

# UV 경화 시스템에서 Amine Synergist의 효과에 대한 연구

김지철, 문석영

대한잉크화학(주)

## A study on Amine Synergist Effect in UV Curing System

*Ji-Cheol Kim, Seok-young Moon*

DAIHANINK CO., LTD. R&D CENTER

### Abstract

With increasing interests in environment matters over the world, incessant efforts to develop products which meet these environmental requirements have been made also in paint industry. Among the efforts in this field, UV(Ultra Violet) curing system is focused as one of most potential system. It is because this system not only proved to be environmentally friendly compared with heat curing system or other system but also has economical merit of smaller facility, less energy consumption, and better productivity. Superior properties in many application is surely one of its dominant merit. With these advantage UV system is applied to a variety of industrial fields and expected to have continuous growth in the future. As practical application of UV system has shown lasting progress, R&D on basic material of this system keeps up with. This is a study on photo-initiator that is a fundamental substance in UV curing method and amine, its aid for better effect. After reviewing on them in the aspects of function, economy, and stability, optimal formula is pursued through experiments when applied to real products.

## 1. 서 론

날로 가속화되고 있는 산업화에 따른 환경공해의 심각성은 세계 각국의 공통관심사이 다. 이에 산업이 발전한 선진각국은 환경보호 산업을 국가의 주요 정책산업으로 설정 운 용하고 있으며 각종 환경친화제품의 개발을 적극적으로 권장하여 도료업계에도 많은 영 향을 미치고 있다. 이러한 배경에서 다양한 환경 친화적인 도료 system이 새롭게 제시 되었고 그중 powder coating system, water base system, high solid system , UV(Ultra Violet) system등 4가지 system이 각기 장점을 내세우며 기존 분야를 대체하 고 있다. 그중 UV system은 여러 가지 장점으로 인하여 가장 유망한 system으로 주목 받고 있다. 이 system의 장점은 line 설비 공간의 축소, 에너지 절감, 고생산성 등의 경 제적인 효과와 고풍택, 고경도, 내약품성, 내오염성 등 도막물성의 우수성 등이 그것이 다. 따라서 UV 도료는 다양한 산업분야에 적용되고 있으며 앞으로도 신규수요시장 개발에 따른 지속 성장이 기대되고 있다.<sup>1), 2)</sup> 이에 맞춰서 UV system에 대한 응용이 갈수록 발전 되고 있으며 이는 system상에서 광반응 화합물의 적절한 운용과 밀접한 관계가 있다.

UV system을 이루고 있는 광반응 화합물은 크게 광개시제와 광반응수지로 나눌 수 있고 이중 UV광의 특정 파장을 흡수하여 중합개시가 가능한 활성종을 광화학적으로 발 생시키는 광개시제는 기본물성인 도막의 경화속도를 비롯하여 황변, 냄새, 저장 안정성 등에도 많은 영향을 끼치므로 이에 대한 충분한 실험과 검토가 필요하다.<sup>3)</sup>

본 논문에서는 당사에서 생산, 판매 중인 지용 UV coating 제품 중 일부에서 발생한 저장안정성 불량 의 문제점을 조사하던 중, 광개시제의 type과 광개시제의 효과를 증대시 켜주는 T.E.A(TriEthanolAmine)와의 혼합사용이 이와 관련되어 있음을 발견하고, Amine이 UV system에서 나타내는 효과를 재검토하여 기능적인 측면과 원재료가(原材 料價)의 경제적 측면, 제품 저장안정성 등을 고려한 설계상 적절한 광개시제 formulation 을 이론적 검토와 실험적 검증을 통해 얻고자 한다.

