



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년02월28일  
 (11) 등록번호 10-1711273  
 (24) 등록일자 2017년02월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09D 183/04* (2006.01) *B05D 7/24* (2006.01)  
*B32B 27/18* (2006.01) *C09D 183/02* (2006.01)  
*C09D 5/10* (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7036518
- (22) 출원일자(국제) 2013년07월18일  
 심사청구일자 2014년12월26일
- (85) 번역문제출일자 2014년12월26일
- (65) 공개번호 10-2015-0013907
- (43) 공개일자 2015년02월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/069538
- (87) 국제공개번호 WO 2014/014063  
 국제공개일자 2014년01월23일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2012-161685 2012년07월20일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
 JP2007507331 A\*  
 JP2008081667 A\*  
 JP2005097584 A  
 WO2012036210 A1  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
 주교꾸 도쿄 가부시키가이샤  
 일본국 히로시마켄 오타케시 메이지 신카이 1-7
- (72) 발명자  
 오카다 마사미츠  
 일본국 히로시마켄 오타케시 메이지 신카이 1-7  
 주교꾸 도쿄 가부시키가이샤 내
- (74) 대리인  
 서종완

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 양래청

(54) 발명의 명칭 1차 방청 도료 조성물 및 그의 용도

**(57) 요약**

본 발명의 과제는 종래의 도장기를 사용하더라도 상온에서 건조·경화함으로써 평균 건조 막두께가 10 μm 이하인 도막을 형성할 수 있고, 또한 우수한 방청성, 상도성(上塗性) 및 강판의 용접·절단 공정에 있어서의 우수한 용접·절단성을 갖는 도막을 형성할 수 있는 1차 방청 도료 조성물을 제공하는 것에 있다.

상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명의 1차 방청 도료 조성물은 (A) 겔 투과 크로마토그래피(GPC)법에 의해 측정되는 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)이 1,000~6,000인 실록산계 결합제와, (B) 인편상(鱗片狀) 아연계 분말(b-1)을 포함하는 아연말(zinc dust)을 함유하고, 안료 체적 농도(PVC)가 35~60%이며, 또한 아연말(B)과 SiO<sub>2</sub> 환산의 실록산계 결합제(A)의 질량비((B)/(A))가 1.0~5.0인 것을 특징으로 한다.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(A) 겔 투과 크로마토그래피(GPC)법에 의해 측정되는 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)이 1,000~6,000이고, 알킬실리케이트 및 메틸트리알콕시실란으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물의 축합물인 실록산계 결합제와,

(B) 인편상(鱗片狀) 아연계 분말(b-1)을 포함하는 아연말(zinc dust)

을 함유하고,

안료 체적 농도(PVC)가 35~60%이며, 또한 아연말(B)과 SiO<sub>2</sub> 환산의 실록산계 결합제(A)의 질량비((B)/(A))가 1.0~5.0인

것을 특징으로 하는 1차 방청 도료 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

아연말(B) 함유량의 합계 100 질량%에 대해 인편상 아연계 분말(b-1)의 함유량이 15 질량% 이상인 것을 특징으로 하는 1차 방청 도료 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

인편상 아연계 분말(b-1)과 SiO<sub>2</sub> 환산의 실록산계 결합제(A)의 질량비((b-1)/(A))가 1.0~5.0인 것을 특징으로 하는 1차 방청 도료 조성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

아연말(B)로서 인편상 아연계 분말(b-1)과 함께 구상 아연계 분말(b-2)을 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 1차 방청 도료 조성물.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,

아연말(B) 함유량의 합계 100 질량%에 대해 인편상 아연계 분말(b-1)의 함유량이 15~90 질량%이고, 구상 아연계 분말(b-2)의 함유량이 10~85 질량%인 것을 특징으로 하는 1차 방청 도료 조성물.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

추가로 도전성 안료(C)를 함유하는

것을 특징으로 하는 1차 방청 도료 조성물.

#### 청구항 7

제4항에 있어서,

추가로 도전성 안료(C)를 함유하는

것을 특징으로 하는 1차 방청 도료 조성물.

**청구항 8**

제6항에 있어서,  
도전성 안료(C)가 산화아연인 것을 특징으로 하는 1차 방청 도료 조성물.

**청구항 9**

제7항에 있어서,  
도전성 안료(C)가 산화아연인 것을 특징으로 하는 1차 방청 도료 조성물.

**청구항 10**

제1항에 있어서,  
인편상 아연계 분말(b-1)이 인편상 아연 분말 및 인편상 아연 합금 분말로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 1차 방청 도료 조성물.

**청구항 11**

제1항에 있어서,  
인편상 아연계 분말(b-1)의 메디안 직경(D50)이 30  $\mu\text{m}$  이하이고, 또한 평균 두께가 1  $\mu\text{m}$  이하인 것을 특징으로 하는 1차 방청 도료 조성물.

**청구항 12**

제1항에 있어서,  
실록산계 결합제(A)의 함유량이 전체 조성물의 8-40 질량%인 것을 특징으로 하는 1차 방청 도료 조성물.

**청구항 13**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 1차 방청 도료 조성물로 형성된 1차 방청 도막으로서, 평균 건조 막 두께가 10  $\mu\text{m}$  이하인 1차 방청 도막.

**청구항 14**

기관과, 상기 기관 표면에 형성된 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 1차 방청 도료 조성물로 이루어지는 도막을 갖는 것을 특징으로 하는 1차 방청 도막 부착 기관.

**청구항 15**

기관 표면에 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 1차 방청 도료 조성물을 도장하는 공정, 및 도장된 상기 도료 조성물을 경화시켜서 1차 방청 도막을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 기관의 방청방법.

**청구항 16**

기관 표면에 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 1차 방청 도료 조성물을 도장하는 공정, 및 도장된 상기 도료 조성물을 경화시켜서 1차 방청 도막을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 1차 방청 도막 부착 기관의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은 선박, 해양 구조물, 플랜트, 교량, 육상 탱크 등에 있어서의 강판 가공 공정에서 행해지는 강판의 전 처리에 있어서 적합하게 사용되는 1차 방청 도료 조성물(습 프라이머) 및 그의 용도에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 실록산계 결합제 및 인편상 아연계 분말을 함유하고, 평균 건조 막두께가 10  $\mu\text{m}$  이하인 방청 도막을 형성하는 것이 가능한 1차 방청 도료 조성물 및 그의 용도에 관한 것이다.

[0001]

**배경기술**

- [0002] 종래부터 선박, 해양 구조물, 플랜트, 교량, 육상 탱크 등의 대형 철강 구조물의 건조(建造) 중의 방청(녹 발생)을 방지할 목적으로 강판 표면에 1차 방청 도료가 도장되고 있다. 이러한 1차 방청 도료로서는 워시 프라이머, 논징크 에폭시 프라이머, 에폭시 징크 리치 프라이머 등의 유기 1차 방청 도료, 실록산계 결합제 및 아연 분말을 함유하는 무기 아연 1차 방청 도료가 알려져 있다. 이들 1차 방청 도료 중, 용접성이 우수한 무기 아연 1차 방청 도료가 가장 널리 사용되고 있다.
- [0003] 종래의 무기 아연 1차 방청 도료로 형성되는 1차 방청 도막의 평균 건조 막두께는 약 15 μm이다. 이보다 얇은 막두께의 도막을 형성할 수 있다면 도장 후의 용접·절단 공정에서 가공 처리속도를 빠르게 할 수 있어 생산성 측면에서 유리하다.
- [0004] 종래의 1차 방청 도료를 박막(예 : 10 μm 이하)에 도장하는 방법은 3가지 있다.
- [0005] 첫번째는 도장시의 1차 방청 도료의 토출유량을 낮추는 방법이다. 그러나 이 경우 현재 상태의 도장기로는 안정적으로 도장할 수 있는 한계 이하의 유량으로 설정할 필요가 있어 균일하게 도장할 수 없다.
- [0006] 두번째는 도장기 자체를 개발하는 것이다. 현시점에서 기존의 1차 방청 도료 및 기존의 장치를 사용하여 박막에 도장하는 것은 곤란하다. 그러나 이것이 개발되었다고 하더라도 기존의 장치를 새로운 것으로 치환할 필요가 있어 막대한 비용이 발생하게 된다.
- [0007] 세번째는 1차 방청 도료를 대량의 유기 용제로 희석하여 도료의 고형분 농도를 낮추는 방법이다. 이 방법이 현재 상태에서 박막에 도장할 수 있는 현실적인 방법인데, 결과적으로 도장 면적당 휘발성 유기 화합물(VOC) 발생량이 증가되어 버려, 환경에 대한 영향면에서 문제가 있다. 또한 박막의 도막이 얇아졌다 하더라도 도장 처리되는 강판 표면의 단위 면적당 결합제량이 줄게 되어 피복 효과가 상실되고, 강판의 방청 기능이 저하된다.
- [0008] 따라서 종래의 1차 방청 도료를 박막에 도장하는 것은 실질적으로 불가능하였다.
- [0009] 한편 특허문헌 1에는 가스 실드 용접시에 양호한 용접성을 부여하는 1차 방청 도료 조성물을 제공하는 것을 목적으로 하여, 아연 분말의 사용량을 저감시키는 것이 검토되고 있다. 그리고 이 사용량의 저감에는 아연 플레이크를 사용하는 것이 유효하다고 기재되어 있다. 그러나 상기 조성물로 형성되는 도막의 박막화에 관한 기재는 없고, 평균 건조 막두께는 15~25 μm이다. 따라서 도장 면적당 도료 사용량을 삭감할 수 없기 때문에, 결과적으로 VOC 발생량도 삭감하는 것은 불가능하다. 또한 도막을 박막화한 경우의 장기 방청성에 대해서도 당연히 기재되어 있지 않다.
- [0010] 또한 특허문헌 2에는 유기 규소 화합물, 유기 티타네이트 화합물, 인편상 아연 분말 등의 금속 분말 및 유기 용제를 함유하는 조성물로서, 평균 건조 막두께가 10 μm 정도이고, 또한 높은 방식성을 갖는 도막을 형성 가능한 방청 도료 조성물이 개시되어 있다. 그러나 상기 도막을 얻기 위해서는 금속 표면에 도장된 방청 도료 조성물을 200~400℃에서 가열하는 공정이 필수로 되어 있다. 따라서 상기 조성물은 선박, 해양 구조물, 플랜트, 교량, 육상 탱크 등에 있어서의 강판 가공 공정에서 행해지는 강판의 전처리에서의 사용에는 적합하지 않다.
- [0011] 또한 특허문헌 3에는, 구상을 이루는 아연 분말 및 인박상(鱗箔狀)을 이루는 아연 분말, 구상 또는 인박상을 이루는 알루미늄 분말 및 경화성 실리콘 화합물을 함유하는 방청 도료가 개시되어 있다. 그러나 상기 도료에는 평균 건조 막두께를 15 μm 전후로 하고, 도장 후에 용접 처리 등이 행해지는 경우를 상정했을 때, 방식성 부족이나 용접 결합의 발생이라는 문제가 있어, 선박, 해양 구조물, 플랜트, 교량, 육상 탱크 등에 있어서의 강판 가공 공정에서 행해지는 강판의 전처리에서의 사용에는 적합하지 않다는 문제가 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0012] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개 소60-133072호 공보
- (특허문헌 0002) 국제공개 제2009/093319호 팸플릿
- (특허문헌 0003) 일본국 특허공개 제2012-036279호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0013] 본 발명의 과제는 전술한 종래기술에 수반되는 과제를 해결하고자 하는 것으로서; 종래의 도장기를 사용하더라도 상온에서 건조·경화함으로써 평균 건조 막두께가 10  $\mu\text{m}$  이하인 도막을 형성할 수 있고, 또한 우수한 방청성, 상도성 및 강판의 용접·절단 공정에 있어서의 우수한 용접·절단성을 갖는 도막을 형성할 수 있는 1차 방청 도료 조성물; 및 그의 용도를 제공하는 것에 있다.

