 전개는 기존에 이용되어온 라디칼 개시에 의한 acrylate 계 모노머 사용으로 냄새, 자극성, 저점도 회색에 따른 한계점을 극복하기 어렵고 측면 경화 등의 요구 물성을 만족하기가 힘든 경화특징의 단점을 보완한 새로운 경화수단이다. 그러나 양이온 중합 반응에 이용되는 모노머와 광개시제의 확보 및 부자재의 부족으로 그의 개발이 점진적으로 추진되어 왔으나 최근들어 모노머 및 광개시제의 개발이 급속히 진행되면서 본시스템을 인식하고 응용하는 용도도 확산되고 있는 실정이다.

즉 Brønsted 또는 Lewis acid 같은 촉매에 의한 중합으로 얻어지는 epoxid 및 Vinly ether 와 같은 모노머와 BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- 과 같은 non-nucleophilic anion 등의 음이온을 함유하는 광개시제로 인해 광분해 반응을 이용한 것이다.

㉑ 장점

- 반응시 산소에 의해 영향을 받지 않는다.
- 경화속도가 빠르다.
- 한번 초기화하면 빛이 없어도 계속 반응이 진행된다.
- 다른 Backbone를 갖는 여러종류의 폴리머를 만들 수 있다.

㉒ 단점

- 기질이 염기성인 경우에는 반응이 방해될 수 있다.
- 물은 chain transfer agent로 습도에 의해 영향을 받는다.
- 경화된 도막은 산을 포함할 수도 있다.

표5. 양이온 광중합 반응공정

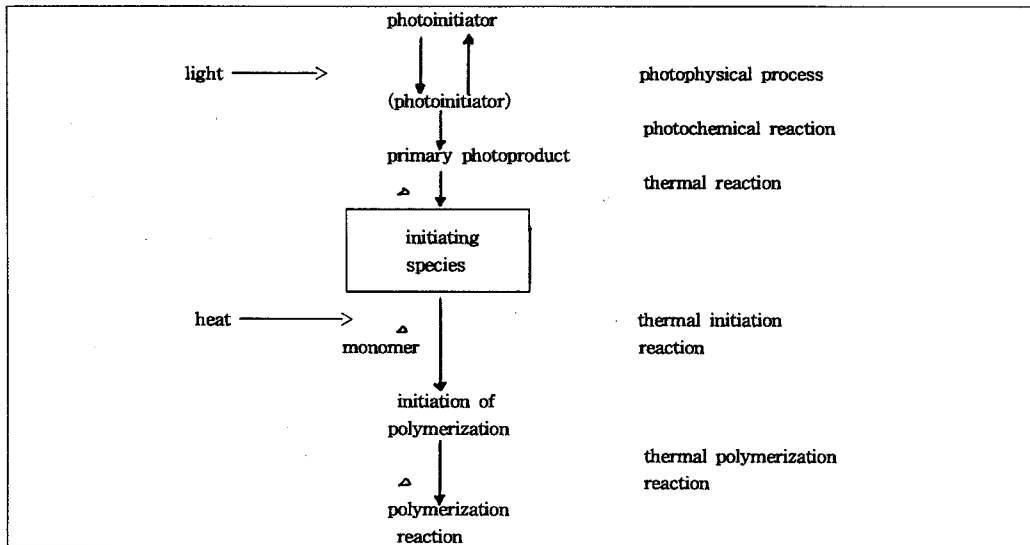


표6. 라디칼 및 양이온 광중합과의 비교물성

Property	Radical	Cationic
Polymerization rate	high	moderate/high
Initiation by	light(heat)	light and heat
Oxygen sensitivity	substantial	absent
Volume change on cure	large	negligible
Adhesion	moderate/good	good
Postcure	limited	strong
Chemical resistance	moderate/good	good

4.3 Radiation curable powder coating system

UV경화를 이용한 분체도장시스템은 fumaric acid 혹은 maleic unsaturated polyester와 vinyl ether를 갖는 polyurethane를 기본으로 한다. 현재 DSM Resin이 UV경화 분체도장이 가능한 non-acrylate UV경화형 바인더(Maleate/Vinyl ether)를 개발한 것으로 알려졌다. 이 시스템은 특히 목재 및 플라스틱에 적용이 가능하며 profile과 3차원적인 품목의 spray coating에 많이 사용된다. 특히 tribo-technique을 이용해 정전도장 스프레이 코팅이 이용되며 분체도료의 녹임을 위해 IR를 사용하고 경화를 위해서는 UV를 이용하게 만든 시스템이 좋은 결과를 나타내고 있다.