## 2. 실 험

### 2-1. 시료

#### 2-1-1. 광개시제 및 Amine

본 실험에서 사용한 광개시제는 크게 내부 분열형인 TYPE I 과 수소치환형인 TYPE II로 나누어 각각 현재 UV coating에서 가장 널리 사용되고 있는 제품들을 적용하였는 데 TYPE I 로는 IrgacureTM184 (Ciba-Geigy社)와 DarocurTM173 (Ciba-Geigy社)을, TYPEII 로는 Benzophenone (Lambson社)을 사용하였다. Photoaccelerator인 Amine 으

로는 3가 Amine인 T.E.A(TriEthanolAmine, Miwon社)을 사용하였다.<sup>4), 5)</sup>

## 2-1-2. Oligomer 및 Monomer

Oligomer로는 Bisphenol-A type의 Epoxy Acrylate(SKK社)를, 반응성 희석제인 Monomer로는 3관능기인 TMPTA(TriMethylolPropaneTriAcrylate, Miwon社)와 2관능기인 HDDA(1,6-HexaneDiolDiAcrylate, Miwon社)를 사용하였다.

## 2-2. UV 조사장치

2개의 중압수은램프(Medium Pressure Mercury Lamp)와 1개의 메탈 할라이드 램프(Metal Halide Lamp)를 가지고 있는 UV 경화기를 사용하였고 이의 파장별 방출에너지는 다음 표와 같다.

광량의 측정에는 EIT Inc. 의 UV Power Puck을 사용하였고 읽은 값들은 peak의 세기와 조사량이다. 측정기와 lamp간의 거리는 10cm로 하였다. peak의 세기는 순간적인 값으로서, 그 unit이 가장 세게 조사했을 때의 값이다. 측정 단위는 watts per square centimeter(W/cm<sup>2</sup>)이다. 조사량 혹은 total energy는 세기와 시간의 factor로서, 광을 받을 때의 그 세기와 광을 받은 시간에 따라 산출된다. 측정 단위는 joules per square centimeter(J/cm<sup>2</sup>)이다.

## 2-3. 실험방법

### 2-3-1. 경화성 실험

Table.2 와 같은 Oligomer, Monomer 설계에 광개시제를 완전 혼합한 후 이 시료의 0.1cc를 RI(Rotary Ink) Tester를 이용 은폐율지에 전색하고 이를 중압수은램프(120W\*1) 경화기에 통과 시킨 후 Blocking Tester 및 지촉법을 사용하여 경화정도를 측정하였다. 실험에서는 도막의 완전 경화가 가능한 경화기 통과속도를 경화속도로 정하였다.

### 2-3-2. 저장성 실험

(1)Applicator를 이용 유리판 위에 약76 $\mu$ m 두께로 도포 후 일반 형광등과 비슷한 조건의 GretagMacbeth社의 The judgeII CWF 에 방치 후 시간에 따른 도막의 변형 정도를 측정하였다.

(2)(1)과 같은 방법으로 유리판에 도포 후 약 80℃의 항온조에 방치 후 시간에 따른 도막의 변형 정도를 측정하였다.

실험에서는 도막의 경화 또는 gelation이 발생하기 시작하는 시간을 저장성 한계 시간으로 정하였다.

Table 1. Radiation energy of UV lamp

velocity (m/min)	sphere of wave length	metal lamp (120W)		Hg lamp (120W)	
		W/cm <sup>2</sup>	J/cm <sup>2</sup>	W/cm <sup>2</sup>	J/cm <sup>2</sup>
10	A	430	300	305	271
	B	250	183	250	217
	C	37	25	42	36
	V	134	105	140	129
20	A	386	145	290	142
	B	262	88	225	115
	C	36	12	39	19
	V	122	50	138	69
40	A	358	72	280	69
	B	220	44	220	54
	C	32	6	35	9
	V	122	23	135	32
60	A	340	49	270	46
	B	200	28	210	37
	C	30	4	35	6
	V	122	13	130	18
80	A	330	36	260	39
	B	200	20	200	30
	C	29	3	33	5
	V	115	11	128	18
100	A	290	29	250	36
	B	170	16	190	30
	C	25	2	33	5
	V	113	10	120	18
150	A	260	25	240	32
	B	150	14	170	27
	C	22	2	30	4
	V	104	9	110	13
200	A	230	21	230	30
	B	130	12	150	23
	C	20	2	28	4
	V	100	8	100	10

※ sphere of wave length    A : 320~390nm B : 280~320nm C : 250~260nm  
V : 395~445nm

Table 2. Testing formula

	Ratio (%)
Epoxy Acrylate	60
TMPTA	20
HDDA	20

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. TYPE별 광개시제의 경화특성

Fig. 1 은 TYPE1으로 분류되는 내부 분열형 광개시제인 IrgacureTM184와 DarocurTM 1173가 조성물 전체 함량중 차지하는 비율에 따른 경화정도를 나타낸 graph 이다. 결과에서 보듯이 일반적으로 비율과 경화속도가 비례함을 알 수 있다. 즉, 광개시 반응을 발생시키는 활성종(Free Radical)이 많을수록 가교반응이 쉽게 발생 할 수 있게 된다.

