

고 기능 아크릴에멀전 페인트

고려 화학 (주)
이 사 박 종 명

1.서론

수계도료의 하나인 합성수지 에멀전 도료는 종래부터 건축 도료 분야에서 널리 사용되고 있으나, 최근에 이르러서 더 차별화된 고기능성 도료의 분야로 전개하려고 시도하고 있으며, 거기에 대응하는 합성수지 에멀전의 연구개발이 적극적으로 행하여 지고 있다.

일반적으로 도료에 요구되는 기본적인 기능은 아래의 3개항으로 집약된다.

- 1.보호기능 (부착성, 내구성을 가져 소재를 보호)
- 2.미장기능 (색, 디자인이 높은 자유도)
- 3.특수기능 (요구에 대응된 특수 기능을 겸비)

상기에서 언급한 도료의 3가지 기능에 대한 고기능화 추세를 항목별로 정리하면, 보호기능에 관련된 분야의 대표격은 초내구성도료이며 가격과 물성의 균형이 양호한 도료로서 아크릴실리콘이 가장 시장에서 평가가 높다. 이에 대한 수계화는 도료업계로서는 비상하게 잠재력이 높은 테마로 되어 있다. 또한 보수가 필요 없다는 관점에서 보면 오염성이 거의 없는 저오염형 도료도 최근의 시장 수요로서 급부상하며, 특히 도막표면에너지의 제어라는 새로운 개념이 제안되어 많은 연구개발이 진행되고 있다. 하기 그림은 용제형에 대해 종래형 도료와 저오염성 도료의 오염성(ΔL^*)의 차를 나타내었다.

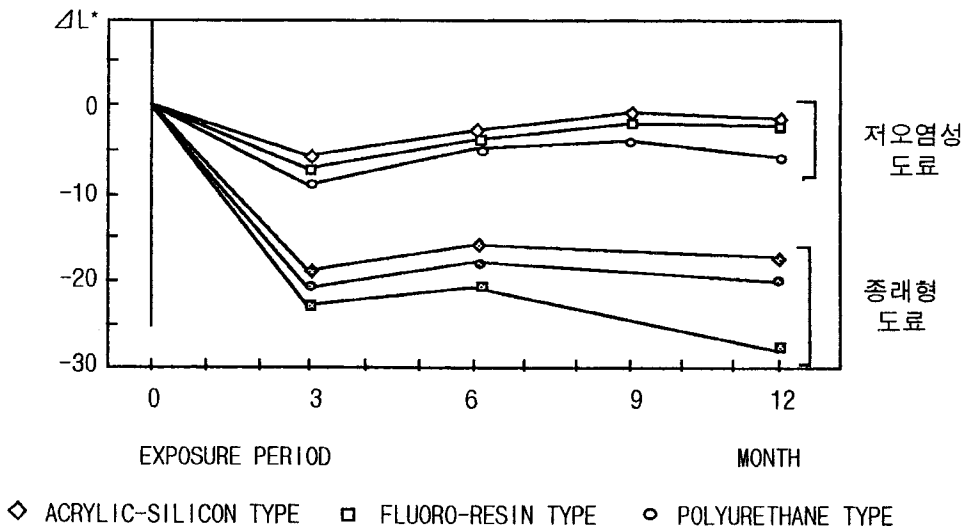


그림. RESULTS of EXPOSURE TEST in TOKYO for ONE YEAR

미장기능에 관련한 분야는 도료 처방의 의존성이 높은 것은 당연하나, 특히 수계 광택도료 분야에서는 바인더의 선택에 따라 용제계에 필적하는 높은 선영성을 발현하는 것도 가능하게 되는 등, 폴리머에 대한 의존성이 매우 높다.

더욱이 최근에는 개수, 보수물건 수의 증가와 함께 미탄성 하지 조정재라 부르는 퍼티모양의 도료로서 하지를 완전 피복하여 새로운 마감용 용이하게 하는 공법도 완성되어 있다.

특수기능에 관련한 분야는 매우 여러 갈래로 나뉜다는 예도 많으므로 여기서는 기능을 단순히 물성적 측면에서가 아닌 환경 적응형인 안전, 무공해화라는 측면에서 되돌아 본다. 최근 염소계와 불소계 용제에 의한 오존층의 파괴, 방향족 용제의 광화학 반응에 의한 대기중의 오염, 그 밖에 여러 환경파괴 등, 지구 규모의 환경오염이 진행, 이러한 유기용제를 사용한 도료는 급격히 수계화 지향이 강해져 각 분야에서의 대응이 급선무로 되고 있다.

또한 소방법의 개정, 신노동 안전위생법의 시행이라는 것이 도료의 수계화에 순풍이 되고 있고 가장 안전한 물을 용매(분산매)로 하는 수계도료의 중요성이 점차 높아져 거기에 대응된 안전, 무공해화 합성수지 에멀전의 개발도 정력적으로 행하여 지고 있다.

이 자료에서는 이러한 고기능 도료에 대한 개발동향을 소개한다.

