



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0138490
(43) 공개일자 2011년12월28일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) Int. Cl.
C09D 175/04 (2006.01) C09D 163/00 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01) C23C 26/00 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-0058403</p> <p>(22) 출원일자 2010년06월21일
심사청구일자 2010년06월21일</p> | <p>(71) 출원인
유한회사 피피지코리아
부산 남구 용당동 128-7</p> <p>(72) 발명자
강충열
충남 천안시 서북구 쌍용2동 현대홈타운
102-104
노승만
충남 아산시 배방읍 회룡리 357-1 삼정백조아파트
101-917
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
김성우, 백승준</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 자동차 오이엠용 용접성 프리-프라임용 도료 조성물 및 이를 이용한 코팅방법

(57) 요약

본 발명은 바인더 수지, 가교제, 방청성 안료 및 전도성 금속분말, 탄소나노튜브 등으로 이루어진 용접성 프리-프라임(weldable pre-primed)용 도료 조성물 및 이를 이용한 코팅방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 도료 조성물을 사용하여 금속 시트의 가공 전에 코팅하여 용접성, 밀착성, 내식성 및 가공성 등을 극대화시키고, 또한 기존의 자동차 도장 공정에서 비 친환경적인 습식침적공정에 의하여 도장되는 전착공정과 용제가 비산되는 정전 스프레이 도장 공정을 통하여 도장되는 중도 정전도장 시스템을 대체한 롤코팅 공정(Roll Coating Process)을 채택하여 금속 시트를 코팅함으로써, 가공 후의 성형성 및 용접성이 매우 우수하여 복잡한 자동차 도장 공정의 단축에 의한 생산성 향상, 에너지절감 및 작업환경 개선에 큰 효과가 있을 것으로 기대된다.

(72) 발명자

남준현

충남 천안시 동남구 안서동 211 부경파크빌
108-605

문제익

경기동 용인시 기흥구 영덕동 두진아파트 102동
902호

김현중

서울특별시 관악구 중앙동 861-7 코업레지던스
1110호

특허청구의 범위

청구항 1

바인더 수지로 폴리에스터 폴리올 20~30 중량부 및 에폭시 수지 2~5 중량부, 가교제로 멜라민 수지 4~10 중량부, 방청성 안료로 크롬산 스트론튬(strontium chromate) 5~10 중량부, 전도성금속분말로 아연 더스트(Zn dust) 10~20 중량부, 알루미늄파우더 10~20 중량부, 탄소나노튜브 10~20 중량부, 용제 5~15 중량부 및 첨가제 1.0~3.0 중량부로 이루어지는 것을 특징으로 하는 용접성을 갖는 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 폴리에스터 폴리올의 중량평균 분자량(Mw)은 4500~8500 인 것을 특징으로 하는 용접성을 갖는 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 폴리에스터 폴리올은 탄성 중합체(Elastomeric) 폴리에스터 폴리올로서 수산가(OH value)는 20~40 mg KOH/g 인 것을 특징으로 하는 용접성을 갖는 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 에폭시 수지는 글리시딜에테르형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 환상 지방족 에폭시 수지, 글리시딜에스테르계수지, 복소환식 에폭시 수지, 우레탄 변성 에폭시 수지 등이 있는데, 보다 구체적으로 상기 글리시딜에테르형 에폭시 수지로는 비스페놀 A형, 비스페놀 F형, 브롬화비스페놀 A형, 수첨비스페놀A형, 비스페놀 S형, 비스페놀 AF형, 비페닐형, 나프탈렌형, 플루오렌형, 페놀노볼락형, 크레졸노볼락형, DPP노볼락형, 3관능형, 트리스히드록시페닐메탄형, 테트라페닐몰에탄형 등이 있고, 상기 글리시딜아민형 에폭시 수지로는 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄, 트리글리시딜이소시아누레이트, 히단토인형, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로hex산, 아미노페놀형, 아닐린형, 톨루이딘형으로부터 1 종 또는 그 이상을 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 용접성을 갖는 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 멜라민 수지는 헥사메톡시메틸멜라민 수지, 부톡시멜라민 수지, 메틸톨화멜라민 수지와 같은 알킬에테르화 멜라민 수지로부터 1종 또는 그 이상을 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 용접성을 갖는 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 가교제로 블록이소시아네이트를 0.5~3.0 중량부 더 포함하는 것을 특징으로 하는 용접성을 갖는 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 아연 더스트는 2~5 μm 의 평균 입도를 갖는 무정형의 아연 더스트를 사용하는 것을 특징으로 하는 용접성을 갖는 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 알루미늄파우더는 3~6 μm 의 평균 입도를 갖는 구형의 알루미늄파우더를 사용하는 것을 특징으로 하는 용접성을 갖는 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 다중벽 구조의 탄소나노튜브를 사용하는 것을 특징으로 하는 용접성을 갖는 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 용제는 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올, 노르말 부틸알코올의 알코올계 용제와, 톨루엔, 크실렌의 방향족계 용제로부터 1종 또는 그 이상을 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 용접성을 갖는 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물.

청구항 11

금속 강판을 탈지공정 및 인산염 전처리를 실시하는 전처리 공정(S1)과;

상기 (S1) 공정을 거친 금속 강판에 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물 사용하여 롤코터로 건조도막 8~10 μm 의 두께로 코팅하는 도장 공정(S2); 및

상기 (S2) 공정에도 코팅된 금속 강판을 고속 오븐에서 PMT(Peak Metal Temperature) 200~210 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 가열하여 소부시킨 다음 상온에서 공랭을 시켜 도막을 경화시키는 건조 공정(S3);

을 거쳐 금속 강판에 도막이 형성되어지는 것을 특징으로 하는 용접성 프리-프라임용 도료 조성물을 이용한 코팅방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 금속 강판은 합금화용융아연도금강판 또는 아연도금합금화강판인 것을 특징으로 하는 용접성 프리-프라임용 도료 조성물을 이용한 코팅방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 바인더 수지, 가교제, 방청성 안료 및 전도성 금속분말, 탄소나노튜브 등으로 이루어진 용접성 프리-프라임(weldable pre-primed)용 도료 조성물 및 이를 이용한 코팅방법에 관한 것으로, 금속 시트의 가공 전에 도료를 코팅하여 용접성, 밀착성, 내식성 및 가공성 등을 극대화시키고, 기존의 자동차 도장 공정에서 적용되는 전착공정을 대체하여 도장설비 감축 및 생산성을 극대화 할 수 있도록 한 것을 특징으로 하는 용접성 프리-프라임용 도료 조성물 및 이를 이용한 코팅방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 자동차 도장 공정은 합금화용융아연도금강판(GA) 및 용융아연도금강판(GI), 전기아연도금강판(EGI) 과 같은 아연도금강판 또는 아연도금합금화강판 등을 절단 및 가공, 용접과 조립공정을 거친 후 인산염 전처리 등을 거쳐 전착도장, 중도도장, 상도도장 등의 과정을 거치게 된다. 이러한 도장 공정은 자동차 차체 생산공정 중 가장 마지막 공정으로서 강판 표면에 오염되어 있는 각종 오일 또는 먼지 등을 제거하는 탈지공정, 금속 인산염처리로서 차체의 내식성 및 전착도료의 부착성능을 향상시키는 전처리 공정, 페인트를 도장하는 공정으로 크게 구분되는데, 도장공정은 다시 방청성 및 강판과의 접착성을 향상시키기 위한 하도로서 전착도장공정, 방청성 향상 및 평활성, 전착도막과 상도도막과의 접착력을 향상시키기 위한 중도 도장공정, 그리고 광택도, 선영성, 내구성을 발휘하면서 최종 외관을 형성하는 상도 도장 공정으로 이루어진다.