**과제의 해결 수단**

[0014] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해, 실록산계 결합제와 인편상(鱗片狀) 아연계 분말 등의 아연말(zinc dust)을 함유하는 도료 조성물에 있어서, 후술하는 안료 체적 농도(PVC) 및 실록산계 결합제의 중량 평균 분자량(Mw)의 값, 이에 더하여 아연말과 실록산계 결합제의 질량비(Zn/SiO<sub>2</sub>)가 평균 건조 막두께 10  $\mu\text{m}$  이하인 도막 형성에 미치는 영향을 검토하였다.

[0015] 그 결과, 특허문헌 1에서는 도료 조성물의 PVC가 60%를 초과하는 값으로 설정되어 있어, 따라서 평균 건조 막두께 10  $\mu\text{m}$  이하이고 물성이 양호한 도막 형성이 곤란한 것을 알 수 있었다. 또한 특허문헌 2에서는 유기 규소 화합물로서 저분자량의 것을 사용하고 있어, 따라서 상온 경화가 곤란한 것을 알 수 있었다.

[0016] 또한 특허문헌 3에서는 도료 조성물의 PVC가 35%를 밑도는 값으로 설정되어 있거나, 또는 아연말과 실록산계 결합제의 질량비(Zn/SiO<sub>2</sub>)가 매우 커다란 값으로 설정되어 있다. 따라서 PVC가 35%를 밑도는 값인 경우, 평균 건조 막두께를 15  $\mu\text{m}$  전후로 도장했을 때 방청성 부족이 상정되는 한편, 아연말과 실록산계 결합제의 질량비(Zn/SiO<sub>2</sub>)가 매우 큰 값인 경우, 용접성 불량이 되어 1차 방청 도료로서의 사용이 곤란한 것을 알 수 있었다.

[0017] 본 발명자들은 이상의 지견(知見)을 토대로 PVC 및 실록산계 결합제의 Mw의 값에 대해서, 이에 더하여 아연말과 실록산계 결합제의 질량비에 대해서 추가로 예의 검토함으로써, 이들이 특정 범위에 있는 경우에 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0018] 즉 본 발명의 일태양은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)법에 의해 측정되는 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)이 1,000~6,000인 실록산계 결합제(A)와 인편상 아연계 분말(b-1)을 포함하는 아연말(B)을 함유하고, 안료 체적 농도(PVC)가 35~60%이며, 또한 아연말(B)과 SiO<sub>2</sub> 환산의 실록산계 결합제(A)의 질량비((B)/(A))가 1.0~5.0인 1차 방청 도료 조성물이다.

[0019] 아연말(B) 함유량의 합계 100 질량%에 대해 인편상 아연계 분말(b-1)의 함유량이 15 질량% 이상인 것이 바람직하다. 인편상 아연계 분말(b-1)과 SiO<sub>2</sub> 환산의 실록산계 결합제(A)의 질량비((b-1)/(A))는 1.0~5.0인 것이 바람직하다.

[0020] 아연말(B)로서 인편상 아연계 분말(b-1)과 함께 구상 아연계 분말(b-2)을 추가로 함유하는 것이 바람직하다. 아연말(B) 함유량의 합계 100 질량%에 대해 인편상 아연계 분말(b-1)의 함유량이 15~90 질량%이고, 구상 아연계 분말(b-2)의 함유량이 10~85 질량%인 것도 바람직하다.

[0021] 상기 조성물은 추가로 산화아연 등의 도전성 안료(C)를 함유하는 것이 바람직하다.

[0022] 인편상 아연계 분말(b-1)은 인편상 아연 분말 및 인편상 아연 합금 분말로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 인편상 아연계 분말(b-1)은 메디안 직경(D50)이 30  $\mu\text{m}$  이하이고, 또한 평균 두께가 1  $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하다. 실록산계 결합제(A)는 알킬실리케이트 및 메틸트리알콕시실란으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물의 축합물인 것이 바람직하다.

[0023] 본 발명의 일태양은 상기 1차 방청 도료 조성물로 형성된 1차 방청 도막으로서, 평균 건조 막두께가 10  $\mu\text{m}$  이하인 1차 방청 도막이다.

[0024] 본 발명의 일태양은 기관과, 상기 기관 표면에 형성된 상기 1차 방청 도료 조성물로 이루어지는 도막을 갖는 1차 방청 도막 부착 기관이다.

[0025] 본 발명의 일태양은 기관 표면에 상기 1차 방청 도료 조성물을 도장하는 공정, 및 도장된 상기 도료 조성물을 경화시켜서 1차 방청 도막을 형성하는 공정을 갖는 기관의 방청방법 또는 1차 방청 도막 부착 기관의 제조방법

이다.

**발명의 효과**

[0026] 본 발명에 의하면 종래의 도장기를 사용해도 상온에서 건조·경화함으로써 평균 건조 막두께가 10 μm 이하인 도막을 형성할 수 있고, 또한 우수한 방청성, 상도성(上塗性) 및 강판의 용접·절단 공정에 있어서의 우수한 용접·절단성을 갖는 도막을 형성할 수 있는 1차 방청 도료 조성물; 및 그의 용도를 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0027] 도 1은 실시예 평가에서 사용한 샌드블라스트 처리판을 나타내는 도면이다.  
 도 2는 상기 샌드블라스트 처리판의 용접 조건을 나타내는 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0028] 아래에 본 발명의 1차 방청 도료 조성물(이하 「도료 조성물」이라고도 한다.), 1차 방청 도막, 1차 방청 도막 부착 기관 및 그의 제조방법, 및 기관의 방청방법에 대해서 적합한 태양을 포함하여 상세하게 설명한다.

[0029] [1차 방청 도료 조성물]

[0030] 본 발명의 1차 방청 도료 조성물은 실록산계 결합제(A)와 인편상 아연계 분말(b-1)을 포함하는 아연말(B)을 함유한다. 또한 상기 조성물은 상기 결합제(A) 이외의 다른 결합제 등의 도막 형성 주요소, 상기 아연말(B) 이외의 다른 안료 성분, 첨가제, 유기 용제 등으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 추가로 함유해도 된다.

[0031] 《1. 도막 형성 주요소》

[0032] 도막 형성 주요소란 도막을 형성하기 위해 필요한 주요소이다. 예를 들면 중합유, 천연수지, 합성수지, 셀룰로오스 유도체 등의 고분자 물질이 도막 형성 주요소로 분류된다. 아래의 실록산계 결합제(A)나 다른 결합제는 도막 형성 주요소로 분류된다.

[0033] 〈실록산계 결합제(A)〉

[0034] 본 발명의 도료 조성물은 실록산계 결합제(A)를 필수 성분으로서 함유한다.

[0035] 실록산계 결합제(A)의 중량 평균 분자량(Mw)은 1,000~6,000이고, 바람직하게는 1,200~5,000이며, 보다 바람직하게는 1,300~4,000이다. Mw는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)법에 의해 측정되는 표준 폴리스티렌 환산의 값으로, 그 상세는 실시예에 기재한 바와 같다.

[0036] Mw가 상기 범위에 있으면 도료의 건조시에 단시간에 상온 경화(예: 5~40℃)가 가능하며, 또한 도막의 방청성 및 부착강도가 향상되는 동시에 용접 처리시의 블로우 홀(내포)의 발생이 억제된다. 한편 Mw가 상기 하한값을 밑돌면 실록산계 결합제(A)의 경화반응이 느려, 단시간으로의 경화가 요구되는 경우 도막의 건조시에 고온(예: 200~400℃)의 가열 경화가 필요해진다. Mw가 상기 상한값을 웃돌면 실록산계 결합제(A)가 아연말(B)의 표면을 덮어버려 도막의 방청성이 떨어진다.

[0037] 실록산계 결합제(A)로서는, 예를 들면 알킬실리케이트 및 메틸트리알콕시실란으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물의 축합물을 들 수 있고; 구체적으로는 상기 화합물의 부분 가수분해 축합물을 들 수 있다.

[0038] 알킬실리케이트로서는, 예를 들면 테트라메틸오르토실리케이트, 테트라에틸오르토실리케이트, 테트라-n-프로필오르토실리케이트, 테트라-i-프로필오르토실리케이트, 테트라-n-부틸오르토실리케이트, 테트라-sec-부틸오르토실리케이트 등의 화합물; 메틸폴리실리케이트, 에틸폴리실리케이트 등의 화합물; 을 들 수 있다.

[0039] 메틸트리알콕시실란으로서는, 예를 들면 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란 등의 화합물을 들 수 있다.

[0040] 이들 중에서도 알킬실리케이트의 축합물이 바람직하고, 테트라에틸오르토실리케이트의 축합물이 보다 바람직하며, 테트라에틸오르토실리케이트의 초기 축합물인 에틸실리케이트 40(상품명; 콜코트(주) 제조)의 부분 가수분해 축합물이 특히 바람직하다.

[0041] 실록산계 결합제(A)는 종래 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면 알킬실리케이트 및 메틸트리알콕시실란으로부터 선택되는 1종 이상과 유기 용제의 혼합 용액에 염산 등을 첨가하고 교반하여, 부분 가수분해 축합물을 생성시킴으로써 실록산계 결합제(A)를 조제할 수 있다.