단, 어느 한계 이상의 광개시제 투입은 상대적으로 oligomer나 반응성 희석제의 비율을 줄이기 때문에 오히려 도막의 경화에 불리하게 작용할 수 있고 비교적 고가인 광개시제의 과량 투입은 경제적인 측면에서 고려할 필요가 있다.

그림에서 나타내지는 않았지만 benzophenone을 광개시제로써 단독으로 사용하면 거의 경화가 이루어지지 않았다. 이것은 수소치환형 TYPEII 인 benzophenone은 자체적으로 활성종(Free Radical)을 형성하기 어렵기 때문이라고 보여진다.<sup>6)</sup> 따라서 fig. 2에서 보듯이 TYPE1 과 TYPE2를 혼합한다 해도 나타나는 효과는 TYPE1을 단독으로 사용하는 것과 비슷한 실험결과를 나타낸다.

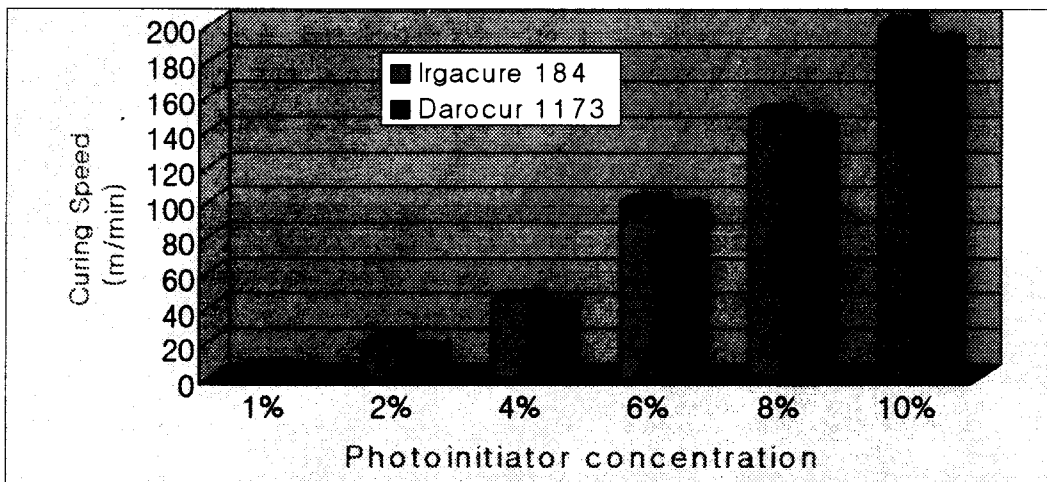


Fig. 1. Curing comparison by photoinitiator concentration.