[0003] 그러나 상기와 같은 종래의 도장 공정들은 매우 복잡한 대형공정이 연속적으로 이루어지는 대단위 공정으로서 각 공정을 위한 단계별 대형 도장공장과 다양한 설비 및 인력 등이 반드시 갖추어져야만 하는 전형적인 비 친환경적인 노동집약형 공정으로 완성차 생산 공정에서 가장 느리면서도 효율이 떨어지는 공정으로 지적되고 있다. 특히 기존에 자동차 전착도장 공정에 적용되는 전착도료의 특징은 전기영동과 물의 전기분해를 수반하면서 하전된 고분자를 도전체(car body)에 도착시킴으로써 수분용성 도막을 석출시키는 방법으로 이는 복잡한 차체 구조를 균일한 도막으로 피막을 형성시키면서 내식성 및 밀착성을 부여하는 하기 위한 것이 주 목적이지만, 이러한 전착도장 공정은 완성차 도장 공정에서 기존의 비 친환경적인 습식침적공정에 의하여 도장되고, 또한, 용제가 비산되는 정전 스프레이 도장 공정을 통하여 도장되는 중도 정전도장은 도장 공정이 복잡하고, 작업 환경이 열악한 문제점이 있었다.

[0004] 따라서 이러한 제조 공정상의 문제점을 극복하고, 생산효율을 극대화하기 위한 접근 방법으로 최근에 롤코팅 프로세스(Roll Coating Process)를 접목한 도장 공정 기술이 크게 각광을 받고 있으며, 완성차 분야에도 이러한 기술의 접목을 위한 기술적 개발 및 시도가 선진국을 주축으로 이루어지고 있다. 롤코팅 프로세스(Roll Coating Process)는 도료가 우선적으로 금속 시트(Metal Sheet)에 도장되는 시스템으로 그 도장된 금속 시트(Metal Sheet)는 나중에 필요에 따라서 절단 및 성형, 조립과정을 거쳐 각종 제품으로 완성되게 된다. 가공 전에 미리 도장된 금속 시트(Metal Sheet)이라는 뜻에서 프리 코팅 방식으로 도장된 강판(Pre-coated Metal)이라 통상 부르며, 이러한 용도로 사용되는 도료를 PCM용 도료라 부른다. 이와 같이 금속 시트(Metal Sheet)를 가공 전에 미리 도장해줌으로써 내식성 및 가공성, 기타 물성 등을 동시에 부여하는 도장시스템이 산업 전반에 유용하게 적용되고 있다.

[0005] 이러한 PCM용 도료는 또한 자동차 도장 공정에서 2차 부식방지 공정인 실링(sealing) 및 cavity waxing 공정을 생략 가능하게 하는 프리-실드(pre-sealed)용 도료와 자동차의 전착도장 또는 중도도장 공정까지를 생략 가능하게 하는 프리-프라임(pre-primed)용 도료가 있으며, 이와 관련한 특허 출원된 기술들을 살펴보면, 국내등록특허 제10-0361654호(2002. 11. 22. 공고)로 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드가 부가되고 하이드록시 당량이 100~400인 비스페놀 에이, 비스페놀 에프 및 /또는 비스페놀 에스를 포함하여 총 글리콜 당량비의 20~100%인 글리콜 화합물 및 아로마틱산을 포함하는 이가산 화합물을 1.0:1.1~1.1 당량비로 축합하여 중량 평균 분자량이 10,000~35,000 범위인 피씨엠 도료용 폴리에스테르 수지 조성물과, 국내등록특허 제10-0453383호(2005. 5. 3. 공고)로 폴리에스테르 수지와 멜라민 수지를 주성분으로 하고 여기에 보조경화제로 말로네이트로 차폐된 이소시아네이트 및 경화촉진제로 아민 또는 에폭시 수지로 차폐된 술폰산이 함유되어 있는 피씨엠용 도료에 표면개질제로 폴리실리케이트 유효량을 혼합하여 제조되는 내오염성, 내산성 및 자기 세정 능력이 우수한 비오염 피씨엠 외장재용 폴리에스테르 도료 조성물이 개시되어 있으나, 이는 가공성과 소지 및 상도와의 밀착성을 향상시키거나, 내오염성, 내산성 및 자기 세정 능력이 우수한 것으로 이러한 조성물로 도장된 PCM 강판은 수지 자체의 전

기저향으로 인하여 도장전의 강판에 비해 용접성이 저하되므로 복잡한 전착도장공정을 대신하면서도 선가공 후 도장에 따른 용접성을 부여하지 못하여 프리-프라임(pre-primed)용 도료로 사용은 불가능하였다.

[0006] 또한, 도장 공정을 거친 강판에 용접성을 부여하기 위하여 국내특허공보 특1997-0005447호(1997. 4. 16. 공고)로 아연 또는 아연계합금도금의 표면에 크롬부착량(금속크롬환산) 10~200mg/m²의 크로메이트 피막을 갖고 있고, 이 크로메이트 피막의 상부에 수용성 또는 수분산성의 열경화성 수지를 기재수지로 하여, 이 기재수지 100중량부에 대하여, 착색제로서, 수용성염료를 1~200중량부 배합한 막두께 0.3~3.0μm의 착색피막(단, 흑색피막을 제외함)을 갖고 있는 것을 특징으로 하는 용접가능한 착색강판이 개시되어 있지만, 이는 가전제품, 사무기기, 복사기 등에 적합한 용접가능하고 또한 외관이 우수한 착색강판을 제조하기 위해 착색도료를 사용하여 도막을 형성한 것으로, 자동차용 강판의 전착도장 공정에 적용 시에는 전처리된 강판 및 중도도장과의 밀착성이 저하되어 도막의 부착성이 저하되는 문제점이 발생되었다.

[0007] 따라서 강판의 가공 후의 용접성 및 내식성, 가공성을 극대화하여 기존의 자동차 도장 공정에서 적용되는 전착공정을 대체하여 도장설비 감축 및 생산성의 극대화할 수 있는 용접성을 갖는 프리-프라임(pre-primed)용 도료를 개발이 필요한 실정므로, 본 출원인은 금속분말이 아연 더스트(Zn dust)인 용접성을 갖는 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물을 개발하여 국내 특허 제2009-117196호로 특허 출원한 바 있으나, 이를 더욱 발전시켜 기계적, 물리적, 전기적 및 열적 특성이 아주 우수한 탄소나노튜브를 접목시켜 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물을 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 방안으로 본 발명은 자동차 OEM용 강판을 코팅하기 위한 용접성 프리-프라임용 도료 조성물에 관한 것으로, 기존의 전착도장시스템이 가지고 있는 내식성 및 도장밀착성을 극대화하고, 또한 탄성중합체 수지(Elastomeric Resin)를 적용함으로써 가공후의 성형성 및 용접성을 극대화시킬 수 있는 것을 특징으로 하는 용접성 프리-프라임용 도료 조성물을 제공함을 과제로 한다.

[0009] 그리고 본 발명은 바인더 수지로 폴리에스터 폴리올 및 에폭시 수지를 사용하고, 가교제로 멜라민 수지, 방청성 안료로 크롬산 스트론튬(strontium chromate), 전도성금속분말로 아연 더스트(Zn dust) 및 알루미늄 파우더, 후막에서의 용접성을 향상시키기 위하여 탄소나노튜브(Carbon Nanotubes, CNTs)를 사용하여 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물을 제조하므로써, 저장안정성이 양호하면서도, 기존의 전착도장이 가지고 있는 내식성 및 도장밀착성을 극대화할 수 있는 범위 내로 방청안료 및 전도성금속분말, 탄소나노튜브(Carbon Nanotubes, CNTs)를 사용하여 가공 후의 성형성 및 용접성이 매우 우수한 것을 특징으로 하는 용접성 프리-프라임용 도료 조성물을 제공함을 다른 과제로 한다.