- [0042] 실록산계 결합제(A)는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0043] 본 발명의 도료 조성물에 있어서, 실록산계 결합제(A)의 함유량은 전체 조성물의 통상 8~40 질량%, 바람직하게는 12~35 질량%, 보다 바람직하게는 15~25 질량%이다. 함유량이 상기 범위에 있으면 평균 건조 막두께가 10 μm 이하인 도막이더라도 강판 표면의 단위 면적당 결합제량을 많게 할 수 있고, 또한 인편상 아연계 분말(b-1)의 평판면이 도막 표면과 대량 평행하게 배향한다. 이 때문에 도막의 연속성이 유지되어 강판 소지(素地)가 보이는 경우가 없다. 따라서 강판의 발청(녹 발생)을 방지할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 도료 조성물이 후술하는 2액형 조성물인 경우, 주제 성분과 안료 페이스트 성분을 혼합하여 얻어진 도료 중의 실록산계 결합제(A)의 함유량을 상기 범위로 조정하는 것이 바람직하다.
- [0045] <다른 결합제>
- [0046] 본 발명의 도료 조성물은 본 발명의 목적·효과를 손상시키지 않는 범위에서 실록산계 결합제(A) 이외의 다른 결합제를 함유해도 된다. 다른 결합제로서는, 예를 들면 폴리비닐부티랄 수지를 들 수 있다. 폴리비닐부티랄 수지의 시판품으로서는, 예를 들면 에스렉B BM-2(상품명; 세키스이 화학공업(주) 제조)를 들 수 있다.
- [0047] <2. 안료 성분>
- [0048] 안료 성분로서는, 예를 들면 인편상 아연계 분말(b-1), 구상 아연계 분말(b-2) 등의 아연말(B), 상기 (B) 이외의 도전성 안료(C), 상기 (B) 및 (C) 이외의 방청 안료, 상기 (B) 및 (C) 이외의 무기 분말, 몰리브덴, 몰리브덴 화합물을 들 수 있다. 본 발명의 도료 조성물은 인편상 아연계 분말(b-1)을 필수 성분으로서 함유하고, 상기 다른 안료 성분을 추가로 함유해도 된다.
- [0049] <아연말(B)>
- [0050] 본 발명의 도료 조성물은 아연말(B)을 함유한다.
- [0051] 본 발명에 있어서 「아연말」이란, 금속아연의 분말 또는 아연을 주체로 하는 합금(예: 아연과 알루미늄, 마그네슘 및 주석으로부터 선택되는 1종 이상의 합금)의 분말을 의미한다.
- [0052] 본 발명의 도료 조성물에 있어서, 아연말(B)과 SiO<sub>2</sub> 환산의 실록산계 결합제(A)의 질량비((B)/(A))는 1.0~5.0으로 조정하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.2~4.5이며, 더욱 바람직하게는 1.5~3.5이다. 질량비((B)/(A))가 상기 범위에 있으면 방청성, 용접성 면에서 바람직하다. 질량비((B)/(A))가 상기 범위를 벗어날 경우 용접 결합이 많아지는 경향이 있고, 질량비((B)/(A))가 상기 범위를 밑돌면 방청성이 부족해지는 경향이 있다.
- [0053] 본 발명의 도료 조성물이 후술하는 2액형 조성물인 경우, 주제 성분과 안료 페이스트 성분을 혼합하여 얻어진 도료 중의 질량비((B)/(A))를 상기 범위로 조정하는 것이 바람직하다.
- [0054] 본 발명의 도료 조성물은 아연말(B)로서 인편상 아연계 분말(b-1)을 함유한다. 아연말(B) 함유량의 합계 100 질량%에 대해 인편상 아연계 분말(b-1)의 함유량은 15 질량% 이상인 것이 바람직하다.
- [0055] 본 발명의 도료 조성물의 적합한 일태양에서는, 아연말(B) 함유량의 합계 100 질량%에 대해 인편상 아연계 분말(b-1)의 함유량은 85 질량%를 초과하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 90 질량%를 초과하며, 더욱 바람직하게는 95 질량%를 초과한다. 상기 (b-1)을 상기 범위에서 사용하면 방청성, 상도성 및 용접·절단성이 양호한 도막을 형성할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0056] 본 발명의 도료 조성물의 적합한 일태양은, 인편상 아연계 분말(b-1)과 함께 구상 아연계 분말(b-2)을 함유하는 것이 바람직하다. 예를 들면 아연말(B) 함유량의 합계 100 질량%에 대해 인편상 아연계 분말(b-1)의 함유량이 15~90 질량%이고, 구상 아연계 분말(b-2)의 함유량이 10~85 질량%인 것이 바람직하고, 인편상 아연계 분말(b-1)의 함유량이 15~70 질량%이며, 구상 아연계 분말(b-2)의 함유량이 30~85 질량%인 것이 보다 바람직하다. 상기 (b-1) 및 (b-2)를 상기 범위에서 사용하면, 고가의 인편상 아연계 분말의 사용량을 저감시키면서, 또한 후술하는 바와 같은 인편상 아연계 분말의 작용을 손상시키지 않고 방청성, 상도성 및 용접·절단성이 양호한 도막을 형성할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0057] 후자의 적합한 태양의 경우, 본 발명의 도료 조성물은 추가로 도전성 안료(C)를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 (b-1) 및 (b-2)와 함께 상기 (C)를 병용함으로써 방청성, 상도성 및 용접·절단성이 특히 양호한 도막을 형성할 수 있다.
- [0058] 추가로 용접·절단시 등에 도막이 800℃ 이상의 고온으로 가열되는 경우, 인편상 아연계 분말은 비표면적이 크

기 때문에 금속아연이 산화되어, 가열 후의 방식성이 저하되는 경우가 있다. 한편 인편상 아연계 분말과 함께 구상 아연계 분말을 병용한 경우, 도막이 상기 고온으로 가열된 경우라도 구상 아연계 분말의 내부에 금속아연이 잔존하기 때문에 가열 후의 방식성을 확보할 수 있다.

[0059] 또한 인편상 아연계 분말은 금속 광택색을 가지고 있어, 도막을 형성할 때 당해 분말의 평판면이 도막 표면을 향해 배향되기 때문에, 다른 착색 안료를 도입한 경우라도 색상이 금속 광택색을 띠기 쉬운 경향이 있다. 따라서 인편상 아연계 분말을 사용하는 경우, 색상 설계에 제한이 있는 경우가 있다. 한편 인편상 아연계 분말과 함께 구상 아연계 분말을 병용함으로써 상대적으로 인편상 아연계 분말의 함유량을 감량시킬 수 있기 때문에, 이 경향이 완화되어 자유롭게 색상을 설계하는 것이 가능해진다.

[0060] 인편상 아연계 분말(b-1)

[0061] 본 발명의 도료 조성물은 인편상 아연계 분말(b-1)을 필수 성분으로서 함유한다.

[0062] 인편상 아연계 분말(b-1)은 강관의 발청을 방지하는 방청 안료로서 작용한다. 인편상 아연계 분말(b-1)로서는, 예를 들면 인편상 아연 분말 및 인편상 아연 합금 분말로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있다. 아연 합금으로서는, 예를 들면 아연과 알루미늄, 마그네슘 및 주석으로부터 선택되는 1종 이상의 합금을 들 수 있고, 바람직하게는 아연-알루미늄 합금, 아연-주석 합금을 들 수 있다.

[0063] 인편상 아연계 분말(b-1)은 메디안 직경(D50)이 30  $\mu\text{m}$  이하이고, 또한 평균 두께가 1  $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고; 메디안 직경(D50)이 5~20  $\mu\text{m}$ 이고, 또한 평균 두께가 0.2~0.9  $\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다. 또한 메디안 직경(D50)과 평균 두께의 비로 나타내어지는 에스펙트비(메디안 직경/평균 두께)는 10~150인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~100이다.

[0064] 메디안 직경은 레이저 산란 회절식 입도 분포 측정장치, 예를 들면 「SALD 2200」(상품명; (주) 시마즈 제작소 제조)을 사용해서 측정할 수 있다. 평균 두께는 주사 전자현미경(SEM), 예를 들면 「XL-30」(상품명; 필립스사 제조)을 사용하여 인편상 아연계 분말(b-1)을 관찰하고, 수 십~수 백개의 분말 입자의 두께를 측정하여 평균값을 구함으로써 산출할 수 있다.

[0065] 이러한 형상의 인편상 아연계 분말(b-1)은 구상 아연계 분말(b-2)과 비교하여 비표면적이 크기 때문에 도막 중의 입자 간의 접촉이 조밀하게 유지된다. 따라서 도막 중의 아연말(B)의 함유량을 적게 설정해도(예: 36 g/m<sup>2</sup> 이하), 장기 폭로 후의 방청성이 우수한 도막을 형성할 수 있다. 또한 메디안 직경(D50)이 상기 상한값 이하인 경우, 도장기 내부에서 도료의 막힘을 방지할 수 있다. 비표면적은 유동식 비표면적 자동 측정장치, 예를 들면 「플로우 소브 II 2300」(상품명; (주) 시마즈 제작소 제조)을 사용해서 측정할 수 있다.

[0066] 인편상 아연 분말의 시판품으로서, 예를 들면 STANDART Zinc flake GTT, STANDART Zinc flake G, STANDART Zinc flake AT(상품명; ECKART GmbH 제조)를 들 수 있다. 인편상 아연 합금 분말의 시판품으로서, 예를 들면 STAPA 4 ZNAL7(아연과 알루미늄의 합금; 상품명; ECKART GmbH 제조), STAPA 4 ZNSN30(아연과 주석의 합금; 상품명; ECKART GmbH 제조)을 들 수 있다.

[0067] 인편상 아연계 분말(b-1)은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0068] 본 발명의 도료 조성물의 적합한 일태양에 있어서, 인편상 아연계 분말(b-1)과 SiO<sub>2</sub> 환산의 실록산계 결합제(A)의 질량비((b-1)/(A))는 1.0~5.0으로 조정하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.2~4.5이며, 더욱 바람직하게는 1.5~3.5이다. 질량비((b-1)/(A))가 상기 범위에 있으면 건조·경화하여 얻어진 도막 중의 입자 간 거리가 조밀하게 유지되는 점에서 바람직하다.

[0069] 본 발명의 도료 조성물이 후술하는 2액형 조성물인 경우, 상기 적합한 일태양에서는 주제 성분과 안료 페이스트 성분을 혼합하여 얻어진 도료 중의 질량비((b-1)/(A))를 상기 범위로 조정하는 것이 바람직하다.

[0070] 구상 아연계 분말(b-2)

[0071] 본 발명의 도료 조성물의 적합한 일태양은 구상 아연계 분말(b-2)을 함유한다.

[0072] 구상 아연계 분말(b-2)은 강관의 발청을 방지하는 방청 안료로서 작용한다. 구상 아연계 분말(b-2)로서는, 예를 들면 구상 아연 분말 및 구상 아연 합금 분말로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있다. 아연 합금으로서, 예를 들면 아연과 알루미늄, 마그네슘 및 주석으로부터 선택되는 1종 이상의 합금을 들 수 있고, 바람직하게는 아연-알루미늄 합금, 아연-주석 합금을 들 수 있다.