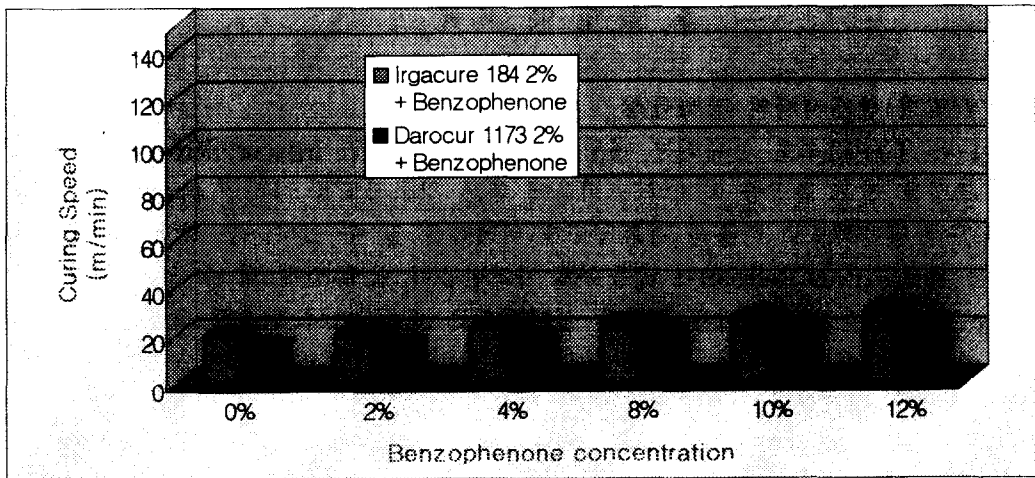


Fig. 2. Curing comparison by photoinitiator(TYPE I) & photosensitizer(TYPE II) mixing.

### 3-2. 광개시제와 amine의 혼합시 경화 특성

Fig. 3 은 광개시제에 photoaccelerator 인 TEA를 혼합하였을 때 TEA의 농도에 따른 경화성을 나타낸 graph이다. Amine은 강한 hydrogen donor의 역할과 산소에 의한 광개시 억제 반응을 극복하는 효과가 있는데 이는 수소치환에 의해 광개시 반응이 이루어지는 benzophenone의 경화성 향상과 hydrogen donor가 필요치 않은 DarocurTM1173 이나 IrgacureTM184에 amine을 혼합할 때 경화성이 향상되는 결과와 일치한다.

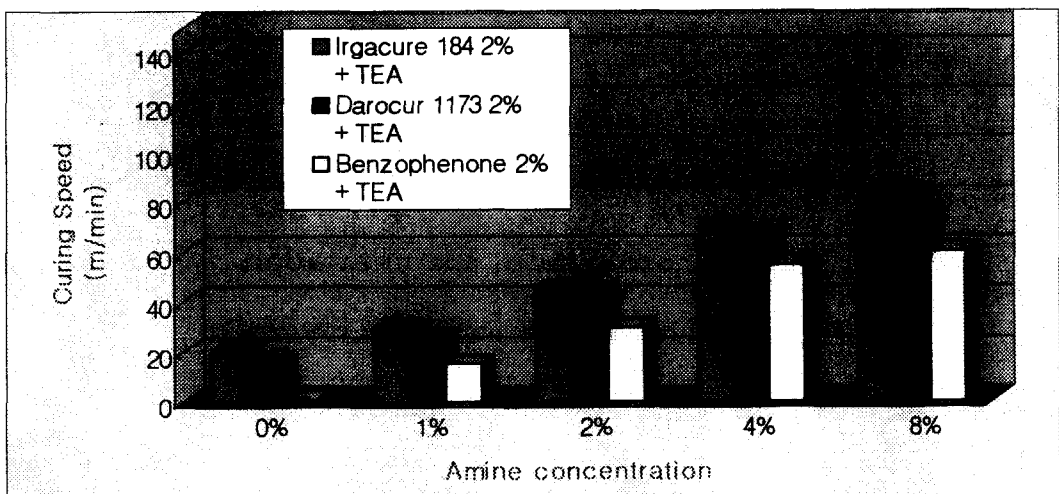


Fig. 3. Curing comparison by photoinitiator & amine mixing.

### 3-3. 광개시제와 amine 혼합에 따른 경화 특성 및 저장 안정성

Table 3 의 ①~⑧까지의 광개시제와 amine의 비율은 現 시장에서 요구하는 보편적인 경화성과 원료의 가격문제를 고려하여 조합한 것이고 이것의 적용은 자사 실제 제품 설계에 적용하여 실험한 것이다.