[0010] 또한 본 발명은 기존의 비 친환경적인 습식침적공정에 의하여 도장되는 전착공정과 용제가 비산되는 정전 스프레이 도장 공정을 통하여 도장되는 중도 정전도장 시스템을 한꺼번에 대체하기 위하여, 상기에서 설명한 바와 같은 본 발명에 따른 용접성 프리-프라임용 도료 조성물을 롤코팅 공정(Roll Coating Process)을 채택하여 금속시트를 코팅함으로써, 가공 후의 성형성 및 용접성이 매우 우수하여 복잡한 자동차 도장 공정의 단축에 의한 생산성 향상, 에너지절감 및 작업환경 개선에 큰 효과가 있는 용접성 프리-프라임용 도료 조성물을 이용한 코팅방법을 제공함을 또 다른 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기의 과제를 달성하기 위한 본 발명은 바인더 수지로 폴리에스터 폴리올 20~30 중량부 및 에폭시 수지 2~5 중

량부, 가교제로 멜라민 수지 4~10 중량부, 방청성 안료로 크롬산 스트론튬(strontium chromate) 5~10 중량부, 전도성 금속분말로 아연 더스트(Zn dust) 10~20 중량부, 알루미늄 파우더 10~20 중량부, 탄소나노튜브 10~20 중량부, 용제 5~15 중량부 및 첨가제 1.0~3.0 중량부로 이루어지는 것을 특징으로 하는 용접성을 갖는 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물을 과제 해결 수단으로 한다.

- [0012] 그리고 상기 폴리에스터 폴리올의 중량평균 분자량(Mw)은 4500~8500 인 것이고,
- [0013] 상기 폴리에스터 폴리올은 탄성 중합체(Elastomeric) 폴리에스터 폴리올로서 수산가(OH value)는 20~40 mg KOH/g 인 것이고,
- [0014] 상기 에폭시 수지는 글리시딜에테르형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 환상 지방족 에폭시 수지, 글리시딜에스테르계수지, 복소환식 에폭시 수지, 우레탄 변성 에폭시 수지 등이 있는데, 보다 구체적으로 상기 글리시딜에테르형 에폭시 수지로는 비스페놀 A형, 비스페놀 F형, 브롬화비스페놀 A형, 수첨비스페놀A형, 비스페놀 S형, 비스페놀 AF형, 비페닐형, 나프탈렌형, 플루오렌형, 페놀노볼락형, 크레졸노볼락형, DPP노볼락형, 3관능형, 트리스히드록시페닐메탄형, 테트라페닐몰에탄형 등이 있고, 상기 글리시딜아민형 에폭시 수지로는 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄, 트리글리시딜이소시아누레이트, 히단토인형, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, 아미노페놀형, 아닐린형, 틀루이딘형으로부터 1 종 또는 그 이상을 선택하여 사용하고,
- [0015] 상기 멜라민 수지는 핵사메톡시메틸멜라민 수지, 부톡시멜라민 수지, 메틸올화멜라민 수지와 같은 알킬에테르화 멜라민 수지로부터 1종 또는 그 이상을 선택하여 사용하며,
- [0016] 상기 가교제로 블록이소시아네이트를 0.5~2.0 중량부 더 포함하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0017] 상기 과제 해결 수단에 의한 본 발명은 바인더 수지, 가교제, 방청성 안료 및 전도성 금속분말로 아연 더스트(Zn dust), 알루미늄 파우더, 탄소나노튜브 등으로 이루어진 용접성 프리-프라임(weldable pre-primed)용 도료 조성물을 사용하여 금속 시트의 가공 전에 코팅하여 용접성, 밀착성, 내식성 및 가공성 등을 극대화시키고, 또한 기존의 자동차 도장 공정에서 비 친환경적인 습식침적공정에 의하여 도장되는 전착공정과 용제가 비산되는 정전 스프레이 도장 공정을 통하여 도장되는 중도 정전도장 시스템을 대체한 롤코팅 공정(Roll Coating Process)을 채택하여 금속 시트를 코팅함으로써, 가공 후의 성형성 및 용접성이 매우 우수하여 복잡한 자동차 도장 공정의 단축에 의한 생산성 향상, 에너지절감 및 작업환경 개선에 큰 효과가 있을 것으로 기대된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 상기의 효과를 달성하기 본 발명은 용접성 프리-프라임용 도료 조성물 및 이를 이용한 코팅방법에 관한 것으로, 이하 본 발명에 따른 바람직한 실시 예를 중심으로 상세히 설명한다. 하기의 설명에서는 본 발명을 이해하는데 필요한 부분만이 설명되며 그 이외 부분의 설명은 본 발명의 요지를 흐트리지 않도록 생략될 것이라는 것을 유의하여야 한다.
- [0019] 본 발명은 바인더 수지로 폴리에스터 폴리올 20~30 중량부 및 에폭시 수지 2~5 중량부, 가교제로 멜라민수지 4~10 중량부, 방청성 안료로 크롬산 스트론튬(strontium chromate) 5~10 중량부, 아연 더스트(Zn dust) 10~20 중량부, 알루미늄 파우더 10~20 중량부, 탄소나노튜브 10~20 중량부, 용제 5~15 중량부 및 첨가제 1.0~3.0 중량부로 이루어지는 것을 특징으로 하는 용접성 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물에 관한 것이다.
- [0020] 일반적으로 자동차의 전착 도장에 사용되는 전착도료는 소재와의 도장 밀착성을 증대시키고 또한 방청성을 주목적으로 하며, 전착위에 도장되는 중상도의 외관보강을 위하여 침적방식에 의하여 도장되는 것이고, 방청성 향상 및 평활성, 전착 도막과 상도 도막과의 접착력을 향상시키기 위한 중도 도장, 그리고 광택도, 선형성, 내구성을 발휘하면서 최종 외관을 형성하는 상도 도장 공정으로 이루어지는데, 자동차 전착 도장 또는 중도 도장 공정까

지 생략 가능하게 하는 용도로 사용되는 도료를 프리-프라임(pre-primed)용 도료라 한다.

- [0021] 그리고 본 발명의 자동차 OEM용 프리-프라임(pre-primed)용 도료는 자동차용 강관의 소재를 선도장 후가공의 공정을 가능하게 하는 것으로, 가공하기 전에 미리 강관 상태에서 롤코팅(Roll Coating)을 통하여 고속도장한 후 도장된 강관을 절단 및 조립, 용접하여 제품을 생산하는 방식이다.
- [0022] 본 발명에서 상기 바인더 수지인 폴리에스터 폴리올은 롤 코팅에 의하여 도장되는 방식인 프리-프라임(Pre-primed) 도료가 전착도료가 갖는 모든 물성을 확보하기 위해 사용되고, 동시에 성형성을 갖게 하기 위해서는 선형구조를 갖는 탄성중합체(Elastomeric) 폴리에스터 폴리올을 사용하는 것이 바람직하며, 20~30 중량부를 사용한다. 폴리에스터 폴리올의 사용량이 20 중량부 미만일 경우에는 방청성과 강관과의 접착성 향상이 우수하지 못하게 되고, 또한 전도성금속안료분에 의한 강관 표면의 외관 저하를 가져온다. 폴리에스터 폴리올의 사용량이 30 중량부 초과할 경우에는 도막의 외관이 다소 향상되나, 도장강관의 용접성의 저하 및 내한칩핑성이 현저히 떨어지는 문제점이 발생한다..
- [0023] 그리고 본 발명의 프리-프라임(Pre-primed) 도료가 고내식성 및 성형성의 특징을 갖게 하기 위해서 Tg를 최대한 낮추는 대신 작업성, 도막강도 및 내후성을 고려하여 상기 폴리에스터 폴리올의 중량평균 분자량(Mw)은 4500~8500인 것이 바람직하다. 중량평균 분자량(Mw)이 4500 미만일 경우에는 낮은 Tg에 의한 도막 물성이 저하되며, 가교제인 멜라민 수지와 반응이 밀접하지 못하여 도막의 유연성이 떨어지며, 또한 금속 안료의 도료내 급속한 침강이 될 우려가 있고, 중량평균 분자량(Mw)이 8500을 초과할 경우에는 도료의 점도가 상승하여 롤코팅 도장시에 도막외관이 저하되는 문제점이 발생한다.
- [0024] 이러한 상기 탄성 중합체(Elastomeric) 폴리에스터 폴리올은 건조 도막의 유연성 및 내열성, 반응성을 좋게 하기 위하여 메인 글리콜(Main Glycol)과, 수산기 단량체(Hydroxyl Monomer) 등을 적용하고, 적절한 멜라민(Melamine) 가교도를 얻기 위해 수산가(OH value)는 20~40 mgKOH/g 인 것이 바람직하다. 수산가가 20 mgKOH/g 미만인 경우에는 도막의 가교성이 저하될 수 있고, 수산가가 40 mgKOH/g 초과하는 경우에는 작업시 팝핑(popping)이 발생하고, 내후성이 저하될 우려가 있다. 그리고 바람직하기로는 수산가가 30 mgKOH/g 인 것이 좋다.
- [0025] 그리고 상기 에폭시 수지는 상도 도장 후의 내한칩핑성 등의 물성을 보강하기 위하여 사용되며, 2~5 중량부를 사용한다. 에폭시 수지의 사용량이 2 중량부 미만일 경우에는 도장 후의 물성 보강의 효과가 미미하게 되고, 에폭시 수지의 사용량이 5 중량부 초과할 경우에는 내한칩핑성은 향상되나 도막표면이 단단하게 되어 성형가공성이 저하되는 문제점이 발생한다.
- [0026] 본 발명에서 사용 가능한 상기 에폭시 수지는 글리시딜에테르형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 환상 지방족 에폭시 수지, 글리시딜에스테르계수지, 복소환식 에폭시 수지, 우레탄 변성 에폭시 수지 등이 있는데, 보다 구체적으로 상기 글리시딜에테르형 에폭시 수지로는 비스페놀 A형, 비스페놀 F형, 브롬화비스페놀 A형, 수첨비스페놀A형, 비스페놀S형, 비스페놀 AF형, 비페닐형, 나프탈렌형, 플루오렌형, 페놀노볼락형, 크레졸노볼락형, DPP노볼락형, 3관능형, 트리스히드록시페닐메탄형, 테트라페닐콜에탄형 등이 있고, 상기 글리시딜아민형 에폭시 수지로는 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄, 트리글리시딜이소시아누레이트, 히단토인형, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로hex산, 아미노페놀형, 아닐린형, 툴루이딘형 등으로부터 1 종 또는 그 이상을 선택하여 사용할 수 있으며, 특별히 한정하지 않으나, 바람직하기로는 비스페놀 A형 에폭시 수지를 사용하는 것이 가장 좋다.
- [0027] 상기 멜라민 수지는 알코올과 포름알데히드의 중합에 의해서 얻어지는 물질로서, 도막 내외부에서 바인더 수지와 가교가 잘 일어나도록 하는 가교제로서, 도막 건조시 일부 경화(semi-thermosetting)하여 기존의 열가소성