형성된 도막의 물성은 MA/VE와 광개시제의 배합 비율 및 광개시제의 종류, 투명 및 유색에 의해 결정될 수 있으며 여기에 응용되는 광개시제로는 Ciba-Geigy 제품들이 주로 사용되고 있다. 그러나 UV경화용 분체도장은 木材에 적용 실용단계에 앞서 도막 성능의 최고의 표준의 확정 및 가격, 여건등이 수반되었을 때 가능한 것으로 인식되고 있는 실정이다.

표7. powder UV용 도료의 기본 formulation

	form.A	form.B	form.C	form.D
MA-polyester	246	255	246	255
VE-urethane	54	45	54	45
"Irgacure 184"	3	3		
"Irgacure 651"			6	
"Darocure 2959"				9
flow	good	good	good	good
appearance	good	good	good	good
Konig(sec) ²⁾	171	134	172	168
Buchholz ³⁾	83	80	91	74
sandability	good	good	good	good
scratch resist	good	good	good	good
acetone (100 double rubs)	good	good	good	good
Gitterschnitt adhesion ⁴⁾	Gt0	Gt0	Gt2	Gt2
colour ⁵⁾ after 1 day				
db	-1.5	-0.8	10.4	-1.1
dE	2.6	0.9	11.0	2.8

- 1) The coatings were cured with UV light(1000mj/cm², measured with the IL390B Light Bug) after 30 seconds IR exposure(see Figure 2) All formulations contain 0.66 wt% Byk 361 flow agent
- 2) Pendulum hardness DIN 53157
- 3) "Buchholz Eindruck Widerstand" DIN 53153/ISO 2815
- 4) Gitterschnitt scale 0-5 is excellent, 5 is bad DIN 5315/ISO 2409
- 5) Yellowing is delta b(DIN 6174) overall discoloration is delta E

4.4 Hybrid curing system

Hybrid curing system은 라디칼과 양이온 중합을 동시에 경화에 이용한 경화타입으로 라디칼에 의한 초기경화로 표면경화를 유발하고 양이온에 의한 후경화 촉진으로 기존의 acrylate의 결점인 피부자극성, 경화수축, 부착성 등의 개선 및 Vinly ether 계 희석제를 사용함으로 낮은 점도의 올리고머에 대한 용해성을 증가시킬수 있는 장점을 가지고 있다.

즉 redox photosensitization process로 라디칼과 양이온의 species를 동시에 생성시켜 film를 형성시키는 시스템이다. 그러나 라디칼, 양이온 양쪽의 광중합개시제를 병행 사용해야하는 문제로 그 결과는 아직까지도 숙제로 남아있어 Hybrid curing system은 계속적인 개발의 여지를 남겨놓고 있다.

4.5 기타

Visible laser curing system

항균성 자외선 경화 system

라디칼 중합 올리고머와 열경화형 2액형 폴리우레탄과의 Modifier system

(이원적인시스템)

5. 木材用 자외선 경화 도료의 최근 동향

국내에서 木材에 자외선경화 시스템이 적용되어 활용된 시점은 그리 오랜 시간이 걸리지 않았다. 80년대말 가구중합메이커인 B/F社 에서 응용Test를 시작하여 90년대초 중합가구메이커 및 부엌가구업체에 그붐이 일기 시작하여 현재에는 중소기업까지 급속히 전개되어 시장 경제의 한 부분으로 자리 잡았으나 급작스런 파급에 따른 역효과 또한 수요공급의 시장 원칙하에 품질의 우선보다 대량공급 물량의 우선순위로 인한 공급물량의 과다 및 가구 경기의 침체로 경쟁력 부재로 까지 이어지는 부작용도 일어나고 있는게 사실이다.

이러한 과잉 투자 및 경기침체로 인한 채산성 저하는 곧 새로운 형태의 UV경화 도장시장을 요구하는 계기가 되었으며 도료업계 및 가공업체는 진일척 기술의 발전을 가져오는 계기로 삼을수 있을 것이다.