- [0073] 구상 아연계 분말(b-2)에 있어서의 「구상」이란, 형상이 구의 모양을 이루고 있는 것을 가리키고, 특별히 규정된 범위는 존재하지 않으나, 통상 에스펙트비가 1~3인 것이 바람직하다. 구상 아연계 분말(b-2)은 인편상 아연계 분말(b-1)과 비교하여 저렴하여, 그 사용에 의해 도료 조성물의 비용을 저감시킬 수 있다. 에스펙트비는 인편상 아연계 분말(b-1)과 동일한 방법으로 측정할 수 있다.
- [0074] 구상 아연계 분말(b-2)은 메디안 직경(D50)이 2~15  $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2~7  $\mu\text{m}$ 이다. 메디안 직경은 레이저 산란 회절식 입도 분포 측정장치, 예를 들면 「SALD 2200」(상품명; (주) 시마즈 제작소 제조)을 사용해서 측정할 수 있다.
- [0075] 구상 아연 분말의 시판품으로서는, 예를 들면 F-2000(상품명; 혼쵸 케미컬(주) 제조)을 들 수 있다.
- [0076] 구상 아연계 분말(b-2)은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0077] <도전성 안료(C)>
- [0078] 본 발명의 도료 조성물은 도전성 안료(C)를 함유해도 된다. 상기 (C)를 병용함으로써 아연의 전기 방식 작용이 효과적이 되어 방청성을 향상시키는 점에서 바람직하다. 인편상 아연계 분말(b-1)과 함께 구상 아연계 분말(b-2)을 사용하는 경우, 특히 아연말(B) 100 질량%에 대해 인편상 아연계 분말(b-1)의 함유량이 15~70 질량%이고, 구상 아연계 분말(b-2)의 함유량이 30~85 질량%인 경우는, 특히 구상 아연계 분말의 전기 방식 효과를 높이는 관점에서 상기 (C)를 병용하는 것이 바람직하다.
- [0079] 상기 사항에 대해서 상세하게는 아래와 같다. 1차 방청 도료의 방청성을 확보하기 위해서는, 아연 입자가 이온화되었을 때에 발생하는 전자를 효율적으로 강판 등의 기관으로 공급시키는 것이 희생 방식 효과를 얻기 위해 중요하다. 통상 건조 도막 중의 아연 입자끼리를 접촉시킴으로써 이 통전 효과를 얻을 수 있는데, 특히 인편상 아연계 분말의 형상은 입자끼리가 접촉하기에 적합하다. 그러나 인편상 아연계 분말의 비율을 낮추고, 구상 아연계 분말의 비율을 높인 경우, 입자끼리의 접촉이 손상되어 이 효과가 발휘되기 어려워지는 경우가 있다. 이 경우, 도전성 안료를 도막에 추가로 함유시킴으로써 아연 입자 간을 도전성 안료가 접촉하는 역할을 하여, 이들의 통전 효과를 보완할 수 있다. 그 결과, 효과적인 희생 방식 효과를 얻을 수 있어 양호한 방청성을 발휘시킬 수 있다.
- [0080] 도전성 안료(C)로서는, 예를 들면 산화아연, 아연말 이외의 금속 분말, 탄소 분말을 들 수 있다. 이들 중에서도 저렴하고 도전성이 높은 산화아연이 바람직하다.
- [0081] 산화아연의 시판품으로서는, 예를 들면 산화아연 1종(사카이 화학공업(주) 제조), 산화아연 3종(하쿠스이테크(주) 제조, 사카이 화학공업(주) 제조)을 들 수 있다.
- [0082] 금속 분말로서는, 예를 들면 Fe-Si 분말, Fe-Mn 분말, Fe-Cr 분말, 자철분, 인화철을 들 수 있다. 금속 분말의 시판품으로서는, 예를 들면 페로실리콘(상품명; 킨세이 마텍(주) 제조), 페로망간(상품명; 킨세이 마텍(주) 제조), 페로코롬(상품명; 킨세이 마텍(주) 제조), 사철분(킨세이 마텍(주) 제조), 페로포스 2132(옥시덴탈 케미컬 코퍼레이션 제조)를 들 수 있다.
- [0083] 탄소 분말로서는, 착색 안료로서 사용되는 카본블랙을 들 수 있다. 탄소 분말의 시판품으로서는, 예를 들면 미쯔비시 카본블랙 MA-100(상품명; 미쯔비시 화학(주) 제조)을 들 수 있다.
- [0084] 도전성 안료(C)는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0085] 도전성 안료(C)를 사용하는 경우, 도전성 안료(C)의 함유량은 아연말(B) 100 질량부에 대해 바람직하게는 5~100 질량부, 보다 바람직하게는 10~50 질량부, 더욱 바람직하게는 15~35 질량부이다. 상기 (C)의 함유량이 상기 범위에 있으면 도막의 전기 방식 효과를 높여 방청성을 향상시키는 점에서 바람직하다.
- [0086] 특히 아연말(B) 100 질량%에 대해 인편상 아연계 분말(b-1)을 15~70 질량%로 사용하고, 또한 구상 아연계 분말(b-2)을 30~85 질량%로 사용하는 경우, 도료 조성물 중의 도전성 안료(C)의 함유량을 아연말(B) 100 질량부에 대해 15~35 질량부로 하는 것이 바람직하다.
- [0087] 또한 도전성 안료(C)의 함유량은 도료 조성물 중의 불휘발분에 대해 0 질량%를 초과하고 35 질량% 이하가 바람직하고, 10~20 질량%가 보다 바람직하다. 상기 (C)의 함유량이 상기 범위에 있으면 아연말(B)의 함유량을 적게 억제하면서 방청성을 유지할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0088] <다른 방청 안료>

- [0089] 본 발명의 도료 조성물은 보조적으로 도막의 방청성을 확보할 목적으로 아연말(B) 및 도전성 안료(C) 이외의 방청 안료를 함유해도 된다. 방청 안료로서는, 예를 들면 인산 아연계 화합물, 인산 칼슘계 화합물, 인산 알루미늄계 화합물, 인산 마그네슘계 화합물, 아인산 아연계 화합물, 아인산 칼슘계 화합물, 아인산 알루미늄계 화합물, 아인산 스트론튬계 화합물, 트리폴리인산 알루미늄계 화합물, 시아나미드 아연계 화합물, 붕산염 화합물, 니트로 화합물, 복합 산화물을 들 수 있다.
- [0090] 방청 안료의 시판품으로서, 예를 들면 인산 아연계(알루미늄) 화합물 : LF 보우세이 CP-Z(상품명 ; 키쿠치 컬러(주) 제조), 아인산 아연계(칼슘) 화합물 : 프로텍스 YM-70(상품명 ; 타이헤이 화학산업(주) 제조), 아인산 아연계(스트론튬) 화합물 : 프로텍스 YM-92NS(상품명 ; 타이헤이 화학산업(주) 제조), 트리폴리인산 알루미늄계 화합물 : K 화이트 #84(상품명 ; 테이카(주) 제조), 시아나미드 아연계 화합물 : LF 보우세이 ZK-32(키쿠치 컬러(주) 제조)를 들 수 있다.
- [0091] 방청 안료는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0092] <다른 무기 분말>
- [0093] 본 발명의 도료 조성물은 아연 화합물 분말(단, 산화아연, 인산 아연계 화합물, 아인산 아연계 화합물, 시아나미드 아연계 화합물을 제외한다.), 광물 분말, 알칼리 유리 분말 및 열분해 가스를 발생시키는 무기 화합물 분말로부터 선택되는 1종 이상의 무기 분말을 함유하고 있어도 된다.
- [0094] 아연 화합물 분말은 아연말(B)의 이온화( $Zn^{2+}$ 의 생성) 정도 등의 산화반응의 활성도를 조정하는 작용이 있는 것으로 생각되고 있다. 본 발명의 도료 조성물이 아연 화합물 분말을 함유하는 경우, 상기 조성물에 적절한 방청성을 부여할 수 있다. 아연 화합물 분말로서는, 예를 들면 염화아연, 황화아연, 황산아연 등의 분말을 들 수 있다. 아연 화합물 분말의 시판품으로서, 예를 들면 「Sachtolich HD(황화아연 ; 상품명 ; Sachleben Chemie GmbH 제조)」, 「염화아연((주) 나가이 제약소 제조)」을 들 수 있다.
- [0095] 광물 분말로서는, 예를 들면 티탄 광물 분말, 실리카 분말, 소다 장석, 칼륨 장석, 규산 지르코늄, 규회석, 규조도를 들 수 있다. 광물 분말의 시판품으로서, 예를 들면 루틸플라워 S(킨세이 마텍(주) 제조), 일메나이트 분말(킨세이 마텍(주) 제조), A-PAX(킨세이 마텍(주) 제조), 세라믹 파우더 OF-T(킨세이 마텍(주) 제조), 아플라이트(킨세이 마텍(주) 제조), 실리카 MC-0(마루오 칼슘(주) 제조), 바라이트 BA(사카이 화학(주) 제조), 라디오라이트(쇼와 화학공업(주)), 셀라이트 545(존스 맨빌사 제조)를 들 수 있다.
- [0096] 알칼리 유리 분말은 당해 유리 분말에 포함되는 알칼리 금속 이온이 아연을 활성화시키는, 강관의 용접시에 아크를 안정화시킨다고 하는 작용을 갖는다. 알칼리 유리 분말로서는 일반적으로 보급되어 있는 판유리나 병유리를 5  $\mu m$  정도까지 분쇄하여 유리 분말을 조제하고, 산 세정으로 당해 유리 분말의 pH를 8 이하로 조정할 것을 들 수 있다. 알칼리 유리 분말의 시판품으로서, 예를 들면 「APS-325」((주)퓨어믹 제조)를 들 수 있다.
- [0097] 열분해 가스를 발생시키는 무기 화합물 분말이란, 열분해(예 : 500~1500℃에서의 열분해)에 의해 가스(예 : CO<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>)를 발생시키는 무기 화합물의 분말이다. 상기 무기 화합물 분말은 이를 함유하는 도료 조성물로 형성된 도막을 갖는 강관을 용접할 때, 용접시의 용융 풀 내에 있어서 결합제 등에 포함되는 유기분으로부터 발생된 가스로부터 생긴 기포를 상기 무기 화합물 분말 유래의 gas와 함께 용융 풀 내로부터 제거하는 작용을 갖는다. 상기 무기 화합물 분말로서는, 예를 들면 불화칼슘, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 탄산스트론튬을 들 수 있다. 상기 무기 화합물 분말의 시판품으로서, 예를 들면 형석 400 메시(킨세이 마텍(주) 제조), NS#400(닛토 분화공업(주) 제조), 탄산마그네슘(토미타 제약(주) 제조), 탄산스트론튬 A(혼조 케미컬(주) 제조)를 들 수 있다.
- [0098] <몰리브덴, 몰리브덴 화합물>
- [0099] 본 발명의 도료 조성물은 몰리브덴(금속 몰리브덴), 몰리브덴 화합물의 한쪽 또는 양쪽을 함유할 수 있다. 이들은 아연의 산화 방지제(소위 백청 억제제)로서 작용한다.
- [0100] 본 발명의 도료 조성물을 도장한 기판을 옥외로 폭로한 경우에, 도막 중의 아연 또는 아연합금이 물이나 산소, 탄산가스와 반응함으로써 도막 표면에 분말상의 백청(산화아연, 수산화아연, 탄산아연 등의 혼합물)이 생성되는 경우가 있다. 백청이 생성된 당해 도막의 표면에 상도 도료로 이루어지는 상도 도막이 형성된 경우, 도막 간의 부착성이 저하되어 버리는 경우가 있다. 이러한 문제에 대해서는 상도 도료를 도장하기에 앞서 방청 도막 표면의 백청을 적당한 수단으로 제거하는 제거 작업을 필요로 하는데, 고객의 요구나 특정 용도에 따라서는 이러한 제거 작업은 전혀 허용되지 않는 경우가 있다.