보다 단단한 내구성을 갖는 도막을 형성하며, 4~10 중량부를 사용한다. 멜라민 수지의 사용량이 4 중량부 미만일 경우에는 도료의 물성 보완 효과가 미미하고, 멜라민 수지의 사용량이 10 중량부 초과할 경우에는 열 경화성의 성질이 높아져 형성되는 도막의 유연성이 취약해지므로써, 도막의 충격성 약화와 깨짐 현상이 발생할 우려가 있다.

[0028] 본 발명에서 사용 가능한 상기 멜라민 수지는 특별히 한정하지 않으나, 헥사메톡시메틸멜라민 수지, 부톡시멜라민 수지, 메틸롤화멜라민 수지 등과 같은 알킬에테르화 멜라민 수지로부터 1종 또는 그 이상을 선택하여 사용할 수 있다.

[0029] 또한, 프리-프라임(Pre-primed)도료로 도장 후 성형성 및 프라이머 표면(Primer surfacer)의 도장 밀착성을 위하여 가교제인 멜라민 수지외에 블록이소시아네이트(blockisocyanate)를 0.5~2.0 중량부 더 포함할 수 있다.

[0030] 상기 크롬산 스트론튬(strontium chromate)은 강관의 가공 후의 방청성 및 내식성과, 도막의 은폐력을 향상시키고, 상도도료 적용 후의 내식성을 최대한 극대화하기 위하여 사용되는 담황색 내지 황색의 색을 갖는 방청성 안료로서, 5~10 중량부를 사용한다. 크롬산 스트론튬의 사용량이 5 중량부 미만일 경우에는 내식성이 다소 저하되며, 크롬산 스트론튬의 사용량이 10 중량부 초과할 경우에는 도료의 비중이 높아져 도료의 저장안정성이 취약해지며, 또한 금속안료 아연 더스트(Zn dust) 및 알루미늄 파우더의 사용량에 한계를 가져오므로 용접성에도 악영향을 미칠 수 있다. .

[0031] 상기 아연 더스트(Zn Dust)는 용접성 및 내식성 향상을 위하여 사용하는 전도성금속분말로서, 도막면에 골고루 도포된 아연 더스트는 소재가 갖는 이온화 경향보다 빠르므로 방청성에 큰 효과가 있는 것으로, 10~20 중량부를 사용한다. 아연 더스트의 사용량이 10 중량부 미만일 경우에는 용접성 및 내식성이 효과가 없게 되고, 아연 더스트의 사용량이 20 중량부 초과할 경우에는 용접성과 내식성이 향상되는 반면, 도료의 저장 안정성이 불안정하여 침강이 급격히 일어나며, 도막의 외관에도 영향을 미친다.

[0032] 그리고 상기 아연 더스트는 가공 후 용접성의 극대화를 위해서 철보다 이온화 경향이 빠른 3~5 μ m의 평균 입도를 갖는 무정형의 아연 더스트를 사용하는 것이 바람직하다. 아연 더스트의 평균 입도가 3 μ m 미만일 경우에는 도막 외관을 향상시키는 반면, 각 입자들의 접촉면이 적어지게 되어 표면의 전기저도도가 저하되어 용접이 다소 불안하게 된다, 아연 더스트의 평균 입도가 5 μ m 초과할 경우에는 내식성 및 용접성의 극대화를 가져올 수 있는 반면 도막 외관의 현저한 저하를 가져오므로 중상도 도료 적용에 어려움이 있는데, 이는 본 발명의 프리-프라임 도료를 사용한 도장은 건조도막의 두께가 8~10 μ m인 것이 바람직하므로, 아연 더스트(Zn dust)의 입도가 5 μ m 초과할 경우에는 건조도막의 외관이 현저히 저하되고, 또한 프리-프라임(Pr-primed) 도장 후에 중상도를 도장할 경우 프리-프라임(Pre-primed) 도장의 외관불량이 상도에도 그대로 나타나게 된다.

[0033] 상기 알루미늄 파우더는 아연 더스트와 같이 본 발명의 용접성 및 내식성을 극대화하는 전도성금속분말로써 아연더스트 보다 전기 전도도가 좋고, 또한 금속의 비중이 낮으며, 아연더스트의 부식을 일차적으로 방지해주는 역할을 하는 것으로써 10~20 중량부를 사용한다. 알루미늄 파우더의 사용량이 10 중량부 미만일 경우에는 용접성이 저하되며, 알루미늄 파우더의 사용량이 20 중량부 초과할 경우에는 용접성은 향상되나 도료의 금속안료의 고형분이 상승하게 되어 도료의 점도가 상승되어 분산성이 급격히 저하되며, 또한 분산성의 저하로 인하여 도장시 도료외관에 막대한 저하를 가져오는 결과를 초래하게 된다.

[0034] 상기 알루미늄 파우더는 3~6 μ m의 평균 입도를 갖는 구형의 알루미늄 파우더를 본 발명에 사용하는게 바람직하다. 평균 입도가 3 μ m 이하의 알루미늄 파우더를 사용할 경우, 도막의 외관 및 도료의 분산성이 향상되나 금속안료분의 접촉 면적이 적어 용접성의 저하를 초래하게 된다. 알루미늄 파우더의 평균입도가 6 μ m이상인 것을 사용할 경우 용접성이 향상되나, 분산성 및 도료의 외관이 취약하게 된다.