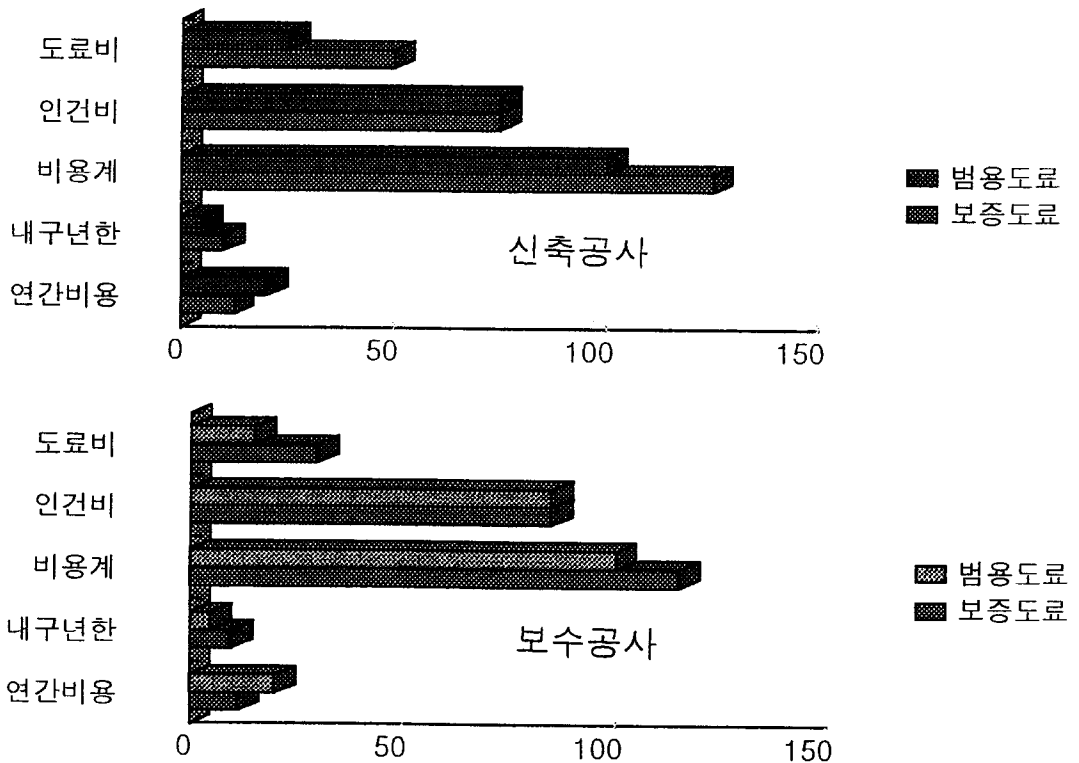
2.본론

2-1.고품질 보증 Paint

개발배경

- 품질 보증을 통한 수성 도료의 차별화
- 저가 경쟁 체제 탈피, 고부가 제품 시장 출시
- 내구년한이 긴 도료 개발로 연간 비용 절감

내구년한 증진에 따른 연간비용 감소 효과



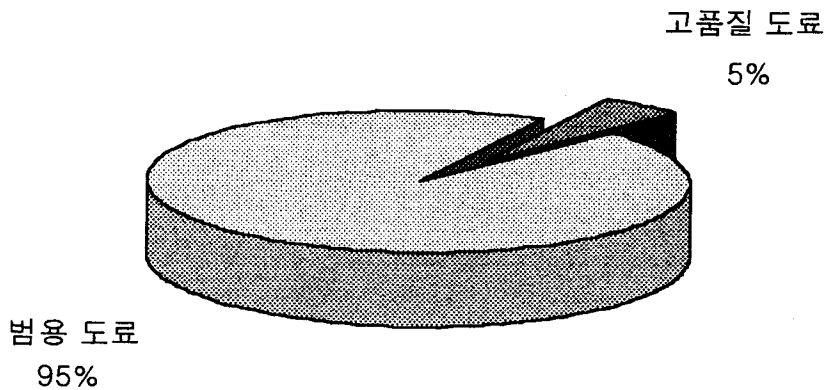
시장 현황

수성도료 시장

유형			주사용 도료			총시장(단위:천L)		
			외부	내부	유통	외부	내부	계
대형 건축물	신축 아파트	주공	1급	1급	산업	8000	4500	12500
		일반	1급	1급	산업	3000	1700	4700
			2급	2급		12000	8000	20000
	재도장		2급	2급	산업	6000	1500	7500
	소계					29000	15700	44700
	대형 건축물		2급	2급	산업	500	10000	10500
	계					29500	25700	55200
	소형 건축물		2급	2급	산업	23000	21000	44000
총계					52500	46700	99200	

고품질 도료 시장

30억, 60만톤



고품질 도료의 물성 Key Point

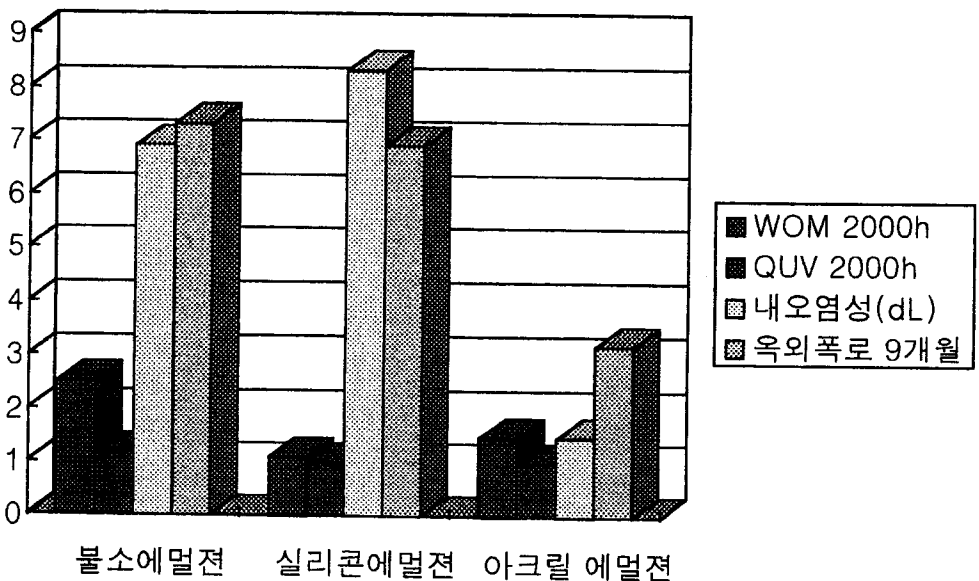
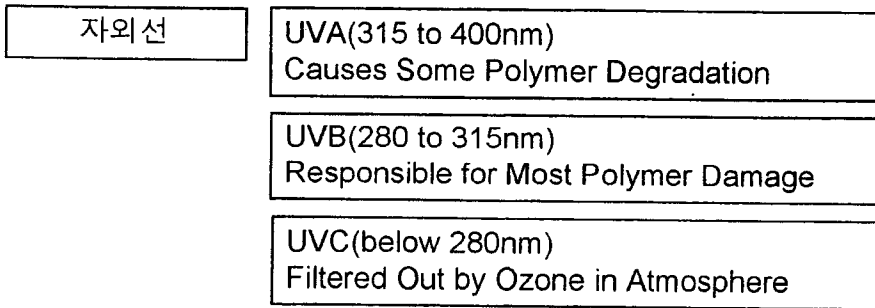
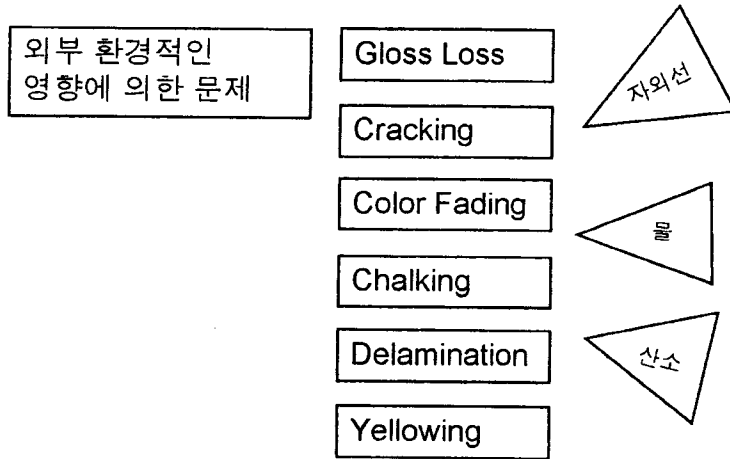
도막 노화의 원인과 물성 Check 항목

UV/visible radiation-내후성	Delamination-부착성
Pollutants-내오염성	Abrasion
Internal Stresses-내Crack성	Chemicals-내산성, 내알칼리성
Mechanical Stress Cycling	Oxigen
Temperature Cycling	Inoic Materials
Swelling-내수성	Biodegradation-내곰팡이성
Wet/Dry Cycling	

건축물의 maintenance와 도막 기능

- Protection against Carbonization
- Excellent Water Vapor Permeability
- Significantly Reduced Water Pick Up