木材用 UV도료 최근 동향의 변화는 크게 도료적인 측면, 도장기술적인 측면으로 나눌수있겠다.

5.1 도료 측면의 최근 동향

5.1.1 표면 상태의 기술전개

목재용 UV도료의 가장큰 특징으로는 대량생산, 자동화를 들수 있으며 그수단의 형태로 고풍택(G93↑)이 요구되는 방향으로 지금까지 전개되어 왔다. 물론 하도 및 중도로의 개발도 꾸준히 진행되어 지속적인 문제점으로 대두되어온 소지(wood, 변형소지) 및 착색제 (dye)와의 밀착성을 보완한 타입의 UV도료 등의 등장도 관과할수 없지만 이러한모든 처리 기술은 상도를 전제로한 것으로 finish의 결정이 UV도료의 발전을 이끌어왔다.

고광택(하이그로시) UV도료가 지금까지 시장을 주도해온 주된 원인으로서는 도료의 측면에서 완벽한 matt(저광택)형상의 표현이 기술적으로 어려움이 따른 결과에 기인하여 유럽풍의 팬턴영향으로 아름다운 외관및 젊은 취향에 맞아 떨어진 결과로 최근 3~4년간 급속히 퍼져나갔으나 하이그로시의 단점 즉 빠른삶증, 팬터의 단조로움, 신세대의 취향변경에 맞물려 저광택 형태로 빠르게 변화되고 있는 추세다.

따라서 UV도료도 저광택 타입 중심으로 도료를 개발 현재는 적용 단계에 있다. 그러나 저광택 타입의 UV도료는 고풍택 타입의 UV도료에 비해 그 결정인자가 3~4배는 많고 가공 기술의 어려움으로 한정적으로 적용되고 있는 실정이다. 마루판, 부엌가구 등에서는 적용에 성공하여 응용의 폭을 넓히고 있으나 일반가구업계에서는 아직도 소지 형상의 3차원 구조와 병행 만족물성을 이루기 위한 도료의 개발을 시도하는 어려움이 남아있어 현재까지는 2액형 포리우레탄 도료가 주도하고 있는 실정이다.

저광택형 UV도료의 배합은 porous한 매우 작은 입자의 silca matting agent가 필요하고 경화되는 동안 wet필립의 shrinkage가 필요함에 따라 휘발성 희석제가 경우에 따라 첨가되며 늦은 경화속도가 수반되어야 하고 광개시제의 선택 또한 중요하다. 특히 소광제는 UV도료의 점도 상승에 직접적인 관계를 부여하므로 점도 조건이 필요한 기기 (spray, curtain coater)에서의 matt형 UV도료의 소광제의 선택은 도료의 품질을 좌우할 수 있다. 즉 용매가 사용되는 UV도료의 소광제는 매우 작은 입자의 표면처리된 silca가 적용되며 무용매형 UV도료는 보통 유기 표면처리된 소광제는 2배의 점도 상승을 가져오며 미표면처리된 소광제는 4배의 점도상승을 가져올수 있으므로 보통은 micronized porous합성된 silca를 사용한다. 또한 울리고머의 형태에 따라서도 U/A계는 작은입자의 silca를 사용하고 E/A계는 큰입자를 사용하는 것이 좋은 품질을 가져올수 있다.

5.1.2 색상 변화의 기술전개

도료의 변화는 칼라의 변화라고 말할수 있다. 칼라의 변화에 기인하여 소비자의 팬턴이나 공급자의 판단도 여러 형태로 개발 발전되어 왔다.