- [0035] 상기 탄소나노튜브(Carbon Nanotubes, CNTs)는 탄소동소체의 일종으로 탄소 원자들이 육각형 벌집 형태로 결합되어 튜브형태를 이루고 있으며, 그 직경이 나노미터 수준의 물질로써 기계적, 물리적, 전기적 및 열적 특성이 아주 우수하여 전기전자, 정보통신, 에너지, 바이오, 우주항공, 자동차 등 폭넓은 분야에서 응용가능성이 제시되고 있다. 탄소나노튜브(Carbon Nanotubes, CNTs)는 그라파이트 면으로 이루어진 벽(Wall)의 개수에 따라 단일벽(Single-walled Carbon Nanotube, SWCNT), 다중벽(Multiwalled Carbon Nanotube, MWCNT)으로 구분할 수 있다.
- [0036] 본 발명에 사용된 탄소나노튜브(Carbon Nanotubes, CNTs)는 다중벽 구조의 탄소나노튜브로서, 직경-길이 비 (Aspect Ratio)가 $10^3 \sim 10^4$ 이며 전기전도도는 6000S/cm인 Ethyl Cellosolve 분산되어진 페이스트(고형분 3%)를 사용하였으며, 도료에 후첨하는 방식으로 사용하였다. 탄소나노튜브가 중량부 10 미만일 경우에는 후막 8 μ m 이상에서 용접의 효과가 없으며, 중량부 20 이상일 경우에는 도료의 점도가 저하되는 문제 외에는 사용량에 제한은 없으나, 다른 재료의 사용에 제한이 따르므로 중량부 20 이하로 한다.
- [0037] 상기 용제는 바인더 수지와와의 상용성을 위해 사용되는 알코올계 용제, 도장시 소지표면의 기름성분 탈지효과를 통한 균일한 도막형성을 위한 방향족계 용제 등을 사용할 수 있으며, 5~15 중량부를 사용한다. 용제의 사용량이 5 중량부 미만일 경우에는 건조속도저하 및 소지탈지효과저하로 인한 도장성이 취약해질 수 있으며, 용제의 사용량이 15 중량부 초과할 경우에는 바인더 수지에 대한 상용성 저하로 도장성이 저하될 우려가 있다.
- [0038] 상기 알코올계 용제로는 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올, 노르말 부틸알코올 등과, 상기 방향족계 용제로는 톨루엔, 크실렌 등으로부터 1종 또는 그 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 바람직하기로는 오픈 안에 서 고속으로 건조시 발생할 수 있는 편홀의 발생을 억제하기 위하여 방향족계 용제를 사용하는 것이 좋다.
- [0039] 상기 첨가제는 본 발명의 프리-프라임(pre-primed) 도료가 벨(Bell) 자동기 도장 및 스프레이(Spray) 도장 방식이 아닌 롤코팅(Roll coating)에 의한 도장 방식으로 적용되는 것으로, 도장 후 세팅시간 없이 고온의 오픈에 고속 도장되므로 도장시에 발생할 수 있는 롤(Roll) 줄무늬, Flushing Starvation, Shuter Mark, 기포 등의 도막의 레벨링을 좋게 하기 위하여 소량이 투입되며, 1.0~3.0 중량부를 더 포함할 수 있다.
- [0040] 본 발명에서 사용 가능한 상기 첨가제는 특별히 한정하지 않으며, 필요에 따라 해리온도 50~70℃를 갖는 가교촉진제(catalyst), 분산안정성을 좋게 하여 아연 더스트(Zn dust) 및 알루미늄 과우더를 도막면에 골고루 퍼지게 하여 용접성을 극대화 하는 동시에 도료의 저장성을 안정화하는 분산제, 침강방지제, 산화 방지제, 자외선 방지제, 소포제 등으로부터 1종 또는 그 이상을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0041] 이하, 본 발명의 용접성을 갖는 프리-프라임용 도료 조성물을 사용하여 도장하는 방법에 대하여 설명하면, 다음과 같다.
- [0042] 금속 강판을 탈지공정 및 인산염 전처리를 실시하는 전처리 공정(S1)과;
- [0043] 상기 (S1) 공정을 거친 금속 강판에 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물사용하여 롤코터로 건조도막 8~10 μ m의 두께로 코팅하는 도장 공정(S2); 및
- [0044] 상기 (S2) 공정에도 코팅된 금속 강판을 고속 오픈에서 PMT(Peak Metal Temperature) 200~210℃의 온도로 가열하여 소부시킨 다음 상온에서 공랭을 시켜 도막을 경화시키는 건조 공정(S3);

- [0045] 을 거쳐 금속 강판에 도막이 형성되어진다.
- [0046] 본 발명에서 사용하는 금속 강판은 GA 및 GI, EGI 강판과 같은 합금화용융아연도금강판 또는 아연도금합금화강판인 것이 바람직하다.
- [0047] 그리고 본 발명에서 사용하는 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물은 상기에서 이미 상세히 설명한 바 있으므로 여기서는 그 설명을 생략하기로 한다.
- [0048] 또한 상기 프리-프라임 도막의 상부로는 통상적으로 적용되는 정전 스프레이도장에 의한 중도도장공정과, 솔리드계 도료와 운모나 알루미늄 등의 금속분을 함유하고 있는 메탈릭계(metallic type) 도료를 적용하여 도막을 형성하는 것으로 상기 중도도장 및 상도도장 공정은 특별히 한정하여 적용되지 않으며, 필요에 따라 다양한 방법으로 적용 가능할 것이며, 특히 상기 중도도장 및 상도도장 공정에 사용되는 도료 및 공정과정은 본 발명의 특징이 되지 않는다.
- [0049] 따라서 이와 같은 본 발명의 용접성을 갖는 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물은 저장안정성이 양호하면서도, 기존의 전착도장이 가지고 있는 내식성 및 도장 밀착성을 충분히 발현함과 동시에 도장공정을 거친 다음 가공 후의 성형성 및 용접성이 매우 우수하여 기존의 비 친환경적인 습식침적공정에 의하여 도장되는 전착공정과 용제가 비산되는 정전 스프레이 도장 공정을 통하여 도장되는 중도 정전도장 공정을 대체하여 적용할 수 있으므로, 현 자동차라인에서 적용시 생산성향상 및 에너지절감, 작업환경 개선에 큰 효과가 있는 것이다.
- [0050] 이하, 본 발명의 실시 예를 들면서 상세히 설명하는 바 본 발명이 다음의 실시예에 의해서만 반드시 한정되는 것은 아니다.
- [0051] 1. 전도성금속분말의 선택
- [0052] (실시예 1)
- [0053] 바인더 수지로 폴리에스터 폴리올 25 중량부 및 에폭시 수지 4 중량부, 가교제로 멜라민 수지 6 중량부 및 블록이소시아네이트 1.0 중량부, 방청성 안료로 크롬산 스트론튬(strontium chromate) 10 중량부, 전도성금속분말로 평균 입도가 3~5 μ m인 아연 더스트(Zn dust) 15 중량부, 평균입도가 3~6 μ m인 알루미늄 파우더 15 중량부, 용제 20 중량부 및 첨가제로 분산제(BYK-110) 1.0 중량부, 촉매제 1.0 중량부, 침강방지제 1.0 중량부로 이루어지는 것을 특징으로 하는 용접성을 갖는 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물을 제조하였다.
- [0054] (비교예 1)
- [0055] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 도료 조성물을 제조하되, 전도성금속분말로 평균 입도가 2 μ m인 구형의 알루미늄분말을 30 중량부 사용하였다.
- [0056] (비교예 2)
- [0057] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 도료 조성물을 제조하되, 전도성금속분말로 평균 입도가 8 μ m인 구형의 알루미늄분말을 20 중량부 사용하였다.
- [0058] (비교예 3)

[0059] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 도료 조성물을 제조하되, 전도성금속분말로 평균 입도가 1~2 μ m인 구형의 실버 분말을 25 중량부 사용하였다.

[0060] (비교예 4)

[0061] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 도료 조성물을 제조하되, 전도성금속분말로 평균 입도가 4 μ m인 판형의 실버분말을 40 중량부 사용하였다.