- [0101] 백청의 발생을 저감시킬 수 있다는 관점에서는 본 발명의 도료 조성물은 아연의 산화 방지제(소위 백청 억제제)로서 몰리브덴(금속 몰리브덴), 몰리브덴 화합물의 한쪽 또는 양쪽을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0102] 몰리브덴 화합물로서는, 예를 들면 삼산화 몰리브덴 등의 몰리브덴 산화물, 황화 몰리브덴, 몰리브덴 할로겐화물, 몰리브덴산, 몰리브덴산 암모늄, 인산몰리브덴산, 실리코몰리브덴산, 몰리브덴산의 알칼리금속염, 포스포몰리브덴산의 알칼리금속염, 실리코몰리브덴산의 알칼리금속염, 몰리브덴산의 알칼리토류금속염, 포스포몰리브덴산의 알칼리토류금속염, 실리코몰리브덴산의 알칼리토류금속염, 몰리브덴산의 망간염, 포스포몰리브덴산의 망간염, 실리코몰리브덴산의 망간염, 몰리브덴산의 염기성 질소 함유 화합물염, 포스포몰리브덴산의 염기성 질소 함유 화합물염, 실리코몰리브덴산의 염기성 질소 함유 화합물염을 들 수 있다.
- [0103] 몰리브덴 화합물은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0104] 몰리브덴, 몰리브덴 화합물의 한쪽 또는 양쪽을 사용하는 경우, 몰리브덴 및 몰리브덴 화합물 함유량의 합계는 아연말(B) 100 질량부에 대해 바람직하게는 0.05~5.0 질량부, 보다 바람직하게는 0.3~3.0 질량부, 더욱 바람직하게는 0.5~2.0 질량부이다. 함유량이 상기 범위에 있는 경우, 충분한 아연의 산화 방지 작용이 얻어지는 동시에 아연말(B)의 방청 능력 활성의 저하를 방지하여 도막의 방청성을 유지할 수 있다.
- [0105] 《3. 첨가제》
- [0106] 본 발명의 도료 조성물은 첨가제를 함유해도 된다. 첨가제란 도료나 도막의 성능을 향상시키거나 또는 유지하기 위해 사용되는 재료이다. 첨가제로서는, 예를 들면 침강 방지제, 건조제, 유동성 조절제, 소포제, 분산제, 색 분리 방지제, 피막 방지제(anti-skinning agent), 가소제, 자외선 흡수제를 들 수 있다.
- [0107] 첨가제는 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0108] 〈침강 방지제〉
- [0109] 침강 방지제로서는, 예를 들면 유기 벤토나이트계, 산화 폴리에틸렌계, 흙드실리카계, 아마이드계 등의 침강 방지제를 들 수 있다. 침강 방지제의 시판품으로서, 예를 들면 TIXOGEL MPZ(상품명; Rockwood Clay Additives GmbH 제조), 디스파론 4200-20(상품명; 구스모토 화성(주) 제조), 디스파론 A630-20X(상품명; 구스모토 화성(주) 제조), AEROSIL 200(상품명; 일본 아에로질(주) 제조)을 들 수 있다.
- [0110] 침강 방지제는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0111] 침강 방지제의 함유량은 본 발명의 도료 조성물이 후술하는 2액형 조성물인 경우, 안료 페이스트 성분 중 있어서 통상 0.5~5.0 질량%, 바람직하게는 1.5~4.0 질량%이다. 침강 방지제의 함유량이 상기 범위에 있으면 안료 성분의 침전이 적어, 안료 페이스트 성분과 주제 성분을 혼합할 때의 작업성 관점에서 바람직하다.
- [0112] 《4. 유기 용제》
- [0113] 본 발명의 도료 조성물은 인편상 아연계 분말(b-1) 등의 아연말(B)의 분산성이 향상되는 것, 또한 도장 공정에서 강판으로의 융합성이 좋아, 강판과의 밀착성이 우수한 도막이 얻어지는 것으로부터 유기 용제를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0114] 유기 용제로서는, 예를 들면 알코올계 용제, 에스테르계 용제, 케톤계 용제, 방향족계 용제, 글리콜계 용제 등의 도료 분야에서 통상 사용되고 있는 유기 용제를 사용할 수 있다.
- [0115] 알코올계 용제로서는, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올을 들 수 있다. 에스테르계 용제로서는, 예를 들면 초산에틸, 초산부틸을 들 수 있다. 케톤계 용제로서는, 예를 들면 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산올을 들 수 있다. 방향족계 용제로서는, 예를 들면 벤젠, 크실렌, 톨루엔을 들 수 있다. 글리콜계 용제로서는, 예를 들면 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트를 들 수 있다.
- [0116] 유기 용제는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0117] 본 발명의 도료 조성물에 있어서, 유기 용제의 함유량은 통상 30~90 질량%, 바람직하게는 40~85 질량%, 보다 바람직하게는 45~80 질량%이다. 본 발명의 도료 조성물은 이러한 유기 용제형 조성물인 것이 바람직하다.
- [0118] 본 발명의 도료 조성물이 후술하는 2액형 조성물인 경우, 주제 성분과 안료 페이스트 성분을 혼합하여 얻어진 도료 중의 유기 용제의 함유량을 상기 범위로 조정하는 것이 바람직하다.
- [0119] 《안료 체적 농도(PVC)》

[0120] 본 발명의 도료 조성물은 안료 체적 농도(PVC)가 35~60%라는 요건을 충족시킨다. PVC는 바람직하게는 37~55%, 보다 바람직하게는 40~52%이다. 본 발명에 있어서 안료 체적 농도(PVC)란 본 발명의 도료 조성물의 불휘발분 전체 중의 안료 성분과 첨가제 중의 고체입자가 차지하는 비율(체적 기준)을 백분율로 나타낸 농도를 가리킨다.

**수학식 1**

$$PVC = \frac{\text{안료 성분의 전체 체적} + \text{첨가제 중 고체입자의 전체 체적}}{\text{도료 조성물의 불휘발분의 전체 체적}} \times 100[\%]$$

[0121]

[0122] 「불휘발분」이란 본 발명의 도료 조성물의 하기 조건하에 있어서의 가열 잔분을 의미하고, 통상은 실록산계 결합제(A) 등의 도막 형성 주요소, 안료 성분 및 첨가제 중의 고체 입자로 이루어진다. 도료 조성물의 가열 잔분은 JIS K5601 1-2의 규격(가열온도 : 125℃, 가열시간 : 60분)에 따라 측정할 수 있다.

[0123] 「안료 성분」으로서, 예를 들면 인편상 아연계 분말(b-1), 구상 아연계 분말(b-2) 등의 아연말(B), 상기 (B) 이외의 도전성 안료(C), 상기 (B) 및 (C) 이외의 방청 안료, 상기 (B) 및 (C) 이외의 무기 분말, 몰리브덴, 몰리브덴 화합물을 들 수 있다. 「첨가제」로서, 예를 들면 침강 방지제, 건조제, 유동성 조정제, 소포제, 분산제, 색 분리 방지제, 피막 방지제, 가소제, 자외선 흡수제를 들 수 있다.

[0124] PVC의 산출에 있어서 각 성분의 질량과 그 밀도로부터 각 성분의 체적을 산출한다. 또한 실록산계 결합제(A)에 대해서는 SiO<sub>2</sub> 환산의 실록산계 결합제(A)의 질량과 그 밀도로부터 그 체적을 산출한다.

[0125] 본 발명의 도료 조성물은 전술한 바와 같이, 안료 성분으로서 방청 안료, 무기 분말, 몰리브덴 및 몰리브덴 화합물로부터 선택되는 1종 이상을 함유해도 된다. 이들 함유량은 PVC가 상기 범위가 되는 한 특별히 한정되지 않는다.

[0126] 본 발명의 도료 조성물의 PVC를 상기 범위로 설정함으로써 종래의 도장기·도장 조건을 사용하여 평균 건조 막 두께가 10 μm 이하인 도막을 형성할 수 있다. 또한 PVC를 상기 범위로 설정함으로써 도막 중의 안료 성분의 입자 간 거리가 적절히 유지되기 때문에, 인편상 아연계 분말(b-1)의 평판면이 도막 표면과 대략 평행하게 배향되고, 인편상 아연계 분말(b-1)의 두께방향이 기관 표면의 수직방향이 된다. 인편상 아연계 분말(b-1)의 평균 두께는 통상 1 μm 이하로 매우 얇기 때문에 결과적으로 얇은 도막을 얻을 수 있다.

[0127] (1) 이에 수반하여 도장 면적당 도료 사용량을 삭감할 수 있기 때문에, 도장 면적당 VOC 발생량이 통상 95 g/m<sup>2</sup> 이하로 환경에 대한 영향이 적다. 이에 수반하여 도장 면적당 아연말(B)의 함유량도 통상 36 g/m<sup>2</sup> 이하로 자원 보호면에서도 우수하다. (2) 또한 도막의 장기 폭로 후의 방청성이 우수하여, 현재 보급되고 있는 무기 아연 1차 방청 도료와 비교해도 손색없다. (3) 또한 도막의 상도 부착성도 우수하여, 각종 상도 도료를 본 발명의 1차 방청 도막 상에 도장할 수 있다. (4) 또한 도막이 얇기 때문에 강판의 용접·절단 공정에 있어서 처리속도를 빠르게 할 수 있다.

[0128] PVC가 60%를 윳도는 경우, 도막 중의 안료 성분의 입자 간 거리가 적절히 유지되지 않기 때문에, 인편상 아연계 분말(b-1)의 평판면이 도막 표면과 대략 평행하게 배향되지 않게 된다. 이 때문에 안료 성분끼리 겹침이 발생하거나, 인편상 아연계 분말(b-1)의 평판면이 도막 표면의 수직방향으로 배향되는 현상이 생긴다. 이 때문에 종래의 도장기·도장 조건을 사용하여 평균 건조 막두께가 10 μm 이하인 도막 형성이 곤란해져 박막화를 달성할 수 없다. PVC가 35%를 윳도는 경우 도막의 방청성이 불량해진다.

[0129] 《1차 방청 도료 조성물의 조제》

[0130] 본 발명의 1차 방청 도료 조성물은 2액형 조성물로서 통상 사용된다. 즉, 상기 도료 조성물은 통상 주제 성분(비히클)과 안료 페이스트 성분으로 구성된다. 사용 전에는 주제 성분과 안료 페이스트 성분을 별도의 용기에 보존해두고, 사용 직전에 이들을 충분히 교반·혼합하여 1차 방청 도료를 조제하는 것이 바람직하다.

[0131] 주제 성분은 실록산계 결합제(A) 및 유기 용제를 통상 함유한다. 주제 성분은 실록산계 결합제(A)와 유기 용제를 혼합하여 조제해도 되고; 알킬실리케이트 및 메틸트리알콕시실란으로부터 선택되는 1종 이상과 유기 용제의 혼합 용액에 염산 등을 첨가하고 교반하여 부분 가수분해 축합물을 생성시킴으로써 조제해도 된다. 또한 주제 성분은 실록산계 결합제(A) 이외의 다른 결합제 등의 도막 형성 주요소를 함유해도 된다.

[0132] 안료 페이스트 성분은 인편상 아연계 분말(b-1) 등의 아연말(B) 및 유기 용제를 통상 함유한다. 안료 페이스트

성분은 예를 들면 인편상 아연계 분말(b-1) 등의 아연말(B), 유기 용제 및 필요에 따라 기타 성분을 통상의 방법에 따라 혼합하여 조제된다. 기타 성분은 예를 들면 도전성 안료(C), 방청 안료, 무기 분말, 몰리브덴, 몰리브덴 화합물 등의 안료 성분 및 침강 방지제 등의 첨가제로부터 선택되는 1종 이상이다.

[0133] 주체 성분과 안료 페이스트 성분의 배합비는 혼합 후의 실록산계 결합제(A), 인편상 아연계 분말(b-1) 등의 아연말(B) 및 유기 용제의 함유량 및 PVC가 전술한 범위가 되도록 적절히 설정할 수 있다.

[0134] [1차 방청 도막 및 1차 방청 도막 부착 기관]

[0135] 본 발명의 1차 방청 도막은 전술한 1차 방청 도료 조성물로 형성되고; 또한 본 발명의 방청 도막 부착 기관은 강판 등의 기관과 상기 기관 표면에 형성된 전술한 1차 방청 도료 조성물로 이루어지는 1차 방청 도막을 갖는다.

[0136] 상기 1차 방청 도막의 평균 건조 막두께는 통상 10  $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는 5~9  $\mu\text{m}$ 이다. 또한 상기 평균 건조 막두께는 용도에 따라서는 10  $\mu\text{m}$ 를 초과하고 있어도 된다. 이하에서는 평균 건조 막두께가 10  $\mu\text{m}$  이하인 1차 방청 도막을 「박막형 1차 방청 도막」이라고도 한다. 평균 건조 막두께는 전자식 막후계를 사용함으로써 측정된다.

[0137] 상기 1차 방청 도막에 있어서, 도장 면적당 아연말(B)의 함유량을 통상 36  $\text{g}/\text{m}^2$  이하, 바람직하게는 10~30  $\text{g}/\text{m}^2$ 로 설정할 수 있다. 도장 면적당 아연말(B)의 함유량은 도료에 배합한 아연말(B)의 함유량으로부터 도막 중의 단위 체적당 아연말(B)의 함유량을 계산하고, 상기와 같이 해서 측정하여 얻어진 평균 건조 막두께를 사용하여 산출할 수 있다.