고품질 도료의 물성 - 내후성

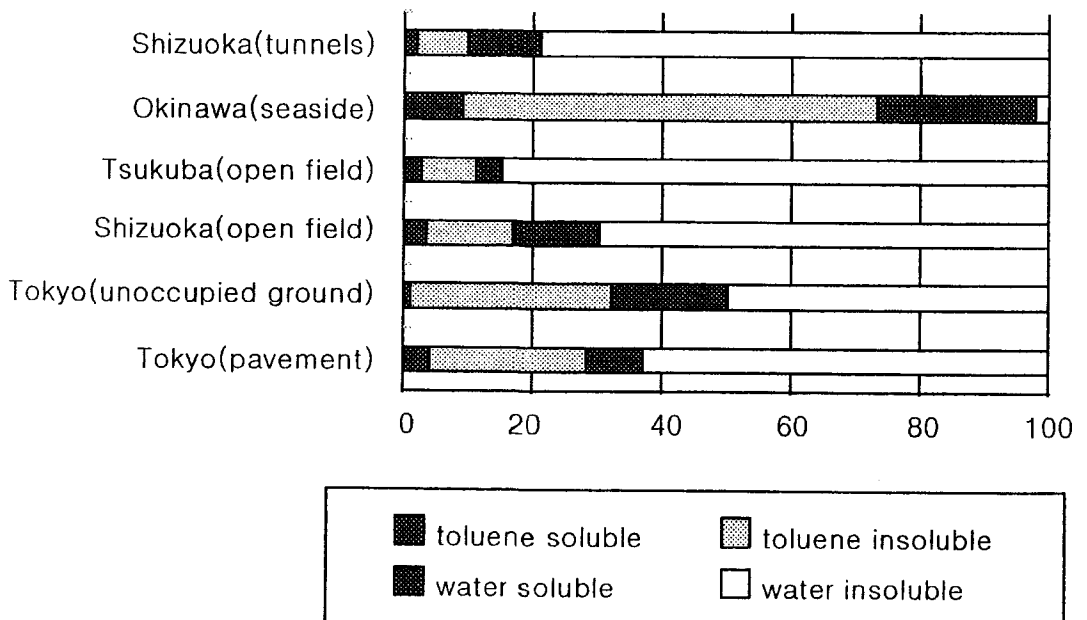


고품질 도료의 물성 - 내오염성

오염원 및 오염의 원인

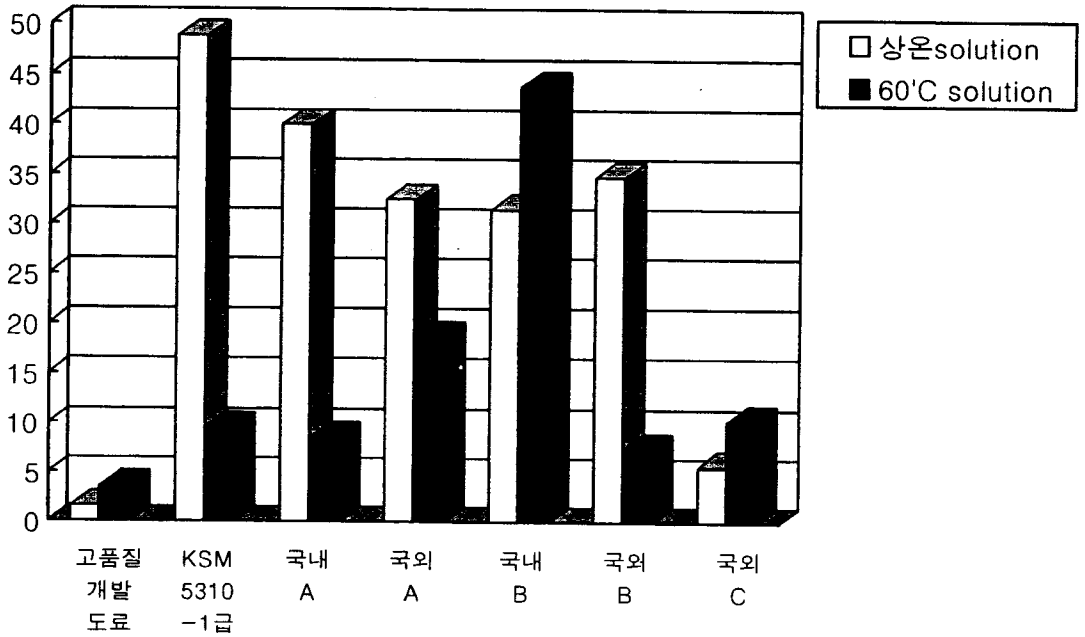
오염원	<p>유기 성분</p> <p>인위 발생 성분: 공단으로 부터의 매연, 자동차 배기 가스, 실드제, 손때</p> <p>자연 발생 성분: 곰팡이, 나무액, 花粉, 동물/날짐승의 배설물</p> <p>무기 성분</p> <p>해양 염분, 금속 입자, 토사 입자, 콘크리트 에프로레센스</p>
오염의 원인	<p>화학적 친화성</p> <p>오염 입자와 도막 표면과의 분자간 인력</p> <p>전기적 친화성</p> <p>오염 물질의 대전에 의한 정전기적 인력</p> <p>물리적 부착</p> <p>도막 표면의 미세한 요철, 오염 물질의 표면 점착성, 오염물의 도막내 침투</p>

오염물의 분석



고품질 도료의 물성 - 내오염성

내오염성 결과

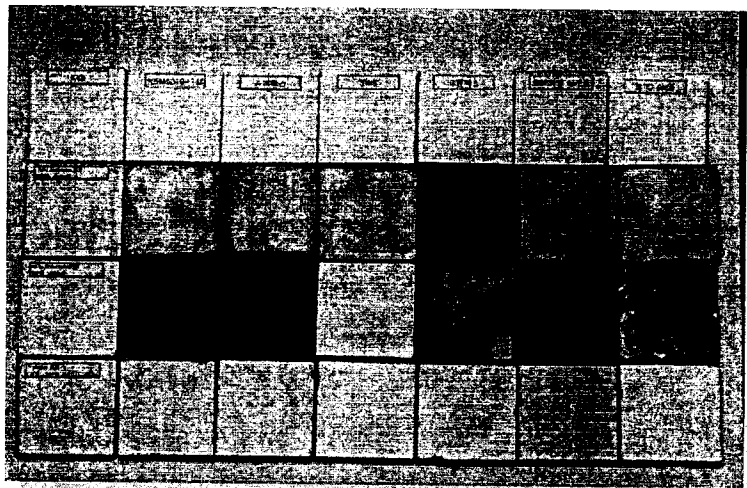


STANDARD

SOLUTION AT 60'C

SOLUTION AT ROOM TEMP.

POWDER



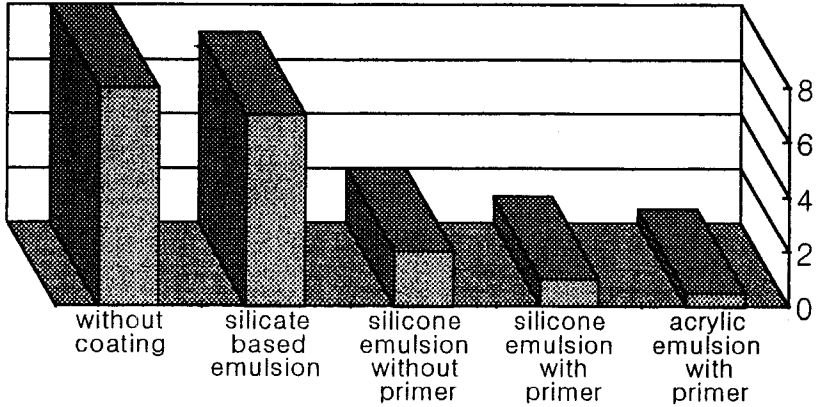
고품질 개발 도료	KSM 5310	국내 A	국외 A	국내 B	국외 B	국외 C
-----------	----------	------	------	------	------	------