[0062] 2. 전처리 및 전도성금속분말의 종류에 따른 용접성 및 내식성 평가

[0063] 용접성을 평가하는 방법은 여러 가지가 있으나, 본 발명에서는 용접 과정에서의 용접봉 팁(Tip)의 손상 정도와 용접이 이루어진 강판 부분을 이미지 분석하여 용접성능을 평가하였다. 인산염 전처리한 도장되지 않은 합금화 용융 아연 도금강판(GA) 자체를 용접한 후의 용접봉 팁(Tip) 표면과 용접된 강판 부분의 이미지를 촬영하여 분석하였다. 용접봉 팁(Tip)의 표면 이미지를 분석하기 위하여 영상 현미경(Video Microscope) (PW ICS-305B, Pluswin(주), Korea)를 이용하여 이미지를 촬영하였으며 이미지 분석 소프트웨어 (PW IT Plus 4.0, Pluswin(주), Korea)를 활용하여 용접부위의 크기를 측정하였고, 계산하여 그 결과를 [표 1]에 나타내었다.

표 1

[0064]

Samples	R ₁	R ₁₅₀₀	R _{ini}	R _{tot}	계산값	보정상수	Welding Number
GA(Bare)	3.311	5.11	3.154	6.854	3085	1.1	3500

[0065] 그리고, 전처리 하지 않은 합금화 용융 아연 도금강판(GA)과, 크로메이트 전처리한 합금화 용융 아연 도금강판(GA)과, 인산염 전처리한 합금화 용융 아연 도금강판(GA)과, 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 4에 의해 제조된 도료 조성물을 사용하여 합금화 용융 아연 도금강판(GA)에 프리-프라이밍 도장 공정을 거친 후의 각각의 용접성을 상기와 같은 방법으로 GA 시편에 용접을 하고 난 후 용접봉 팁(Tip)의 변화 정도와 강판의 용접부의 이미지 분석을 실시한 후, 용접부의 이미지 분석을 통하여 연속타점수를 [표 1]과 같이 계산하여 용접성 및 내식성을 평가하였으며, 그 결과를 아래 [표 2]에 나타내었다.

[0066] 단, 여기서 동일한 조건의 평가를 위해서 실시예 1 및 비교예 1 내지 4의 각각의 시편 제작시 건조도막을 4~5 μ m으로 일정하게 제작하였다.

표 2

[0067]

구 분	전처리 없음	크로메이트 전처리	인산염 전처리	실시예 1	비교예			
					1	2	3	4
용접성	◎	◎	◎	◎	○	□	△	◎
내식성	×	×	◎	◎	◎	○	△	×

[0068] 1) 용접성 : 실시예 1과, 비교예 1 내지 4의 배합기준에 따라 도료를 제조하고, 그 도료를 이용하여 강종(GA, 두께 0.8T) 및 건조도막 두께에 따라 바코터를 이용하여 전면 및 후면을 도장한 후, 자동 배출오븐(태성엔지니어링)을 이용하여 PMT 200~210℃의 조건에서 시험시편(30×30cm)을 작성하였다. 이를 DC가압식 서브모터 타입 점 용접기를 이용하여 용접전류 8kA 조건에서 가압력 20kgf, 통전시간 100msec의 조건으로 각 시편을 용접한 후, 용접의 연속타점을 평가하였다. 사용된 용접봉은 동형타입의 크롬/동 합금이 사용되었다. 평가시 용접용 시편은 같은 크기의 두장을 겹쳐서 각각의 시편에 대해서 용접을 2000타까지 시행하였다. 그리고 각각의 전처리 하지 않은 GA, 크로메이트 전처리한 GA, 인산염 전처리한 도장이 되지 않은 GA를 각 두 장씩 겹친 후 2000타까지

지 용접하였다.

* 연속타점수를 계산하는 식 :

$$\text{Welding Number} = \frac{R_{\text{tot}} - R_{\text{ini}}}{R_{1500} - R_1} \times 100$$

- R_{tot} = 용접봉의 전체 반지름, R_{ini} = 용접봉 Tip의 초기 반지름

- R_1 = 1타 후 용접부 반지름, R_{1500} = 2000타 후 용접부 반지름

* 용접성의 평가기준 :

- ◎ : 연속타점수 : 2000 이상

- ○ : 연속타점수 : 1500 이상~1800 미만

- □ : 연속타점수 : 1200 이상~1500 미만

- △ : 연속타점수 : 1000 이상~1200 미만

- × : 연속타점수 : 1000 미만

2) 내식성 : 건조된 시편(10×20cm)에 X-cut을 한 후, 내염수분무 시험기(SST:Salt Spray tester)를 이용하여 방치하였다. 시편 표면에 블리딩이나 적청, 혹은 백청의 발생 정도에 따라 평가하였다.

- ◎ : 1500 시간 이상에서 적청, 백청, 혹은 블리딩 발생

- ○ : 1000~1500 시간에서 적청, 백청, 혹은 블리딩 발생

- △ : 800~1000 시간에서 적청, 백청, 혹은 블리딩 발생

- × : 800시간 이내에서 적청, 백청, 혹은 블리딩 발생

상기 [표 2]의 결과에서 보듯이 실시예 1과 같이 아연 더스트(Zn dust)를 적용했을 경우에 용접성이나 내식성이 가장 우수한 것을 알 수 있다. 실버분말을 적용했을 경우는 용접성은 뛰어나지만, 내식성에 많이 취약함을 보였으며, 전처리여부에 따라 용접성은 차이가 없으나, 내식성에서 차이가 많이 나는 것을 볼 수 있다. 그리고 강판의 표면에 인산염 전처리를 하는 경우가 내식성에서 가장 유리하였다.

2 . 용접성을 갖는 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물 제조

(실시예 2)

바인더 수지로 폴리에스터 폴리올 24 중량부 및 에폭시 수지 4 중량부, 가교제로 멜라민 수지 6 중량부 및 블록 이소시아네이트 1.0 중량부, 방청성 안료로 크롬산 스트론튬(strontium chromate) 8 중량부, 전도성금속분말로 아연 더스트(Zn dust) 12 중량부, 알루미늄 파우더 20 중량부, 탄소나노튜브 12 중량부, 용제 10 중량부 및 첨가제로 분산제(BYK-110) 1.0 중량부, 촉매제 1.0 중량부, 침강방지제 1.0 중량부를 사용하여 용접성 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물을 제조하였다.

[0088] (실시예 3)

[0089] 바인더 수지로 폴리에스터 폴리올 30 중량부 및 에폭시 수지 2 중량부, 가교제로 멜라민 수지 4 중량부 및 블록이소시아네이트 1 중량부, 방청성 안료로 크롬산 스트론튬(strontium chromate) 5 중량부, 전도성금속분말로 아연 더스트(Zn dust) 15 중량부, 알루미늄파우더 15 중량부, 탄소나노튜브 18 중량부, 용제 10 중량부 및 첨가제로 분산제(BYK-110) 1.0 중량부, 촉매제 1.0 중량부, 침강방지제 1.0 중량부를 사용하여 용접성 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물을 제조하였다.

[0090] (비교예 5)

[0091] 바인더 수지로 폴리에스터 폴리올 28 중량부 및 에폭시 수지 2 중량부, 가교제로 멜라민 수지 3 중량부 및 블록이소시아네이트 1 중량부, 방청성 안료로 크롬산 스트론튬(strontium chromate) 22 중량부, 전도성금속분말로 아연 더스트(Zn dust) 10 중량부, 알루미늄파우더 18 중량부, 탄소나노튜브 3 중량부, 용제 10 중량부 및 첨가제로 분산제(BYK-110) 1.0 중량부, 촉매제 1.0 중량부, 침강방지제 1.0 중량부를 사용하여 용접성 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물을 제조하였다.

[0092] (비교예 6)

[0093] 바인더 수지로 폴리에스터 폴리올 33 중량부, 가교제로 멜라민 수지 3 중량부 및 블록이소시아네이트 1 중량부, 방청성 안료로 크롬산 스트론튬(strontium chromate) 15 중량부, 전도성금속분말로 아연 더스트(Zn dust) 5 중량부, 알루미늄파우더 12 중량부, 탄소나노튜브 22 중량부, 용제 6 중량부 및 첨가제로 분산제(BYK-110) 1.0 중량부, 촉매제 1.0 중량부, 침강방지제 1.0 중량부를 사용하여 용접성 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물을 제조하였다.