Fig. 4와 fig. 5는 광개시제와 amine을 혼합 하였을 때 경화성과 저장성을 각각 나타낸 graph 이다. 이 결과는 자사에서 사용 중인 oligomer나 monomer를 사용하여 제품에 적용했을 때의 실험 결과이지만 대등한 반응성을 가진 타 oligomer나 monomer에 적용하였을 때에도 비슷한 결과를 보였다. Fig.4는 Table.3 의 광개시제 비율을 투입하였을 때 각각의 경화성을 비교한 것인데 amine이 어느 정도 존재하는 상태 하에서 TYPE I 의 광개시제의 비율이 높은 것이 경화성이 우수하였다. Fig.5 는 위의 각각의 혼합을 실제 인쇄소나 수출용 콘테이너에서 발생 할 수 있는 환경 조건들을 적용하여 저장성을 시험한 결과인데 액상인 제품에 경화 또는 gelation이 발생하는 시간을 측정하였다. 결과를 보면 TYPE I 이나 amine의 비율이 많아질수록 경화성은 우수해지지만 gelation 시간이 짧다. 하지만 이들의 비율증가에 따라 TYPE II의 광개시제를 추가시키면 gelation 시간이 길어지게 된다. 즉, 상대적으로 제품의 보존 기간이 길어지게 된다. 이는 일반 형광등이나 자연광에서 나오는 자외선에 의해 광개시제가 활성화 되고 활성화된 에너지를 전이 받은 산소와 amine과의 반응이 빠르게 이루어져 gelation되지만 benzophenone 이 존재하면 amine과의 공존상태(exciplex state)로 인해 산소와 amine과의 반응율이 상대적으로 줄어들게 되어 gelation 시간이 느릴 것으로 예상된다.<sup>7)</sup> 고온조건의 저장성 시험에서도 비슷한 경향이고 열안정성이 비교적 불안정한 V oligomer로 인해 상온보다 저장성이 불량한 것으로 보인다.

Table 3. Ratio of photoinitiator & amine (%)

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
Irgacure 184	4	5	3	4	4	4	4	4
Benzophenone	1	1	1	1	1	0	2	3
T.E.A	2	2	2	3	1	2	2	2

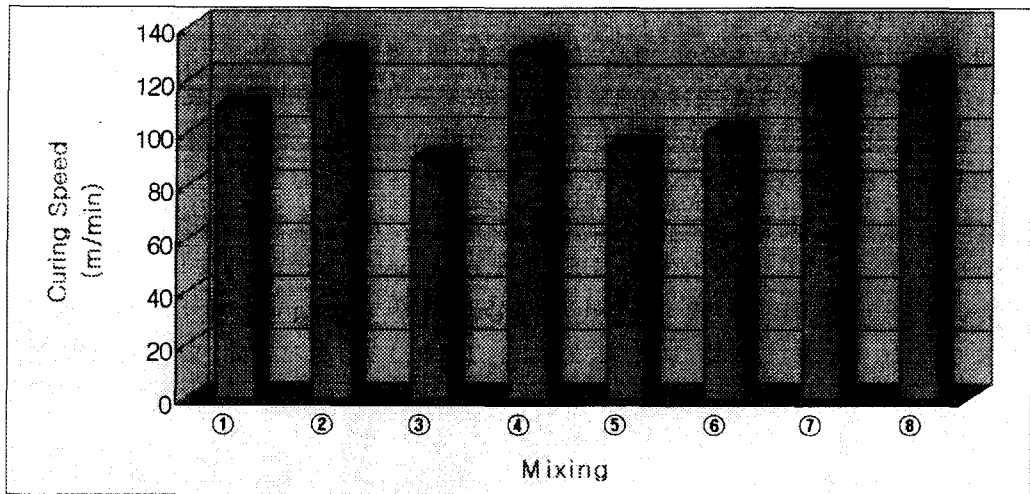


Fig. 4. Curing comparison by photoinitiator & amine mixing.