[0138] [기관의 방청방법 및 1차 방청 도막 부착 기관의 제조방법]

[0139] 본 발명의 기관의 방청방법 및 1차 방청 도막 부착 기관의 제조방법은 강판 등의 기관 표면에 전술한 1차 방청 도료 조성물을 도장하는 공정(도장 공정) 및 도장된 상기 도료 조성물을 경화시켜서 1차 방청 도막을 형성하는 공정(경화 공정)을 갖는다.

[0140] 도장 공정에서는 본 발명의 도료 조성물(2액형 조성물인 경우는 주체 성분과 안료 페이스트 성분을 혼합하여 이루어지는 도료)을 에어 스프레이, 에어리스 스프레이 등의 종래 공지의 방법에 의해 강판 등의 기관 표면에 도장하여 미경화의 도막을 형성한다. 도장기로서는 일반적으로 조선소, 제철소 등에서 도료를 도장하는 경우, 주로 라인 도장기가 사용된다. 라인 도장기는 라인 속도, 도장기 내부에 설치된 에어 스프레이, 에어리스 스프레이 등의 도장 압력, 스프레이 팁의 사이즈(구경)의 도장 조건에 따라 막두께를 관리하고 있다.

[0141] 경화 공정에 있어서의 경화온도(건조온도)는 통상 5~40 $^{\circ}\text{C}$ , 바람직하게는 10~30 $^{\circ}\text{C}$ 이고; 건조시간은 통상 3~15분, 바람직하게는 5~10분이다. 본 발명에서는 Mw가 상기 범위에 있는 실록산계 결합제(A)를 사용하고 있는 것으로부터, 이러한 상온 정도에 있어서 단시간에 도료를 경화시킬 수 있다. 따라서 본 발명의 도료 조성물은 선박, 해양 구조물, 플랜트, 교량, 육상 탱크 등에 있어서의 강판 가공 공정에서 행해지는 강판의 전처리에서의 사용에 적합하다.

[0142] 그런데 종래의 1차 방청 도료 조성물을 사용하여 박막형 1차 방청 도막을 형성하는 데는 도장기의 토출유량을 현재 상태의 도장기로는 안정적으로 도장할 수 있는 한계 이하의 유량으로 설정할 필요가 있어 균일하게 도장할 수 없다. 따라서 도료를 대량의 유기 용제로 희석하여 도료의 고형분 농도를 낮춰 도장할 필요가 있어, 결과적으로 VOC 발생량이 증대되어 버린다. 따라서 종래의 1차 방청 도료 조성물의 경우에는, (i) VOC 발생량을 억제하지 않고 박막형 1차 방청 도막을 형성하는 것은 곤란하고, (ii) VOC 발생량을 고려하지 않고 상기 도막이 얻어졌다 하더라도 강판 표면의 단위 면적당 결합제량이 감소하게 되어, 도막의 연속성이 상실되고 강판 소지가 보이는 장소가 발생하며 당해 장소에서는 단기간 내에 강판이 발청되며, (iii) VOC 발생량을 고려하지 않고 상기 도막이 얻어졌다 하더라도 도막 중의 아연 함유량이 감소하기 때문에, 장기 폭로 후의 방청성도 현저히 저하된다. 이상으로부터 종래의 1차 방청 도료 조성물을 사용하는 경우, 평균 건조 막두께가 예를 들면 15~30  $\mu\text{m}$ 가 되도록 상기 도장 조건이 설정되어 있다.

[0143] 이에 대해 본 발명의 1차 방청 도료 조성물은 전술한 바와 같이 PVC가 특정 범위로 설정되고, 도막 중의 안료 성분의 입자 간 거리가 적절히 유지되기 때문에, 인편상 아연계 분말(b-1)의 평판면이 도막 표면과 대략 평행하게 배향되고, 인편상 아연계 분말(b-1)의 두께방향이 기관 표면의 수직방향이 된다. 인편상 아연계 분말(b-1)의 평균 두께는 통상 1  $\mu\text{m}$  이하로 매우 얇기 때문에 결과적으로 얇은 도막을 얻을 수 있다. 따라서 도장기의 도료의 토출유량을 낮추지 않더라도 안정적으로 박막형 1차 방청 도막을 형성할 수 있고, 따라서 상기 (i)~(iii)의 문제도 없다.

[0144] 또한 본 발명에서는 박막형 1차 방청 도막 부착 기관을 용접 처리한 경우라도, 용접 비드에 피트(관통공)나 블로우 홀(내포), 가스 흠, 워홀 등의 결함이 발생할 확률이 매우 낮다. 즉 본 발명의 박막형 1차 방청 도막 부착 기관은 방청성의 향상과 용접성의 향상을 동시에 달성할 수 있다. 또한 종래의 1차 방청 도막과 같이 평균 건조막두께가 10 μm 이상이라도 본 발명의 1차 방청 도막은 우수한 방청성을 발휘할 수 있다.

[0145] 실시예

[0146] 아래에 본 발명을 실시예를 토대로 더욱 구체적으로 설명하나, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지 않는다. 아래의 실시예 등의 기재에 있어서 특별히 언급하지 않는 한 「부」는 「질량부」를 나타낸다.

[0147] [조제예 1] 알킬실리케이트의 축합물의 조제

[0148] 에틸실리케이트 40(콜코트(주) 제조) 31.5 g, 공업용 에탄올 10.4 g, 탈이온수 5 g, 및 35 질량% 염산 0.1 g을 용기에 넣고, 50℃에서 표 1에 기재된 시간 교반한 후, 이소프로필알코올 53 g을 첨가하여 알킬실리케이트의 축합물 1~6을 함유하는 용액을 조제하였다.

[0149] 겔 투과 크로마토그래피(GPC)법으로 축합물 1~6의 중량 평균 분자량(Mw)을 측정하였다. 또한 GPC의 측정 조건은 아래와 같다. 축합물 샘플을 소량 취하고 테트라히드로푸란을 첨가하여 희석하고, 추가로 그 용액을 멤브레인 필터로 여과하여 GPC 측정 샘플을 얻었다.

[0150] · 장치 : 니혼 워터즈사 제조 2695 세퍼레이션 모듈

[0151] (Aliance GPC 멀티시스템)

[0152] · 칼럼 : 토소사 제조 TSKgel Super H4000

[0153] TSKgel Super H2000

[0154] · 용리액 : 테트라히드로푸란(THF)

[0155] · 유속 : 0.6 ml/min

[0156] · 검출기 : Shodex RI-104

[0157] · 칼럼 항온조 온도 : 40℃

[0158] · 표준물질 : 폴리스티렌

표 1

	축합물1	축합물2	축합물3	축합물4	축합물5	축합물6
교반시간	3시간	8시간	15분	1시간30분	4시간40분	7시간30분
알킬실리케이트의 축합물의 중량 평균 분자량(Mw)	1500	6200	800	1100	2500	5800

[0159]

[0160] [조제예 2-1] 안료 페이스트 성분 1의 조제

[0161] 침강 방지제로서 0.9부의 TIXOGEL MPZ(상품명 ; Rockwood Clay Additives GmbH 제조)와, 유기 용제로서 4.6부의 크실렌, 2.3부의 초산부틸 및 2.3부의 이소부틸알코올을 폴리스티렌제 용기에 넣고, 유리 비드를 첨가하여 페인트 셰어커로 3시간 진탕하였다. 이어서 인편상 아연 분말로서 18.2부의 STANDART Zinc flake GTT(상품명 ; ECKART GmbH 제조)를 첨가하고, 추가로 5분간 진탕하여 안료 성분을 분산시켰다. 그 후 80 메시의 망을 사용하여 유리 비드를 제거하고 안료 페이스트 성분 1을 조제하였다.

[0162] [조제예 2-2] 안료 페이스트 성분 2의 조제

[0163] 침강 방지제로서 2.0부의 TIXOGEL MPZ(상품명 ; Rockwood Clay Additives GmbH 제조)와, 유기 용제로서 58.0부의 크실렌, 10.0부의 초산부틸 및 10.0부의 이소부틸알코올을 폴리에틸렌제 용기에 넣고, 유리 비드를 첨가하여 페인트 셰어커로 3시간 진탕하였다. 이어서 구상 아연 분말로서 110.0부의 F-2000(상품명 ; 혼조 케미컬(주) 제조)을 첨가하고, 추가로 5분간 진탕하여 안료 성분을 분산시켰다. 그 후 80 메시의 망을 사용하여 유리 비드를 제거하고 안료 페이스트 성분 2를 조제하였다.

- [0164]     [조제예 2-3] 안료 페이스트 성분 3의 조제
- [0165]     조제예 2-2에 있어서, 유기 용제로서 170.0부의 크실렌, 10.0부의 초산부틸 및 10.0부의 이소부틸알코올을 사용한 것 이외는 조제예 2-2와 동일하게 하여 안료 페이스트 성분 3을 조제하였다.
- [0166]     [조제예 2-4] 안료 페이스트 성분 4의 조제
- [0167]     조제예 2-1에 있어서, 인편상 아연 분말로서 STANDART Zinc flake G(상품명; ECKART GmbH 제조)를 사용한 것 이외는 조제예 2-1과 동일하게 하여 안료 페이스트 성분 4를 조제하였다.
- [0168]     [조제예 2-5] 안료 페이스트 성분 5의 조제
- [0169]     조제예 2-1에 있어서, 인편상 아연 분말로서 STANDART Zinc flake AT(상품명; ECKART GmbH 제조)를 사용한 것 이외는 조제예 2-1과 동일하게 하여 안료 페이스트 성분 5를 조제하였다.
- [0170]     [조제예 2-6] 안료 페이스트 성분 6의 조제
- [0171]     침강 방지제로서 1.3부의 TIXOGEL MPZ(상품명; Rockwood Clay Additives GmbH 제조)와, 유기 용제로서 6.3부의 크실렌, 3.1부의 초산부틸 및 4.1부의 이소부틸알코올을 폴리에틸렌제 용기에 넣고, 유리 비드를 첨가하여 페인트 셰이커로 3시간 진탕하였다. 이어서 인편상 아연 분말로서 20.0부의 STANDART Zinc flake GTT(상품명; ECKART GmbH 제조)를 첨가하고, 추가로 5분간 진탕하여 안료 성분을 분산시켰다. 그 후 80 메시의 망을 사용하여 유리 비드를 제거하고 안료 페이스트 성분 6을 조제하였다.
- [0172]     [조제예 2-7] 안료 페이스트 성분 7의 조제
- [0173]     조제예 2-6에 있어서, 인편상 아연 분말인 STANDART Zinc flake GTT(상품명; ECKART GmbH 제조) 대신에 구상 아연 분말인 F-2000(상품명; 혼쵸 케미컬(주) 제조)을 사용한 것 이외는 조제예 2-6과 동일하게 하여 안료 페이스트 성분 7을 조제하였다.
- [0174]     [조제예 2-8, 2-9] 안료 페이스트 성분 8, 9의 조제
- [0175]     조제예 2-6, 2-7에 있어서, 아연 분말과 함께 4.0부의 산화아연 3종(산화아연; 하쿠스이테크(주) 제조)을 첨가한 것 이외는 상기 조제예와 동일하게 하여 안료 페이스트 성분 8, 9를 조제하였다.
- [0176]     [조제예 2-10] 안료 페이스트 성분 10의 조제
- [0177]     침강 방지제로서 1.5부의 TIXOGEL MPZ(상품명; Rockwood Clay Additives GmbH 제조)와, 유기 용제로서 7.5부의 크실렌, 3.8부의 초산부틸 및 5.0부의 이소부틸알코올을 폴리에틸렌제 용기에 넣고, 유리 비드를 첨가하여 페인트 셰이커로 3시간 진탕하였다. 이어서 인편상 아연 분말로서 4.8부의 STANDART Zinc flake GTT(상품명; ECKART GmbH 제조), 구상 아연 분말로서 19.2부의 F-2000(상품명; 혼쵸 케미컬(주) 제조) 및 도전성 안료로서 4.8부의 산화아연 3종(산화아연; 하쿠스이테크(주) 제조)을 첨가하고, 추가로 5분간 진탕하여 안료 성분을 분산시켰다. 그 후 80 메시의 망을 사용하여 유리 비드를 제거하고 안료 페이스트 성분 10을 조제하였다.
- [0178]     [조제예 2-11] 안료 페이스트 성분 11의 조제
- [0179]     조제예 2-10에 있어서, 도전성 안료의 배합량을 8부로 변경한 것 이외는 조제예 2-10과 동일하게 하여 안료 페이스트 성분 11을 조제하였다.
- [0180]     [실시에 1A~11A, 비교예 1A~16A]
- [0181]     주제 성분으로서 알킬실리케이트의 축합물 1~6의 용액과 안료 페이스트 성분으로서 안료 페이스트 성분 1~5를, 축합물 1~6의 용액과 안료 페이스트 성분 1~5 중의 함유 성분의 비율이 표 1A~표 3A에 기재된 비율(질량 기준)로 혼합하여 1차 방청 도료를 조제하였다.
- [0182]     [실시에 1B~2B, 비교예 1B~2B]
- [0183]     주제 성분으로서 알킬실리케이트의 축합물 1의 용액과 안료 페이스트 성분으로서 안료 페이스트 성분 6~9를, 축합물 1의 용액과 안료 페이스트 성분 6~9 중의 함유 성분의 비율이 표 1B에 기재된 비율(질량 기준)로 혼합하여 1차 방청 도료를 조제하였다.
- [0184]     [실시에 1C~6C, 비교예 1C~4C]
- [0185]     주제 성분으로서 알킬실리케이트의 축합물 1의 용액과 안료 페이스트 성분으로서 안료 페이스트 성분 10 또는