[0094] (비교예 7)

[0095] 바인더 수지로 폴리에스터 폴리올 26 중량부, 가교제로 멜라민 수지 3 중량부 및 블록이소시아네이트 1 중량부, 방청성 안료로 크롬산 스트론튬(strontium chromate) 5 중량부, 금속분말로 아연 더스트(Zn dust) 22 중량부, 알루미늄파우더 25 중량부, 탄소나노튜브 7 중량부, 용제 8 중량부 및 첨가제로 분산제(BYK-110) 1.0 중량부, 촉매제 1.0 중량부, 침강방지제 1.0 중량부를 사용하여 용접성 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물을 제조하였다.

[0096] (비교예 8)

[0097] 바인더 수지로 폴리에스터 폴리올 22 중량부, 가교제로 멜라민 수지 3 중량부 및 블록이소시아네이트 1 중량부, 방청성 안료로 크롬산 스트론튬(strontium chromate) 3 중량부, 금속분말로 아연 더스트(Zn dust) 28 중량부, 알루미늄파우더 25 중량부, 탄소나노튜브 10 중량부, 용제 8 중량부 및 첨가제로 분산제(BYK-110) 1.0 중량부, 촉매제 1.0 중량부, 침강방지제 1.0 중량부를 사용하여 용접성 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물을 제조하였다.

표 3

[0098]

구 분		실시예 2	실시예 3	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
수지	폴리에스터	24	30	28	33	26	22
	멜라민 수지	6	4	3	3	3	3
	에폭시 수지	4	2	2	-	-	-
	블록이소시아 네이트	1	1	1	1	1	1

방청성 안료	크롬산 스트론튬	8	5	22	15	5	3
금속분말	아연 더스트	12	15	10	5	22	28
	알루미늄과우더	20	15	18	12	25	25
페이스트	탄소나노튜브	12	18	3	22	7	10
첨가제	분산제(BYK-110)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	촉매제	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	침강방지제	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
용제	Xylene	3	2	2	1	2	2
	PMA	5	4	4	2	2	2
	Solvesso 150	5	4	4	3	4	4

[0099] 3. 용접성을 갖는 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물의 물성평가

[0100] 상기 실시예 2, 3 및 비교예 5 내지 8로 제조한 도료 조성물의 저장안정성, 점도, 비중 등 wet물성 및 용접성, 내식성, 기타 도막물성을 평가하여 그 결과를 [표 4]에 나타내었다.

표 4

구분		실시예 2	실시예 3	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
wet물성	점도 (초, 포드컵#4@20)	45	47	42	36	52	50
	비중	1.28	1.26	1.29	1.24	1.35	1.36
	고형분(%)	59.5	56.5	69.2	53.5	69.1	70.7
	저장안정성	◎	◎	△	◎	×	×
건조도막 물성	내식성(SST, 35, 5% salt)	◎	◎	○	△	×	×
	용접성	◎	◎	×	○	◎	◎
	러빙테스트(MEK)	◎	◎	△	○	○	×
	T-Bend	3T	3T	3T	2T	1T	1T
	커팅/부착성	◎	◎	◎	◎	×	×
	연필경도	2H	2H	F	1H	2H	2H

[0102] 1) 저장안정성 : 50℃의 온도 조건에서 5일 동안 방치하여 도료의 침강정도 및 점도 변화를 평가하였다. 초기 점도 대비 50℃에서 5 일후의 점도 변화가 20초 이내이며 스페큘라를 이용하여 쉽게 교반이 되는 경우를 ◎, 점도변화가 20초 이내이며 스페큘라를 이용하여 교반이 용이한 경우를 ○, 점도변화가 20초 이상이며 교반이 다소 용이하지 않은 경우를 △, 점도변화가 20초 이상이며 교반이 전혀 되지 않는 경우를 ×로 나타내었다.

[0103] 2) 내식성 도막 물성 : 인산염 전처리가 된 합금화용융아연도금강관에 건조도막 8~10μm의 두께로 바코터를 이용하여 시편을 제조한 후에 건조도막에 대한 평가를 실시하였다. 도막의 건조 조건은 자동배출오븐(태성엔지니어링)에서 PMT 200~210℃가 되게 조건을 설정한 후 20~30초 동안 건조하여 시편을 작성한다.

[0104] 3) 러빙테스트에 대한 평가는 크로커메타를 이용하여 MEK용제로 러빙 테스트하여 도막이 벗겨지는 정도를 러빙 왕복 횟수에 따라 평가하였다.

[0105] - ◎ : 왕복 횟수 10회 이상에서 도막이 벗겨짐.

[0106] - ○ : 왕복 횟수 7회에서 10회 사이에서 도막이 벗겨짐.

[0107] - △ : 왕복 횟수 5회에서 7회 사이에서 도막이 벗겨짐.

[0108] - × : 왕복 횟수 4회 이하에서 도막이 벗겨짐.

[0109] 성형성 및 소재와의 부착성은 건조된 도막에 1mm간격으로 가로세로 10칸씩 칼로 그어서 에릭슨 시험기로 신장성 시험을 하였다. 신장된 시험편의 깊이가 5mm 이상에서 도막의 박리가 일어나지 않는 경우는 ◎, 5mm 이하에서 도막이 박리가 일어나는 경우는 ×로 표시하였다.

[0110] 상기에서 보는 바와 같이 [표 4]에서 용접성을 평가한 결과, 그리고 실시예 2, 3은 용접성 및 내식성외 다른 도막물성에서도 가장 양호한 결과를 나타내었으며, 특히 아연 더스트(Zn dust) 및 알루미늄파우더, 탄소나노튜브를 사용범위 내로 사용하므로써, 건조도막 두께 8~10 μ m에서 효과적인 용접성과 도료의 저장안정성, 양호한 내식성을 얻을 수 있는 것으로 나타났으나, 비교예 5는 방청성 안료를 사용범위내에서 초과하여 사용하고, 탄소나노튜브를 사용범위 미만으로 사용하여 도막두께 8 μ m이상에서 용접성이 매우 저조한 것으로 나타났다. 또한, 비교예 6에서 보듯이 탄소나노튜브가 사용범위를 초과하여 사용됨으로써, 아연 더스트(Zn dust) 및 알루미늄파우더의 사용범위를 벗어나 내식성이 취약한 것으로 나타났다. 또한 금속안료와의 비중 차이로 인해 액상에서 층분리 정도가 심하게 나타났다. 그리고 탄소나노튜브의 용접성 증대에 효과도 있지만, 본래의 금속안료 사용범위를 축소 시키기 때문에 용접성에도 큰 효과를 내지 못하는 것으로 나타났다. 비교예 7 및 비교예 8에서는 방청안료가 사용범위 미만에서 사용되고, 또한 전도성 금속안료가 사용범위를 초과하여 사용됨으로써 용접성은 향상되나 저장안정성 및 내식성이 아주 취약하게 되며, 도막표면이 브리틀하게 되어 벤딩이나 컵핑성이 취약하게 나타났다.

[0111] 4. 프리-프라임(Pre-primed) 도장 공정 후 중도/상도 도장을 거친 도막 물성 평가

[0112] 현 자동차 도장 공정으로 인산염 전처리를 한 합금화용융아연도금강판(GA)를 사용하여 탈지 등의 과정을 거쳐 화성처리를 실시한 후 전착도장 대신 상기 실시예 2, 3 및 비교예 5 내지 8의 프리-프라임(pre-primed)용 도료를 사용하여 롤코팅에 의한 방식으로 도장을 실시하여 건조도막이 8~10 μ m가 되도록 한 다음, 현 자동차 도장 공정 적용중인 중/상도 도료를 적용하여 도막물성 및 자동기 벨(Bell)을 이용하여 품질을 평가하였다. 품질 평가 결과에 대해서는 [표 5]에 나타내었다.