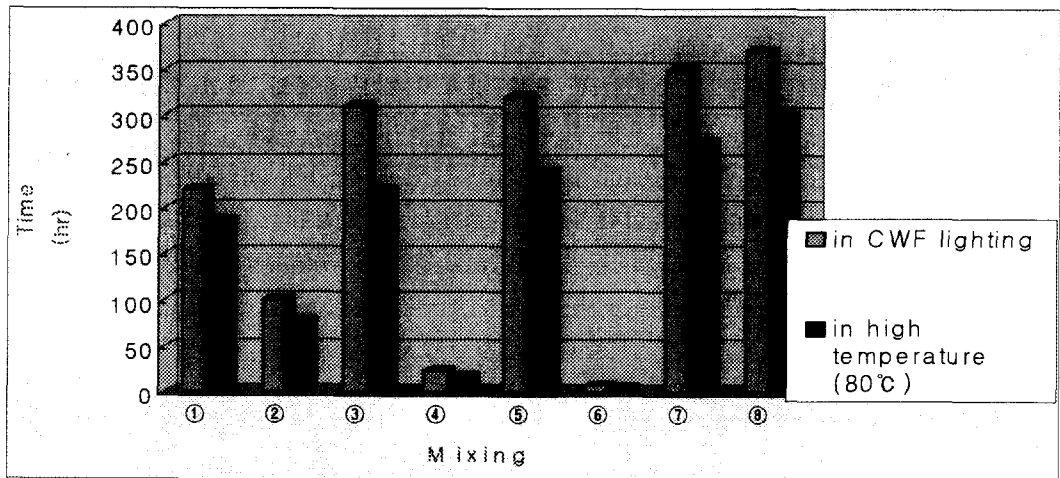


Fig. 5. Pot life comparison by photoinitiator & amine mixing.

#### 4. 결 론

내부 분열의 방법이나 수소 치환의 방법으로 라디칼을 형성하는 광개시제는 amine 이라는 photosynergist 에 의해 그 생성속도를 증가시킬 수 있다.<sup>8), 9), 10), 11)</sup> 또한 amine은 광개시제에 비해 상대적으로 저가(低價)이기 때문에 실제 제품에서는 이를 도입함으로써

재료비 인하의 효과도 얻을 수 있다. 하지만 빠른 반응성으로 인한 제품의 변형을 가져 오기도 하기 때문에 이의 과량 사용이 어려웠었다. 실험결과에서 보듯이 TYPE I 과 amine만의 혼합사용은 상당히 짧은 저장특성을 보이지만 TYPE II 인 수소 치환형 광개시제가 공존하면 amine의 빠른 반응성을 어느 정도 억제하는 하는 것으로 보인다. 또한, 광개시제(TYPE I)나 amine이 이 비율보다 높아지면 경화성은 향상되지만 저장성이 불안정하게 되고 광개시제(TYPE II)가 amine의 비율보다 높아지게 되면 효과가 거의 없게 나타난다. 따라서 경화속도와 저장 안정성을 고려한 대략적인 비율은 광개시제 (TYPE I) : 광개시제(TYPE II) : amine = 2 : 1 : 1 정도 (⑦번 실험분) 가 적당하다. 물론 전체적인 함량은 요구하는 경화속도에 맞추어 조정해야 할 것이고, 적용 분야나 사용 원료에 따른 변화, 기타 황변(yellowing) 이나 냄새(odor) 등의 물성도 추가로 검토해야 할 사항이다.

## 참 고 문 헌

- 1) 島 健太郎, 新UV.EB 硬化技術と應用技術, シーエムシー, pp. 1~11 (1998).
- 2) IMOTO MINORU, UV.EB 硬化技術, 徳合技術センター, pp. 465~481 (1987).
- 3) 홍진후, UV 경화코팅, 조선대학교 출판부, pp. 45~56 (2003).
- 4) ラドテック研究會, UV.EB 硬化材料, シーエムシー, pp. 82~90 (1992).
- 5) Cliff Roffery, Photogeneration of Reactive Species for UV Curing, John Wiley & Sons Ltd., pp. 287~290 (1997).
- 6) S. Peter Pappas, UV curing: Science & Technology Volume II, Technology marketing corporation, pp. 3~20 (1985).
- 7) Cliff Roffery, Photogeneration of Reactive Species for UV Curing, John Wiley & Sons Ltd., pp. 281~284 (1997).
- 8) C. Decker; J.C.T. 59(751) pp. 97~106, Aug. (1987).
- 9) N.S. Allen, M. Edge; JOCCA 73 (11) pp. 441~442, Nov. (1990).
- 10) N.S. Allen, P.J. Robson, G.G. Skelthorne, N.J. White; Europolymer J, 20, (1) pp. 13~18 (1984).
- 11) P.K.T. Oldring, Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coating, Inks & Paints, SITA Technology, pp. 9~26 (1991).