고품질 도료의 물성

Anti-carbonization

CO2 transmission leads to carbonatisation and cracking of the concrete

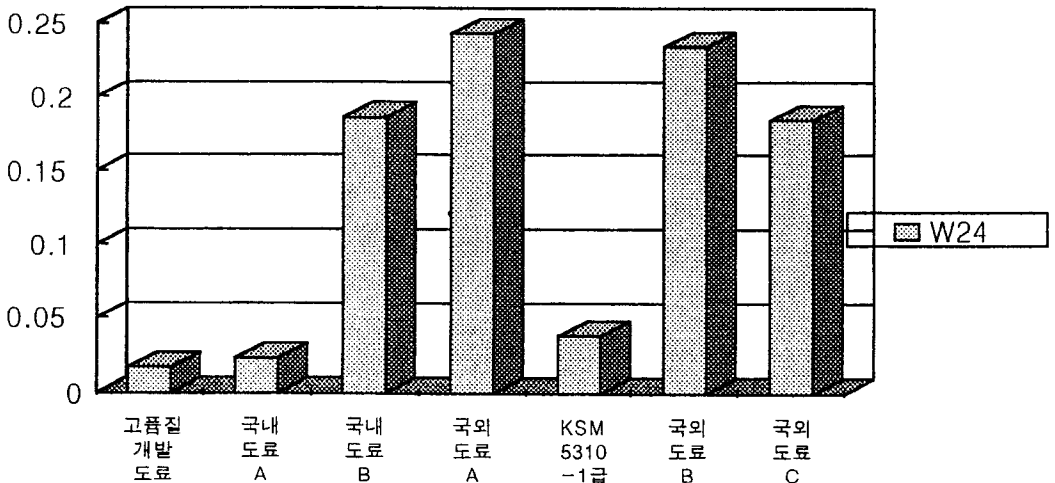
carbonatisation(in mm) of mortar



Water pick-up

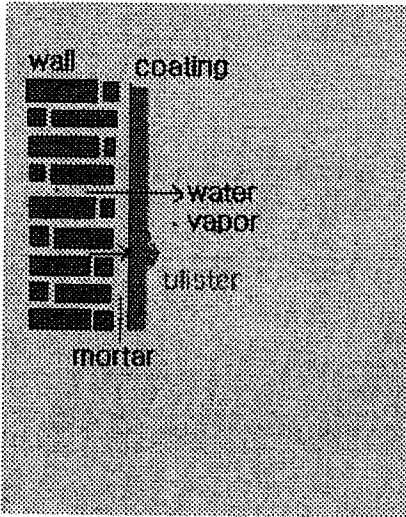
High Moisture Content(Driving Rain) Cause of Erosion and Damage for the Building

- Blister
- Efflorescence(salt crystalization)
- Cracking of the buliding material
- Quicker decomposition

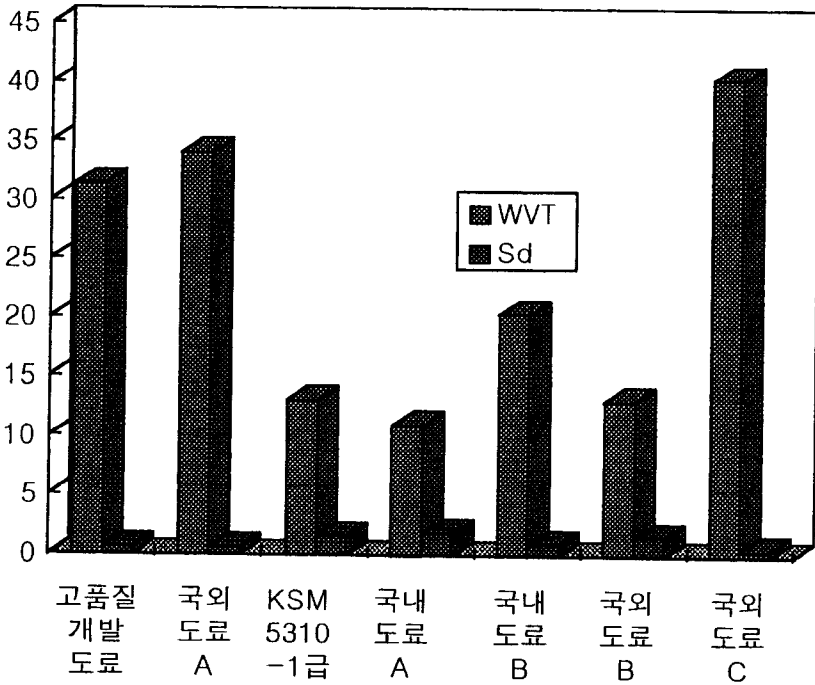


고품질 도료의 물성

Water vapor permeability

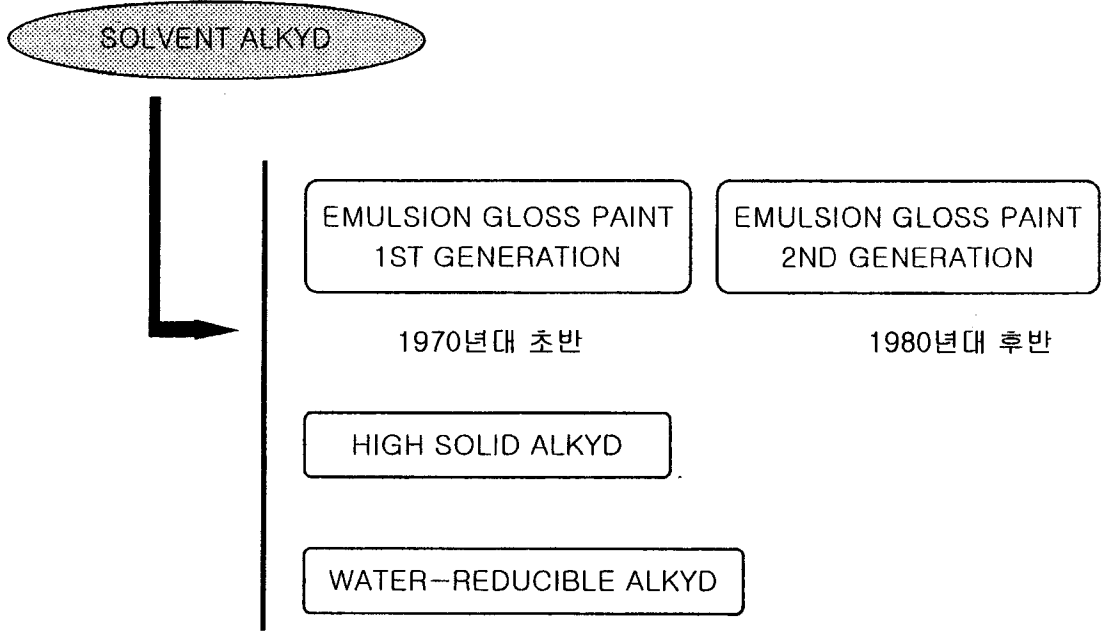


Poor water vapor permeability leads to blistering of coating



2-2.Emulsion gloss paint

Tech. Replacing Solvent-Alkyd



Problems

- HIGH SOLID ALKYD
 - LOW MW OF ALKYD RESIN [SAGGING, POOR BLOCK RESISTANCE]
 - COST OF PAINT
- WATER REDUCIBLE ALKYD
 - SLOW DRYING