표 5

구 분		실시예 2	실시예 3	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
중도적용	광택(60도) ¹⁾	◎	◎	◎	○	○	△
	부착성 ²⁾	○	○	○	○	○	○
	내식성 ³⁾	◎	◎	◎	○	△	×
상도적용 (베이스+클리어)	광택(20도) ⁴⁾	○	○	○	○	×	×
	굴곡성 ⁵⁾	○	○	○	○	○	×
	부착성 ⁶⁾	○	○	×	○	×	○
	내식성 ⁷⁾	○	○	◎	○	△	×
	내한칩핑성 ⁸⁾	◎	◎	○	△	×	×
	CF(수평/수직) ⁹⁾	◎	◎	○	○	△	×

[0114]

[0115] 1) 중도도료 적용시에 광택 : BYK haze Gloss meter로 60도 각도에서 측정하였다. 광택이 75 이상~80 미만은 ◎, 70 이상~75 미만은 ○, 70 미만은 △로 표시하였다.

- [0116] 2) 부착성 : 폭 1mm 간격으로 가로, 세로 10칸씩 칼집을 내어 Nichiban 테이프를 평가하였다. 절단의 교차점에서 파편의 분리가 없으면 ○, 파편의 분리가 있으면 × 로 표시하였다.
- [0117] 3) 내식성 : 10×20cm 크기의 시편 표면에 소지면이 나오는 깊이까지 폭 1mm로 X-cut하여 내염수분무시험기 (SST, 35℃, 5% salt)내에 72시간 방치한 후, X-cut부위의 부식 발생정도를 평가하고 X-cut부위를 Nichiban 테이프를 이용하여 도막표면의 소지와의 부착성을 평가하였다. X-cut부위의 편측 1mm미만으로 파편의 분리가 있으면 ○, 1mm이상의 파편 분리가 있으면 × 로 표시하였다.
- [0118] 4) 상도도료 적용시의 광택 : 상기 중도도료 적용시 광택을 평가한 동일한 기기로 20도의 각도에서 측정하였으며, 광택이 90초과이면 ○, 90이하면 ×로 표시하였다.
- [0119] 5) 굴곡성 : Conical bending tester로 재료의 휨에 대한 강도와 변형의 양상을 평가하는 방법으로써 시험편을 휘었을 때 압축 변형력과 인장변형력이 동시에 발생함으로써 도막면의 크랙(crack)여부를 측정하는 방법이다. 시험결과에 대한 평가는 crack이 없으면 ○, crack이 생기면 ×로 표시하였다.
- [0120] 6) 부착성 : 시편건조 후 24시간 후에 평가하는 항목으로써 중도 도료적용시의 부착성 시험과 같은 방법으로 폭 2mm간격으로 가로세로 5칸씩 칼집을 내어 nichiban 테이프를 평가하였다. 파편의 분리가 없으면 ○, 파편의 분리가 있으면 × 로 표시하였다.
- [0121] 7) 내식성 : 중도 적용시와 동일한 조건으로 X-cut 한 후, 내염수분무시험기에 240시간 방치한 후, 표면의 부식 정도를 평가한다. 그리고 X-cut부위에 대한 부착성 평가도 병행하여 평가한다.
- [0122] 8) 내한칩핑성 : 도장된 시편을 cold chamber에 $-30\pm 2^{\circ}\text{C}$ ×3시간 방치한 후, Gravelometer(SUGA)장치를 이용하여 JIS쇄석 7호(50g)의 돌로, $4\pm 0.55\text{bar}$ 의 압력에서 시편표면에 가격한다. 이 때, 시편의 온도가 $-30\pm 2^{\circ}\text{C}$ 에서 유지를 시켜줘야 한다. 평가방법은 돌에 의한 시편 표면의 칩(Chip)흔적에 따라 평가함으로써 다음과 같이 구분 하였다.
- [0123] - ◎ : 중도와 소지까지 침투한 칩사이즈가 직경 1~2mm이내
- [0124] - △ : 중도까지 침투한 칩사이즈가 직경 2~3mm이며, 소지까지 침투한 칩사이즈가 1~2mm이내
- [0125] - × : 중도와 소지까지 침투한 칩사이즈가 직경 2~3mm 초과
- [0126] 9) CF(수평/수직) : ESTA 자동기 벨(Durr)로 베이스도료(폴리에스터/멜라민 타입의 블랙필, 도막두께 10~15 μm), 클리어(아크릴/멜라민 타입, 도막두께 40~50 μm)외관 시편을 작성한 후, Wave-scan/DOI (BYK-Gardner)로 상도의 관 평가의 지표인 CF값을 측정하였다.
- [0127] - ◎ : CF값이 수평면에서 70이상이고, 수직면에서 65이상
- [0128] - ○ : CF값이 수평 65이상이고, 수직 60이상
- [0129] - △ : CF값이 수평 60이상이고, 수직 55이상

[0130] 상기에서 보는 바와 같이 실시예 2, 3은 중도도장과 상도도장의 적용 후 부착성 및 내식성 등의 물성평가가 모두 양호한 것으로 나타났으나, 비교예 5는 방청성 안료를 사용범위 내에서 초과하여 사용하고, 탄소나노튜브를 사용범위 미만으로 사용하여 용접성이 매우 저조한 것으로 나타났으며, 내한칩핑성 및 중상도 도료적용시에서 물성 및 작업성에서 취약함을 나타냈다. 또한, 비교예 6에서 보듯이, 탄소나노튜브가 용접성을 극대화하는데 효과가 있지만, 아연 더스트(Zn dust) 및 알루미늄파우더의 함량의 사용에 제약이 따라 용접성에는 큰 효과가 없으며, 내식성이 저하되는 것을 알 수 있다. 또한, 상도 도료 적용시에 내한칩핑성이 열세함을 알 수 있다. 그리고 비교예 7 및 비교예 8에서는 방청안료가 사용범위 미만에서 사용되고 전도성 금속안료 아연 더스트(ZnDust) 및 알루미늄파우더가 사용범위를 초과하여 사용되었지만 내식성 증대에는 효과가 미미한 것으로 보여지고, 이는 또한, 중상도 적용시에 물성 및 외관이 취약하게 하는 요인으로 작용하는 것으로 나타났다. 따라서 프리-프라임(pre-primed)용 도료 적용 후에 중/상도 도료 적용시에 아연 더스트(Zn dust) 및 알루미늄파우더, 방청성 안료, 탄소나노튜브의 함량에 따라 건조 도막면의 물성치가 달라지는 것을 볼 수 있다. 아연 더스트(Zn dust) 및 알루미늄의 함량이 많으면 용접성 및 내식성은 향상되지만, 중/상도 도료 적용시에 표면의 거칠기 및 브리틀한 성질 때문에 내한칩핑성이나 외관에 불리한 영향을 끼치는 것을 알 수 있다.

[0131] 이와 같은 본 발명은 바인더 수지, 가교제, 방청성 안료 및 전도성 금속분말로 아연 더스트(Zn dust) 및 알루미늄파우더, 탄소나노튜브를 사용하여 프리-프라임(pre-primed)용 도료 조성물을 제조하므로써, 저장안정성이 양호하면서도, 기존의 전착도장이 가지고 있는 내식성 및 도장밀착성을 발현함과 동시에 우수한 용접성을 가짐으로써, 현 자동차라인에서 적용하는 전착공정을 대체하여 적용 가능하여 생산성 증대, 작업환경 개선, 에너지 절감 및 공정시간 단축 등의 효과가 있다.

[0132] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 용접성 프리-프라임용 도료 조성물 및 이를 이용한 코팅방법은 상기의 바람직한 실시 예를 통해 설명하고, 그 우수성을 확인하였지만 해당 기술 분야의 당업자라면 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

산업상 이용가능성

[0133] 본 발명에 따른 용접성 프리-프라임(weldable pre-primed)용 도료 조성물은 롤코팅 공정(Roll Coating Process)을 채택하여 금속 시트를 코팅함으로써, 가공 후의 성형성 및 용접성이 매우 우수하여 복잡한 자동차 도장 공정의 단축에 의한 생산성 향상, 에너지절감 및 작업환경 개선에 큰 효과가 있어 산업상 널리 적용될 것으로 기대된다.