11을, 축합물 1의 용액과 안료 페이스트 성분 10 또는 11 중의 함유 성분의 비율이 표 1C에 기재된 비율(질량 기준)로 혼합하여 1차 방청 도료를 조제하였다.

[0186] [실시예 7C~14C]

[0187] 주제 성분으로서 알킬실리케이트의 축합물 1의 용액과 인편상 아연 분말, 구상 아연 분말, 도전성 안료, 침강 방지제 및 유기 용제를 함유하는 안료 페이스트 성분을, 함유 성분의 비율이 표 2C에 기재된 비율(질량 기준)로 혼합하여 1차 방청 도료를 조제하였다. 안료 페이스트 성분의 조제는 조제예 2-10에 준하였다.

[0188] [실시예 15C~19C, 비교예 5C~11C]

[0189] 주제 성분으로서 알킬실리케이트의 축합물 1의 용액과 인편상 아연 분말, 구상 아연 분말, 침강 방지제 및 유기 용제를 함유하는 안료 페이스트 성분을, 함유 성분의 비율이 표 3C에 기재된 비율(질량 기준)로 혼합하여 1차 방청 도료를 조제하였다. 안료 페이스트 성분의 조제는 조제예 2-10에 준하였다.

[0190] [실시예 1D~4D, 비교예 1D~2D]

[0191] 알킬실리케이트의 축합물 1의 용액(축합물 1의 Mw=1500)을 50 g 분취하고, 이를 교반하면서 에스텍B BM-2(세키스이 화학공업(주) 제조) 3.1 g을 첨가한 용액을 조제하였다. 동일하게 하여 축합물 1을 함유하는 용액 41.0 g에 대해 상기 「에스텍」 3.8 g을 첨가한 용액, 축합물 1을 함유하는 용액 38.0 g에 대해 상기 「에스텍」 4.0 g을 첨가한 용액을 각각 조제하였다.

[0192] 이어서 표 1D에 기재된 주제 성분과 표 1D에 기재된 배합 비율로 조제된 안료 페이스트 성분을, 각각의 함유 성분의 비율이 표 1D에 기재된 비율(질량 기준)로 혼합하여 1차 방청 도료를 조제하였다.

[0193] 상기 각 성분의 상세는 아래와 같다.

[0194] · 알킬실리케이트의 축합물 1~6의 용액 : 조제예 1에서 얻어진 각 용액(조제예 1에서 얻어진 각 용액 100 g에 있어서, 알킬실리케이트의 축합물 1~6의 SiO<sub>2</sub> 환산의 함유량=에틸실리케이트 40의 질량(31.5 g)×에틸실리케이트 40의 SiO<sub>2</sub> 환산의 질량 농도(약 40 질량%)=12.6 g ; SiO<sub>2</sub>의 비중=2.2 g/cm<sup>3</sup>)

[0195] · 폴리비닐부티랄 수지 : 에스텍B BM-2(세키스이 화학공업(주) 제조)

[0196] · 인편상 아연 분말 :

[0197] STANDART Zinc flake GTT(ECKART GmbH 제조 ; 비중=7.1 g/cm<sup>3</sup> ; 메디안 직경(D50)=17 μm, 평균 두께=0.7 μm, 에스펙트비(메디안 직경/평균 두께)=24 ; 비표면적=1.67 m<sup>2</sup>/g)(D50은 (주) 시마즈 제작소 제조 레이저 산란 회절식 입도 분포 측정장치 「SALD 2200」을 사용하여 3 샘플의 메디안 직경을 측정한 값의 평균값이다. 또한 샘플에 대해 아연 분말 중에 소량의 중성 세제를 첨가하여 5분간 초음파 분산함으로써 전처리를 행하였다. 추가로 장치의 순환수로서 이온 교환수에 중성 세제를 소량 첨가한 것을 사용하고, 이 순환수에 전처리한 샘플을 투입하여 메디안 직경의 측정을 실시하였다. 측정시의 분산시간은 1분으로 하였다.

[0198] 평균 두께는 셀로판 테이프 상에 샘플을 부착시키고 그 표면을 주사 전자현미경(SEM) 「XL-30」(상품명 ; 필립스사 제조)을 사용해서 관찰하고, 샘플의 두께방향이 관찰방향에 대해 수직이 되어 있는 샘플을 무작위로 30점 추출하여 입자의 두께를 측정하고 평균값을 산출함으로써 구하였다. 비표면적은 「플로우 소브 II 2300」(상품명 ; (주) 시마즈 제작소 제조)을 사용해서 측정하였다.

[0199] STANDART Zinc flake G(ECKART GmbH 제조 ; 비중=7.1 g/cm<sup>3</sup> ; 메디안 직경(D50)=8.5 μm, 평균 두께=0.4 μm, 에스펙트비(메디안 직경/평균 두께)=21)

[0200] STANDART Zinc flake AT(ECKART GmbH 제조 ; 비중=7.1 g/cm<sup>3</sup> ; 메디안 직경(D50)=20 μm, 평균 두께=0.4 μm, 에스펙트비(메디안 직경/평균 두께)=50)

[0201] · 구상 아연 분말 : F-2000(혼조 케미컬(주) 제조 ; 비중=7.1 g/cm<sup>3</sup> ; 메디안 직경(D50)=5 μm ; 비표면적=0.54 m<sup>2</sup>/g)

[0202] · 산화아연 : 산화아연 3중(하쿠스이테크(주) 제조)

[0203] · 침강 방지제 : TIXOGEL MPZ

[0204] (Rockwood Clay Additives GmbH 제조 ; 비중=1.7 g/cm<sup>3</sup>)

[0205] [안료 체적 농도(PVC)의 산출]

[0206] PVC의 산출의 일례(실시에 1A)를 들자면 다음과 같다.

**수학식 2**

$$\begin{aligned}
 \text{PVC} &= \frac{\text{안료 성분의 전체 체적} + \text{첨가제 중 고체입자의 전체 체적}}{\text{도료 조성물의 불휘발분의 전체 체적}} \times 100[\%] \\
 &= \frac{18.2(\text{g})/7.1(\text{g}/\text{cm}^3) + 0.9(\text{g})/1.7(\text{g}/\text{cm}^3)}{12.6(\text{g})/2.2(\text{g}/\text{cm}^3) + 18.2(\text{g})/7.1(\text{g}/\text{cm}^3) + 0.9(\text{g})/1.7(\text{g}/\text{cm}^3)} \times 100[\%] \\
 &= 35[\%]
 \end{aligned}$$

[0207]

[평가방법·평가기준]

[0209] 종래의 1차 방청 도료(비교예 13A의 도료)로 이루어지는 도막의 평균 건조 막두께가 15 μm가 되도록 라인 도장기(장치명: SP용 컨베이어 도장기, 다케우치 공작소(주) 제조)의 라인 조건(라인 속도: 10 m/min, 도장 압력: 0.2 Mpa)을 조정하였다. 이 라인 조건으로 실시예 및 비교예에서 얻어진 1차 방청 도료를 사용하여 아래의 (1)~(3)에 기재한 조건을 토대로 시험판을 제작하고, 아래의 (1)~(3)에 기재한 평가를 행하였다.

[0210] (1) 1차 방청 도막의 방청성(발청·백청)

[0211] 샌드블라스트 처리판(JIS G3101, SS400, 치수: 150 mm×70 mm×2.3 mm)의 블라스트 처리면에 라인 도장기를 사용하여 1차 방청 도료를 도장하였다. 이어서 JIS K5600 1-6의 규격에 따라 온도 23℃, 상대습도 50%의 항온실 내에서 1주간 건조시켜서, 1차 방청 도막과 상기 처리판으로 이루어지는 시험판을 제작하였다. 하기 표에는 이 1차 방청 도막의 평균 건조 막두께를 기재하였다. 평균 건조 막두께는 전자식 막후계 「LE-370」(상품명; (주) 케트 과학연구소 제조)을 사용해서 측정하였다.

[0212] 또한 800℃ 가열 후의 방청성 평가용 시험판은 상기와 동일하게 하여 제작한 시험판을 머플로 「FM48」(상품명; 야마토 과학(주) 제조)로 800℃에서 3분 가열한 것을 사용하였다.

[0213] 이 시험판을 옥외 폭로대(주꾸리 도료(주) 오타케연구소 부지 내)에 설치하고, 2개월간 또는 3개월간 방치하였다. 여기서 시험판은 시험판의 도장면이 남쪽을 향하고, 또한 시험판이 수평에 대해 45도가 되도록 경사진 상태로 고정되어 있다.

[0214] 2개월간 또는 3개월간 방치 후의 시험판 전면에 대한 발청된 시험판 표면 및 백청이 형성된 시험판 표면의 면적 비율(%)을 측정하여, 발청의 상태 및 백청의 발생 상태를 평가하였다. 평가기준은 하기와 같다.