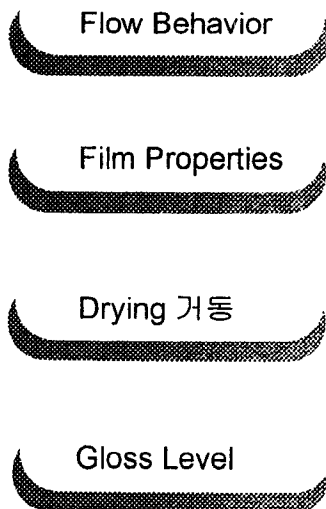
Emulsion gloss paint

1st & 2nd Generation

	1st generation	2nd generation
Paint build up	-	-
Levelling	-	0(-)
Gloss	-	0(-)
Blocking resistance	-	0
Watertightness	-	-
Early blocking resistance	+	+
Permeability	+	+
Adhesion to old alkyd	0	0
Ageing resistance	+	+
Weather resistance	(+)	0(+)
Yellowing resistance	+	+

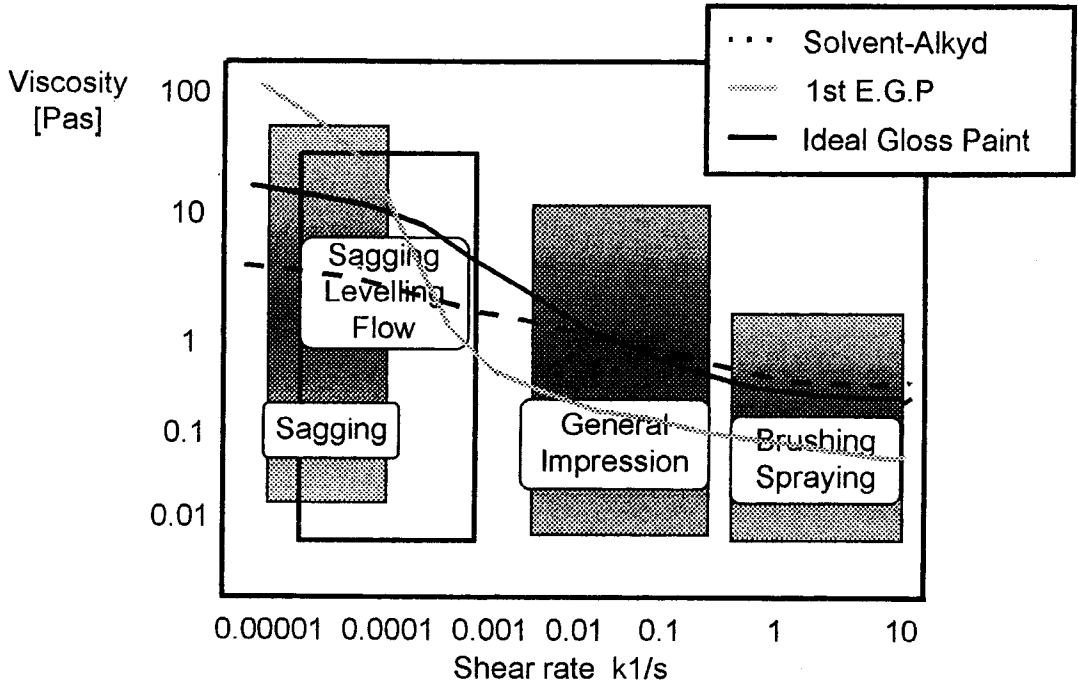
+ : Superior, 0 : comparable, - : inferior to alkyd

문제점 및 접근방법



- Binder 선택의 최적화
- Rheology Behavior
- 입자 응집 거동
- Coalescent 선택 및 함량
- Dispersing Stability

Rheology behavior

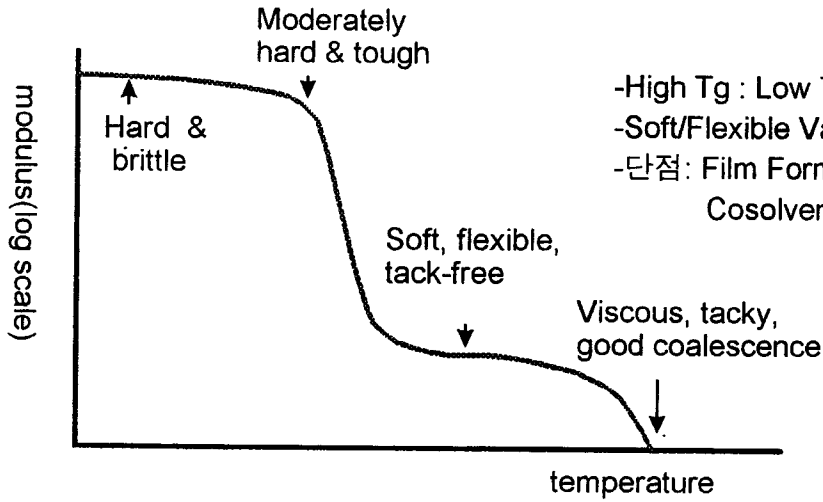


Cosolvent

	A	AB	ABC	C
Fast ↓ Slow	Xylene	Ethoxy ethylacetate	Propoxy propanol	Ethoxy ethanol
	Butyl benzoate	Isophorone	Butoxy ethanol	Methoxy ethoxy ethanol
	Dodecane	Butyl benzoate	Hexoxy ethanol	Propylene glycol
		Diisopropyl adipate	Diethylene Glycol	Propylene glycol
	Ink oil	Texanol	Butyl Ether	

Polymer Tg

Typical Modulus/Temperature Curve



- High Tg : Low Tack, 도막의 치밀성
- Soft/Flexible Variety
- 단점: Film Formation을 위해 많은 Cosolvent 함량이 필요

입자 morphology

	수용성 수지	수분산형 수지	에멀전
수지 외관	투명	반투명	백탁
입자 크기(미크론)	용액	0.1	0.1 ~ 0.5
분자량	$10^3 \sim 10^4$	$10^3 \sim 10^5$	$10^5 <$
유기용제량(%)	5 ~ 40	0 ~ 10	0 ~ 5
안료분산성	좋다	중간	나쁘다
광택	좋다	중간	나쁘다