목재 분야에서도 결코 예외는 아니어서 투명 타입과 유색 타입이 공존하면서 시대의

조류에 맞게 유색의 이미지에서 투명으로 투명의 이미지에서 유색으로 순환되어 왔다. 현재의 시점은 90년대 중반까지의 유색 주류에서 투명 형태로 다시 변환되는 시점에 와 있다. 그러면서 UV 도료도 국내에서만 요구하는 여러 칼라의 형태(유럽에서는 백색 및 흑색 이외의 유색 UV는 적용하지 않음)로 말미암아 유색 UV도료의 많은 기술 축적을 가져오게 한 것도 사실이다. 즉 안료 선택 및 적용기술, 광개시제의 응용기술 및 유색 안료에 의한 영향을 덜 받는 자외선 파장의 연구등 UV건조방식 시스템의 개발과 lamp의 발전이 꾸준히 이어져 왔으나 상대적으로 단점 또한 계속적으로 지적되어 온 것도 사실이다. 피도물의 형상에 대해 매우 민감하게 제약을 받고, 가격이 비싸며 광증감제 또는 광개시제의 선택의 한계로 인해 내후성(도막의 변색)이 열악하며 단파장에서는 두꺼운 도막을 건조 시키기가 어려운 단점 또한 대두되었다.

이러한 시점에서 투명형 UV도료의 진화으로 많은 문제점이 해소될수 있으며 현재의 기술전개는 후도막 형성시 박막형UV도료의 개발에 포인트가 맞추어져 있는 상태다. 이는 유색UV도료 선택시 소재의 영향을 덜 받아 많은 변형 소지가 채택되어 사용할수 있었다. 즉 MDF, PB나 합침지 및 sheet등이 유색도료로 인해 소재의 개발도 동시에 부가됨으로써 도막 두께에 영향을 덜 받는 상태에서 표면 상태를 나타낼수 있었다. 다시 말하면 도료의 도장 회수 및 두께에 많은 제약을 받지 않으므로 도료 비용은 비싸나 소재 선택의 다양화로 이를 커버할수 있었다.

그러나 투명UV도료는 기본적으로 원목 및 무늬목(open pore 또는 close pore)를 사용하는 것을 원칙으로 한다.(물론 잉크코팅木 모양지, LPM, HPM 등의 멜라민 시트를 사용하는 경우도 있다) 그러므로 최고의 자연적인 질감을 나타내고 木材의 형상을 그대로 표현하기 위해서는 적은 도막이 필수적이다. 그런데 기존의 木材用 UV도료는 기타 문야(paper, plastic etc)의 UV도료와는 달리 가격의 결정에 취약하고, 대부분 점도가 높아 도장시 용매를 사용하는 경우가 많았고 도장 설비기기의 선택에도 많은 제약을 받아야만 했다.

이러한 단점 등을 보완하기 위한 방안으로 저점도100% NVC형 UV도료를 개발하게 되었다. 조건으로는 적은 도막으로도 木材자체의 성질에 순응할수 있는 유연성 및 내후성, 광택보존성 및 쉽게 벗겨지지 않는 많은 성질 등을 갖추고 있어야 한다. 현재는 Roller coater 및 spray로 몇몇업체에서 木材(가구)에 적용 실험중에 있으며 spray coating의 (UV 도료의) 완벽한 실험의 결과 여하에 따라 2액형 폴리우레탄 및 락카형 도장의 대체도 가능할 것이다. 물론 건조설비 투자가 이루어져야 할 것이다.

5.1.3 수계용 UV도료의 기술전개

木材用 수용성 UV도료는 다른 코팅분야의 UV도료보다 수용화에 가장 근접하게 개발에 성공하여 응용되고 있는 도료다. 이는 업체에 설치되어 있는 기존 도장 설비의 부분적인 수정으로도 도장 및 건조가 가능하며 수용성 UV도료의 장점인 저수축성, 광택 조절의 용이함, 박막형 도막형성 등의 특징과 가공업체의 소비자에 대한 새로운 형태의 광고 영향으로 개발에 성공한 주된 요인이다. 그러나 현재의 상황은 겨우 개발 초기에 와 있는 것도 사실이다. 즉 木材는 소재 자체의 불균일성에 의한 춘재 및 추재의 임계 변화의 폭이크고 PB.MDF도 온도·습도의 변화에 매우 민감해 함수율 및 소재 길이 변화의 관리가 매우 어렵다. 또한 원목 및 집성목(集成木), 합판 무늬목 등도 같은 상황이다. 이러한 소재가 가지고 있는 특성 때문에 적용에 참여하는 용도는 가구용 일반합판 및 원목과 합판을 중심으로 OAK, MAPLE, BEECH 등의 단판으로 구성된 마루판에 부분적으로 시도되고 있다. 도장방식은 주로 Roller coater를 사용하며 소지 착색시 사용하는 stain또한 기존의 용제 증발형이나 Oil계통에서 완전 수용성 stain를 적용하여 이미 지화에 노력하고 있다. 그러나 수용성 UV도료의 단점인 물의 휘발에 따른 건조라인 setting zone 구성의 어려움으로 하도 및 중도처리는 보통 100% Acrylate형 UV도료를 사용하고 있으며 향후 건조시 물의 영향이 없는 형태의 water - Borne UV도료 system의 개발이 수계용 UV 도료의 영역 증대로 이어질 전망이다.