CHW5213 Emulsion

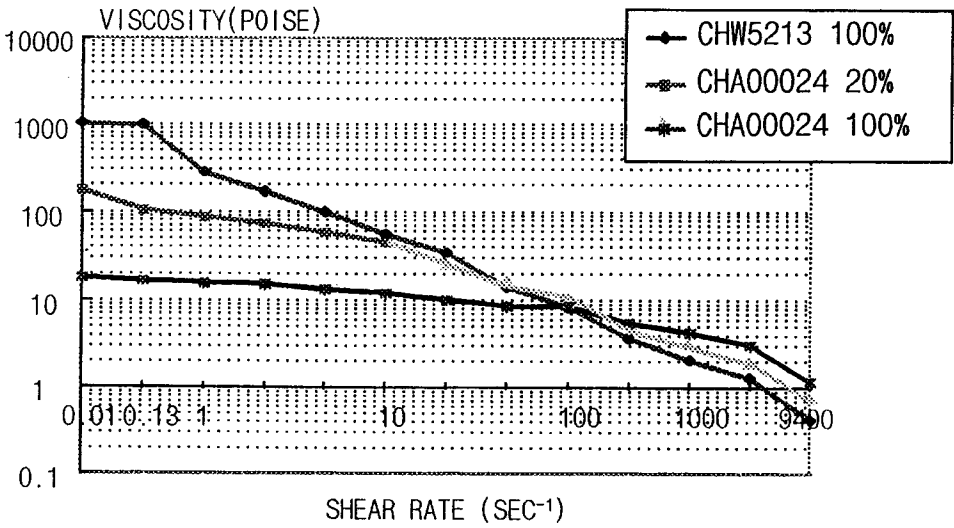
- Main Binder
- Styrene-Modified Two-Stage Emulsion
(SM Contents=37%)
- Pseudo-Inverted Core/Shell Morphology
- Surfactant: 0.14% on Resin Solid
- Excellent Water-Resistance
- T_g=35 (MFFT=35)
- NV=50%, 점도=200-600cps, P.Size=190nm

CHA00024 Emulsion

- Rheology-Modifying Binder
- Styrene-Modified Hybrid Emulsion
(Epoxy-Acid Reaction)
- Containing Water-Soluble Resin
- High Viscosity at High Shear
- Pseudo-Newtonian Flow
- High Gloss
- T_g=40
- NV=45%, 점도=200cps 이하, P.Size=80nm

Rheology behavior

CHW5213/CHA00024 Blend



Emulsion Gloss pain 물성

개발목표 물성

- 다공성 소지에서서의 광택유지
- 작업성 우수(Rheology-controlled)
- Tacky성 우수

	개발 도료	국내도료 1	국내도료 2
광택(20)-유리판	80	80	41
광택(60)-슬레이트	70	65	47
내수성	Good	Bad	Good
내오염성	Good	Bad	Bad
작업성	양호	Sagging Rolling	Deforming Levelling

배합 내역 : CHW5213/CHA00024=80/20 wt%, Texanol/Butyl Carbitol
PVC=14%, NV=50%

수용성 락카 물성

개발목표 물성

- 속건 (고화건조 1시간 이내)
- 유성/수성 구도막과의 부착성 우수
- 내스크래치성 우수
- 작업성 우수

개발 도료

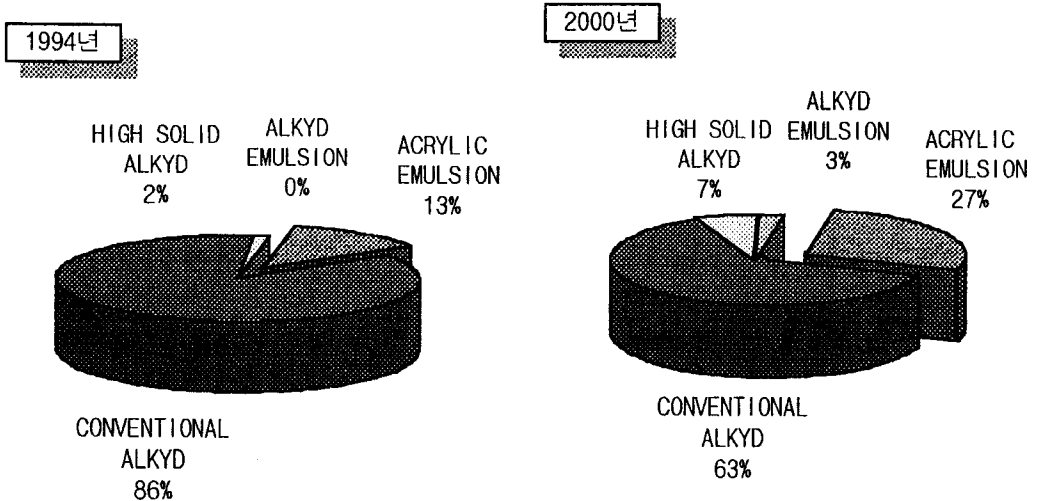
NC 락카

작업성	양호	우수
광택(60)-슬레이트	16	26
고화건조	40분	20분
Blocking성	Superior	--
내스크래치성	Superior	--

배합 내역 : CHW5213/CHA00024=80/20 wt%, Texanol/Butyl Carbitol
PVC=45%, NV=45%

시장현황

ESTIMATED SHARE OF WESTEN EUROPEAN GLOSS MARKET



2-3.저취paint

개발배경

에멀전 도료는 물을 매체로 한 에멀전 폴리머가 바인더 성분이기 때문에 용제계 도료와 비교하여 臭氣에 대한 문제가 적지만, 최근에는 내장도료용 특히, 가정용 도료 분야를 중심으로 에멀전 도료에도 저취, 무취화가 요구되어지고 있음.

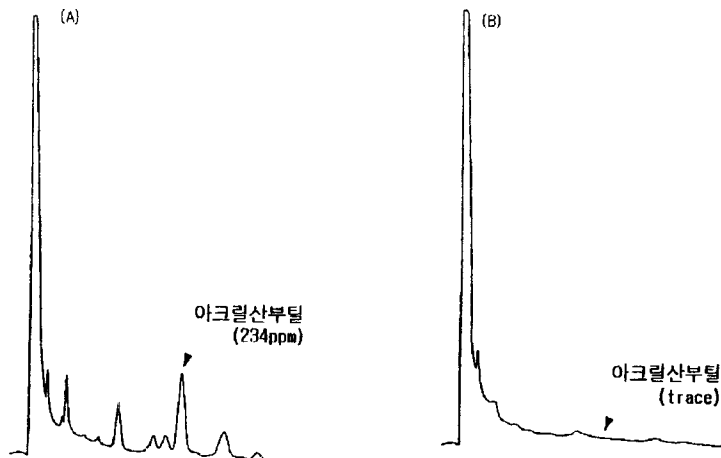
발생원인

- 최종 제품에 잔존하는 극소량의 미반응 모노머
- 유화중합에 사용되는 중합개시제
- 유화중합에 사용되는 유화제 및 함유된 불순물
- pH 조정제로서 이용되는 암모니아
- 에멀전의 成膜을 도와주는 造膜助劑

[2,2,4-트리메틸 1,3-펜탄디올모노이소부틸레이트, TEXANOL]

에멀전의 저취화 방법

1. 미반응 모노머를 저감할 수 있는 조건을 찾아내고, 미반응 모노머가 존재할 경우는 특정 개시제를 이용하여 제거.



2. 개시제 분해물, 잔여물은 수증기 증유나 減壓 증유 방법등을 이용하여 제거.
3. 유화제는 냄새가 적은 것을 사용.
4. pH조정제는 암모니아 이외의 수산화나트륨, 소다회 등의 무기 알칼리를 이용하거나, 2-아미노 2-메틸 1-프로파놀 등의 저취 아민을 이용.
단, 암모니아 사용시에는 pH를 8 이하로 조정.
5. 도막조제는 Low odor type을 사용.

[대일본 잉크 화학 공업]에서는 Carbitol계 화합물과 Dibutyl glycol(DBDG)의 조합을 저취 도료의 조막조제로서 사용함.

품 명	조 성	비 점 (°C)	MAKER
무취 가소제 A		약 230	DIC
DBDG	디부틸디글리콜	약 255	日本유화제
TEXANOL	2,2,4,트리메틸1,3 펜탄디올 모노이소부틸레이트	약 248	EASTMAN CHEMICAL

저취도료의 물성

물 성	저취도료	시판 가정용 도료
악취 官能시험	○	X
악취 SENSOR	470	960
광택 SLATE 육안	○	○+
60度	68	68
GLASS 육안	◎	◎
60度	83	83
20度	57	59
내수성 Blister	10 (○)	10 (○)
Fog	○	○
내알칼리성 Blister	10 (○)	10 (○)
Fog	○-	○-
내온수성 Blister	10 (○)	10 (○)
Fog	○	○

2-4.저VOC paint

개발 배경

1.실내환경에 대한 건강장애

최근 'SICK HOUSE 증후군' 과 '新築病' 이라고 하는 건강장애의 주요인이 도료와 접착제에 함유된 휘발성 유기 화합물(VOC)에 있는 것으로 지적되고 있음.

2.실내용 건축도료에 사용되는 에멀전도료에 대한 VOC 규제

일본도료 공업회에서는 실내용 건축도료에 사용되는 에멀전도료에 대해서 도료종의 총 VOC를 1%이하로 설정한 목표기준을 발표함.
(97년 4월)

* 선행하고 있는 歐美의 VOC 규제와 비교하여도 매우 엄격한 것임.

도료 · 설계조건	에멀전 도료	용제형 도료
TVOC	1% 이하	-
방향족계 용제	0.1% 이하	1% 이하
Aldehyde	0.01% 이하	0.01% 이하
중금속류 (Pb,Cr,Cd,As,Hg)	0.05% 이하	0.05% 이하
발암성 물질	-	-
생식독성 물질	0.1% 이하	0.1% 이하
변이원성 물질	-	-
感作性 물질	0.1% 이하	0.1% 이하

저 VOC 도료화 방법

- 1.High Tg 폴리머 성분과 Low Tg 폴리머 성분을 가지는 불균질 입자설계 (Polymer-blend, Core-shell 중합형 에멀전)로 된 에멀전을 사용.
- 2.반응성 희석용제, 반응성 도막조제를 사용하여 성막후 고분자화 함.
- 3.VOC는 비점이 250℃이하인 휘발성 유기화합물로 정의하고 있기 때문에 250℃를 초과하는 고비점 가소제의 이용도 생각할 수 있음.

저 VOC 도료 물성

특 성	低 VOC 도료	범용 도료
초기점도 (KU)	89	91
저장안정성 (50℃ X 7일)	92	90
저온안정성 (-5℃)	○	○
저온조막성 (3℃, 120μ)	○	○
내수성 (96시간)	○	○
내알카리성 (수산화칼슘 포화액 48시간)	○	○
發色性	○	○
調色性	○ - △	○ - △
내세정성 (500회)	○	○

發色性 : 白塗料를 Disperse Black SD-9004 로 2% 착색하여
켄트紙에서 판정

調色性 : Sealer를 半分 도포한 슬레이트판에 약 70KU로 희석한
착색도료를 붓도장 2회후 TOUCH-UP을 하고, 2일후에 판정.

2-5. 집합형 입자 emulsion paint

개발 배경

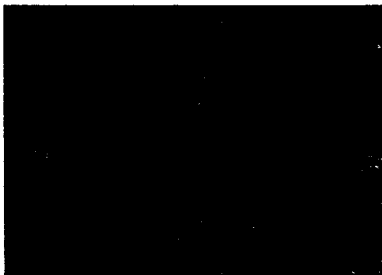
에멀전도료에 대한 요구성능 중에서 종래부터 개선이 요구되어지고 있는 성능 한가지는 도장작업성에 관한 것이다.

용제계 도료와 비교하여, 에멀전도료의 RHEOLOGY 특성은 일반적으로 高 THIXO성을 나타내기 때문에, 高 SHEAR 속도시 양호한 외관을 얻을 수 없는 결점이 있다. 즉, 붓이나 롤러 도장시와 같이 SHEAR속도가 크게 될 때는 저점도화하여, 붓이나 롤러가 미끄러지기 쉽게 되어 소정의 마무리 도막을 얻기 위해서는 2~3회 도장을 필요로 한다. 또한, SPRAY 도장시에 있어서도 도료가 미세하게 흩어져서, 입체감이 있는 커다란 무늬를 얻는 것이 곤란하다.

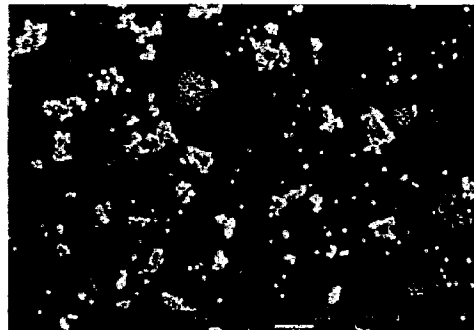
일반적인 도료 배합에서도 양호한 도장작업성, 외관을 얻을 수 있는 에멀전 개발에 착수한 결과, 에멀전의 입자형태와 유동특성의 관계에 대하여 흥미있는 현상을 발견되었는데, 종래의 단독 입자로 된 에멀전의 유동성을 타파한 에멀전으로서 소립자경 입자의 집합화를 도모하여 외관상 대립자로 된 새로운 입자형태의 에멀전 (집합체 대립자 에멀전)이 상기 문제를 해결한 것을 발견하였다.

집합체 대립자 에멀전의 전자 현미경 사진

현미경사진



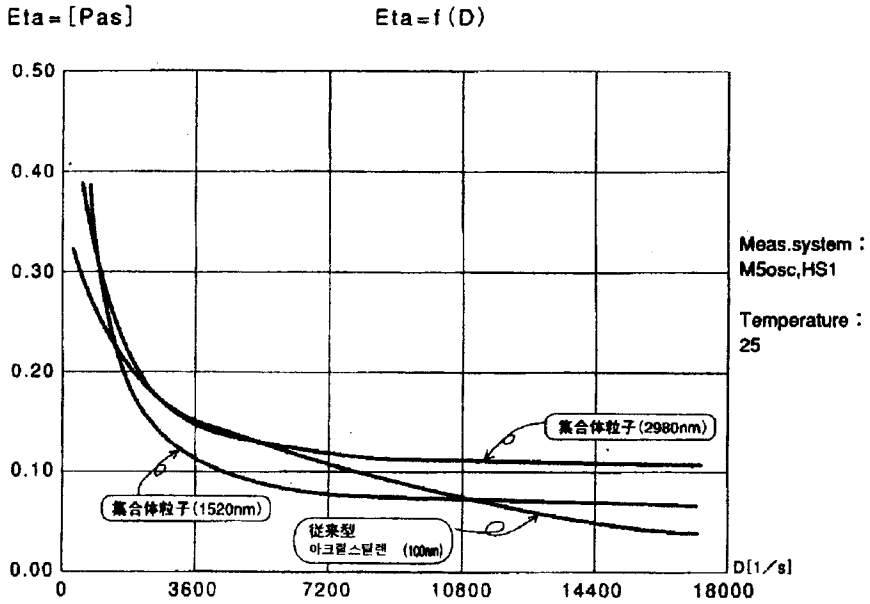
광학현미경



주사형전자현미경

Rheology 특성

Haake Viscometer



2-6.가교 반응형 emulsion paint

New crosslinking technology in water-borne system

FOCUS

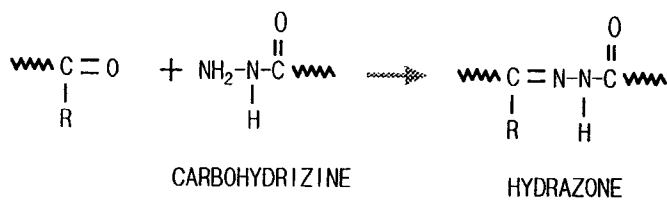
- AMBIENT TEMPERATURE CURE of EMULSION or WATER-SOLUBLE POLYMERS