표8. 수용성 UV도료 표준 도장공정(Floor 및 원목 평판)

공정	도료 type	도포량 (g/m ²)	건조방식	설비기계
소지정리	#220~#320 sand paper			Wide Belt Sander
착 색	유성,수성 stain (Dye Type)	5-10	IR Dryer (60~80℃×1~10min)	Sponze Roller Coater(Direct)
하도 I	1액형 또는 2액형 아이솔실라	10-15	IR Dryer (80℃×10~60 sec)	Roller Coater (Direct)
하도 II	아이솔실라형 UV우드 실라(아크릴레이트type)	30-40	UV Dryer (80w/cm×2~3Lamp)	Roller Coater (Direct, Reverse)
중 도	UV샌딩실라 (아크릴레이트 type)	50-60	UV Dryer (80w/cm×4~6Lamp)	Roller Coater (Direct, combination)
도료연마	#320~#600 sand paper			Wide Belt Sander
상 도	수용성 UV상도투명	30-40	열풍건조또는 IR Dryer (80℃×3~5min) UV Dryer (80w/cm×5~6Lamp)	Roller Coater (Direct, Reverse)

☆ : 하도II에 아이솔타입의 UV우드실라 사용할 때에는 하도 I 공정이 없음

5.2 도장 기술의 최근동향

종전의 木材用 UV도료는 도료 배합의 기술적인 한계와 설비투자의 위험부담으로 Roller 및 Curtain coater에 맞추어 기술적인 발달을 해왔다. 즉 생산성 향상 차원에서 평판도장으로의 기술 전개만이 이루어져 왔다. 이러한 것이 가공업체의 과감한 신기술의 도장기기 및 건조설비기기 의 채택으로 평판뿐만 아니라 3차원의 굴곡이 심한 여러 형태의 가공 소재 및 edge부분등도 UV도료로 가능하게 되었다. 예를들면 Electrostatic disk Automatic reciprocating spray gun, Automatic carousel spray system 또는 Fixed gan를 장착하고 있는 Automated spray line의 개발 및 건조라인의 발전으로 효율의 극대화, 쾌적한 작업환경 개선 및 재사용이 가능한 형태로 발전 , 이용되고 있으며 적용 되는 UV 도료 타입은 용제형이 주로 사용되며 Low-solid 및 Medium-solid가 가장 많이 적용되며 high-solid도 용도에 맞게 적용되고 있는 실정이다.

6. 결론

이상에서 살펴본 바와 같이 자외선 경화 도료의 최근 성향은 미래 지향적인 도료 시스템으로 인식되면서 많은 발전을 이루었지만 국내에서는 자외선 경화의 근간을 이루는 조성물에 대한 연구투자 및 개발이 시급하게 요청되는 상황이고, 응용측면에서도 해결해야 할 과제들이 많이 남아있다. 그러나 자외선 경화형도료가 시대의 조류에 맞는 도료분야 라는 것은 부인할 수가 없기에 지속적인 성장과 발전을 이룰것으로 확신한다.

※ 참고문헌

- 1) UV and EB Curing Formulation for Printing Inks, Coatings and Paints, Edited by Dr. R. Holman, BSc. PhD. 1984
- 2) Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Vol I,II,III ,IV., Edited by J.P.Fouassier & J.F.Rabk.1993
- 3) Chemistry & Technology fo UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, Vol 1,2,3,4., Edited by P.K.T Oldring. 1991
- 4) Modern paint and Coatings. 1994.10
- 5) European Coatings Journal. 1996. 3
- 6) (도료와 도장, 페인트 저널, 페인트·코팅)잡지 ~1996. 8