CURING SYSTEM

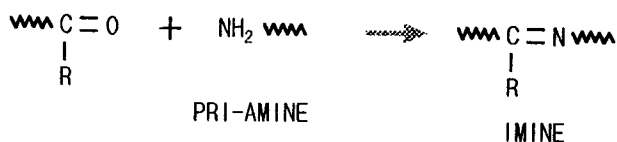
- ONE-PACK CURE SYSTEM
- TWO-PACK CURE SYSTEM
- CORE/SHELL CROSSLINKING SYSTEM

Typical one-pack cure system

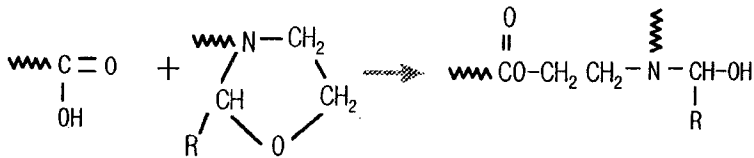
1) CARBONYL-CARBOHYDRAZINE SYSTEM



2) CARBONYL-AMINE SYSTEM



3) CARBOXYLIC ACID-OXAZOLINE SYSTEM



4) ACETOACETOXY-EPOXY REACTION

SELF-CROSSLINKING OF RESINS CONTAINING THREE
FUNCTIONAL GROUPS: ACETOACETATE, EPOXY, COOH

Typical two-pack cure system

1. SELF-CROSSLINKING OF MAGME

ACID-CATALYZED SELF-CROSSLINKING OF MAGME-BASED EMULSION

2. COOH-EPOXY CURE

COOH-FUNCTIONAL EMULSION & RESIN CONTAINING HALOHYDRIN
MOIETIES

3. AMINO-EPOXY CURE

EPOXY-FUNCTIONAL EMULSION & AMINOALKOXYSILANE

4. COOH-CARBOIMIDE CURE

COOH-FUNCTIONAL EMULSION & POLYCARBOIMIDE

5. MICHAEL REACTION

ACRYLIC DISPERSION POLYMER HAVING ELECTRON-DEFICIENT C=C
BOND & POLYAMINOAMIDE OR POLYKETIMINE

6. CARBONYL-DIAMINE CURE

ACETOACETATE-FUNCTIONAL ACRYLIC DISPERSION & POLYAMINOAMIDE

7. ISOCYANATE CURE

Core/shell crosslinking system

CORE	SHELL	PATENTS/JOURNALS
MELAMINE-FORMALDEHYDE RESIN	OH-FUNCTIONAL ACRYLIC POLYMER	<i>PROG. ORG. COAT.</i> , 28, 133(1996)
EPOXY RESIN	COOH-FUNCTIONAL ACRYLIC POLYMER	<i>PROG. ORG. COAT.</i> , 30, 235(1997)
EPOXY RESIN	AMINO-FUNCTIONAL ACRYLIC POLYMER	DAINIPPON INK & CHEMICALS · JP 063,223,018 (88) 상용화(일본)
POLYURETHANE HAVING HYDRAZINE RESIDUE	CARBONYL-FUNCTIONAL ACRYLIC POLYMER	DAINIPPON INK & CHEMICALS · JP 001,301,762 (89)

3. 맺음말

합성수지 에멀전은 용제형 수지의 물성과 필적하는 것으로 기대되지만, 열가소성이라는 특성때문에 성능면에서 많은 제한이 있었다. 그러나, 최근에 상온경화 기술과 같은 신기술을 개발하려는 폴리머 화학자들의 의지에 힘입어 성능면에서 용제형의 물성에 접근하고 있다. 또한, 미국 및 유럽을 중심으로 관심이 고조되고 있는 환경규제도 합성수지 에멀전 개발을 더욱 부추키고 있다.

최근 건축용 도료 분야는 소비자의 다양한 욕구에 대응하기 위해 기존의 저가, 저급 경쟁체제에서 고기능화 추세로 바뀌고 있다. 도료의 고기능화는 합성수지 에멀전의 고기능화가 수반되어야 하기 때문에 도료 및 수지 제조 업체는 현재 활발하게 연구개발 중이다. 상기에서 서술한 고기능화 기술은 현재 시장에서 강한 요구가 있는 것들이므로, 그 기능들이 서로 보완적으로 이루어질 수 있도록 신기술을 발전시키고 도료 시장의 경향에 신속, 정확히 대응하는 것이 합성수지 에멀전 및 이를 응용한 도료를 개발하는 사람의 책무라 생각한다. 합성수지 에멀전은 지구규모로 이루어지는 환경 오염방지 활동의 최선단에 이어지는 재료이며 앞으로 점차 그 중요성이 증가되는 것은 확실하고 기술적인 비약을 기대한다.

4. References

1. T. Nakaya, Development of a staining preventive coating for architecture, *Prog. Org. Coat.*, 27, 173(1996) [KANSAI P.]
2. 고마쓰자와 도시키 & 나가이에 도시카즈, 신규 오염방지형 도료, *도료와 도장*, 3월, 116(1995) [KANSAI P.]
3. David L. Gauntt, Kenneth G. Clark, Donald J. Hirst & Charles R. Hegedus, *J. Coat. Tech.*, 63(803), 25(1991)
4. *Paint & Coatings Business(Ja)*, vol. 8, 1997
5. 도료보지, 1995년 1월 25일
6. YUN HUANG, *PROG. ORG. COAT.*, 28, 133(1996)
7. B. V. GREGOROVICH, *PROG. ORG. COAT.*, 24, 131(1994)
8. M. OOKA, *PROG. ORG. COAT.*, 23, 325(1994)
9. W. Stelzel, *Polym. Paint Colour J.*, 179(4239), 418(1989)
10. A. Mercurio (Rohm & Haas), *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 65, 227(1982)
11. W. Elser, *Finishing*, 20(2), 24(1996)
12. Dr N. Kondekar (Pidilite Inc.), *Proc. 3rd Asia-Pacific Conf. [ADVA]* p1-12(1993)
13. H. Davies (Tioxide Australia), *Surf. Coat. Aust.*, 22(10) 16(1985)
14. D. E. Pacewicz (Rohm & Haas), *Proc. 3rd Internat. Congress on Paints*, 1, 244(1993)
15. B. Immerzeel (DSM resin), *Pig. Resin Tech.*, 16(11), 8(1987)
16. Cajj van Rossum (DSM RESIN), *Polym. Paint Colour J.*, 179(4239), 410(1989)
17. *PROCESS PAINTER & DECORATOR*, JUNE, 37(1991)
18. A. E. FISCHER & R. N. WASHBURN, *J. OIL COL. CHEM. ASSOC.*, 53, 578(1970)
19. D. SYKES, *EUROP. COATINGS J.*, (4), 270(1995)