[0215] [발청 상태의 평가기준(ASTM D610)]

- [0216] 10 : 발청을 확인할 수 없거나 또는 발청의 면적비율은 0.01% 이하
- [0217] 9 : 아주 약간의 발청 또는 발청의 면적비율은 0.01%를 초과하고 0.03% 이하
- [0218] 8 : 약간의 발청 또는 발청의 면적비율은 0.03%를 초과하고 0.1% 이하
- [0219] 7 : 발청의 면적비율은 0.1%를 초과하고 0.3% 이하
- [0220] 6 : 명료한 점청 또는 발청의 면적비율은 0.3%를 초과하고 1% 이하
- [0221] 5 : 발청의 면적비율은 1%를 초과하고 3% 이하
- [0222] 4 : 발청의 면적비율은 3%를 초과하고 10% 이하
- [0223] 3 : 발청의 면적비율은 10%를 초과하고 1/6(16%) 이하
- [0224] 2 : 발청의 면적비율은 1/6(16%)을 초과하고 1/3(33%) 이하
- [0225] 1 : 발청의 면적비율은 1/3(33%)을 초과하고 1/2(50%) 이하
- [0226] 0 : 발청의 면적비율은 거의 1/2(50%)을 초과하고 100%까지

[0227] [백청의 발생 상태의 평가기준]

- [0228] 10 : 백청을 확인할 수 없거나 또는 백청의 면적비율은 0.01% 이하
- [0229] 9 : 아주 약간의 백청 또는 백청의 면적비율은 0.01%를 초과하고 0.03% 이하
- [0230] 8 : 약간의 백청 또는 백청의 면적비율은 0.03%를 초과하고 0.1% 이하
- [0231] 7 : 백청의 면적비율은 0.1%를 초과하고 0.3% 이하
- [0232] 6 : 명료한 백청의 점 또는 백청의 면적비율은 0.3%를 초과하고 1% 이하
- [0233] 5 : 백청의 면적비율은 1%를 초과하고 3% 이하
- [0234] 4 : 백청의 면적비율은 3%를 초과하고 10% 이하
- [0235] 3 : 백청의 면적비율은 10%를 초과하고 1/6(16%) 이하
- [0236] 2 : 백청의 면적비율은 1/6(16%)을 초과하고 1/3(33%) 이하
- [0237] 1 : 백청의 면적비율은 1/3(33%)을 초과하고 1/2(50%) 이하
- [0238] 0 : 백청의 면적비율은 거의 1/2(50%)을 초과하고 100%까지

[0239] (2) 상도 도막의 부착성

[0240] 샌드블라스트 처리판(JIS G3101, SS400, 치수 : 150 mm×70 mm×2.3 mm)의 블라스트 처리면에 라인 도장기를 사용하여 1차 방청 도료를 도장하였다. 이어서 JIS K5600 1-6의 규격에 따라 온도 23℃, 상대습도 50%의 항온실 내에서 1주간 방치하여 하기 표에 기재된 평균 건조 막두께를 갖는 1차 방청 도막을 형성하였다. 이 1차 방청 도막 상에 하이솔리드의 에폭시 도료(상품명 : 노바 2000, 주꾸리 도료(주) 제조)를 에어 스프레이 건으로 도장한 후, 1주간 방치하여 막두께 320 μm의 경화 도막(상도 도막)을 형성하였다.

[0241] 상도 도막의 표면에 직경 16 mm(면적 2 cm<sup>2</sup>), 길이가 20 mm인 연강제의 원통형 지그의 바닥면을 에폭시계의 접착제로 첩부하여 24시간 방치한 후, 풀게이지(모노후지 제조)로 지그의 머리부를 상도 도막 표면의 수직방향으로 잡아당겨 지그를 상도 도막 표면으로부터 박리하고, 부착강도(응집과괴 및/또는 계면박리에 소요된 힘)를 측정하였다.

[0242] (3) 용접성 시험

[0243] 2매의 샌드블라스트 처리판(JIS G3101, SS400, 하판 치수 : 600 mm×100 mm×12 mm, 상판 치수 : 600 mm×50 mm×12 mm)의 표면에, 라인 도장기를 사용하여 1차 방청 도료를 도장하였다. 이어서 JIS K5600 1-6의 규격에 따라 온도 23℃, 상대습도 50%의 항온실 내에서 1주간 건조시켜서, 하기 표에 기재된 평균 건조 막두께를 갖는 도 1(a)에 나타내어지는 바와 같은 상판 및 하판을 준비하였다. 도 (a)~(c)에 있어서, 샌드블라스트 처리판 중 조밀한 사선부는 도장 개소를 나타낸다.

[0244] 이어서 탄산가스 자동 아크 용접법에 의해 도 2(a)~(c)에 나타내어지는 바와 같이, 소정의 토치 각도 및 토치 시프트를 유지하면서 상판과 하판을 양층(최초층, 최종층) 동시에 용접하였다. 이때의 용접 조건을 표 2에 나타낸다.

표 2

용접방법	트윈 싱글법
용접속도 (mm/min)	600
전류(A)	320
전압(V)	32
용접 와이어	MX Z-200, Φ 1.2mm
토치 각도	45°, 전방 기울기 5°
토치 시프트(mm)	100
와이어 돌출길이(mm)	25
루트 갭	0

[0245]

[0246] 이어서 용접성은 다음과 같이 평가하였다.

[0247] 먼저 용접부 중 용접 전의 가부착부를 포함하는 용접 시단부 및 중단부의 길이 각 50 mm의 범위를 제외한 길이 500 mm의 범위에 발생한 피트 수(개) 및 가스 흠 길이(mm)를 확인하였다. 추가로 표 2에 기재된 용접 조건을 토대로 최종층측의 용접선에 레이저 노치(V자형 컷트)를 넣고, 최종층측의 용접부를 용접선을 따라 프레스로 과단하여, 파단면에 발생해 있는 블로우 흠의 합계 면적(블로우 흠의 폭×길이×개수)을 평가면적으로 나눠 블로우 흠 발생률(%)을 산출하였다.

[표 1A]

주제 성분	비교예											
	1A	2A	3A	4A	5A	6A	1A	2A	3A	4A	5A	6A
도로 조성	양결상인캐이트의 총량물1(Mw=1500)의 용액	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	양결상인캐이트의 총량물2(Mw=6200)의 용액											
	양결상인캐이트의 총량물3(Mw=800)의 용액											
	인물 페이스트 성분 No.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	인편상 아연 분말	1.8	3.8	6.0	8.5	11.3	14.5	18.2	22.6	27.7	33.8	41.4
	STANDART Zinc flake GTT											
	F-2000											
	TIXOGEL MPZ	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.7	0.9	1.1	1.4	1.7	2.1
	크실렌	0.5	1.0	1.5	2.1	2.8	3.6	4.6	5.7	6.9	8.5	10.4
	초산부틸	0.2	0.5	0.8	1.1	1.4	1.8	2.3	2.8	3.5	4.2	5.2
도로 특성	합계(점량 기준)	103	106	109	113	118	122	128	135	143	152	164
	인물 성분	6.0	6.4	6.7	7.2	7.7	8.2	8.8	9.6	10.4	11.5	12.8
	인물 성분의 제직(cm <sup>3</sup> )	0.3	0.5	0.8	1.2	1.6	2.0	2.6	3.2	3.9	4.8	5.8
	점개체의 고체입자의 제직(cm <sup>3</sup> )	0.1	0.1	0.2	0.3	0.3	0.4	0.5	0.7	0.8	1.0	1.2
	인물 제직 속도(PVC)(%)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
	도로 조성물의 불휘발분 중 아연량(B)량(점량%)	12	23	32	39	46	52	57	62	66	70	74
	(B)/(A)×Zn/SiO <sub>2</sub> >(점량비)	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.2	1.4	1.8	2.2	2.7	3.3
	(b-1)/(A)×인편상 아연계 분말/SiO <sub>2</sub> >(점량비)	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.2	1.4	1.8	2.2	2.7	3.3
	(b-2)/(A)×구상 아연계 분말/SiO <sub>2</sub> >(점량비)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	아연량(B) 중 인편상 아연계 분말(b-1)량(점량%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
아연량(B) 중 구상 아연계 분말(b-2)량(점량%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
도로 조성물의 불휘발분 중 도점성 인료(C)량(점량%)	2.1	6.0	8.0	8.3	11.8	14.2	16.5	21.2	23.9	29.4	32.4	
도로 조성물의 불휘발분 중 도점성 인료(C)량(점량%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
도로 조성물의 VOC량(g/m <sup>2</sup> )	102.4	140.1	120.6	89.4	97.3	92.4	87.5	92.8	87.3	90.8	84.6	
도로 특성	1차 방출 특성											
	방출 특성	7	10	9	7	8	8	8	9	9	10	10
	방출 특성	1	2	3	3	4	5	9	10	10	10	10
	방출 특성	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	방출 특성	5.3	4.8	5.5	4.7	5.1	3.6	5.8	6.2	5.5	4.7	5.3
용접성 (용접속도=600mm/min)	최초층측 피트(개)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	최종층측 피트(개)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	최초층측 가스 흠(mm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	최종층측 가스 흠(mm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	블로우 흠 발생률(%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.5	1.2	2.8	4.3	7.2	9.2

[0249]

[0250]

[표 2A]

		비교예 7A	비교예 8A	비교예 9A	비교예 10A	비교예 11A	비교예 12A	비교예 13A	비교예 14A	비교예 15A	비교예 16A
주제 성분	알킬실리케이트의 총함몰 1 (Mw=1500)의 함액	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
	알킬실리케이트의 총함몰 2 (Mw=6200)의 함액										
	알킬실리케이트의 총함몰 3 (Mw=800)의 함액										
	안료 페이스트 성분 No.	1	1	1	1	1	1	2	3	1	100.0
	인편상 아연 분말	63.0	79.0	101.5	135.0	192.0	304.0				27.7
	STANDARD Zinc flake GTT F-2000							110.0	110.0		
	구상 아연 분말	3.2	4.0	5.1	6.8	9.6	15.2	2.0	2.0	1.4	1.4
	TIKOGEL MPZ	15.8	19.8	29.4	33.8	48.0	76.0	58.0	170.0	6.9	6.9
	크실렌	7.9	9.9	12.7	16.9	24.0	38.0	10.0	10.0	3.5	3.5
	포산부틸	7.9	9.9	12.7	16.9	24.0	38.0	10.0	10.0	3.5	3.5
이소부틸알코올	198	222	257	309	398	571	290	402	143	143	
합계 (질량 기준)	16.5	19.2	23.0	28.7	38.4	57.5	22.4	22.4	10.4	10.4	
도로 특성	분취분분의 체적 (cm <sup>3</sup> )	8.9	11.1	14.3	19.0	27.0	42.8	15.5	15.5	3.9	3.9
	안료성분의 체적 (cm <sup>3</sup> )	1.9	2.3	3.0	4.0	5.6	8.9	1.2	1.2	0.8	0.8
	첨가제의 고체인자의 체적 (cm <sup>3</sup> )	65	70	75	80	85	90	74	74	45	45
	안료 체적 농도 (PVC) (%)	80	83	85	87	90	92	88	88	66	66
	도로 조성물의 분취분분 중 아연말 (B) 함 (질량%)										
	(B) / (A) < Zn / SiO <sub>2</sub> > (질량비)	5.0	6.3	8.1	10.7	15.2	24.1	8.7	8.7	2.2	2.2
	(b-1) / (A) < 인편상 아연계 분말 / SiO <sub>2</sub> > (질량비)	5.0	6.3	8.1	10.7	15.2	24.1	0.0	0.0	2.2	2.2
	(b-2) / (A) < 구상 아연계 분말 / SiO <sub>2</sub> > (질량비)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.7	8.7	0.0	0.0
	아연말 (B) 중 인편상 아연계 분말 (b-1) 함 (질량%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	0.0	0.0	100.0	100.0
	아연말 (B) 중 구상 아연계 분말 (b-2) 함 (질량%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	100.0	0.0	0.0
도로 면적당 아연말 (B) 함 (g/m <sup>2</sup> )	49.8	53.6	57.3	61.1	90.0	89.9	73.7	39.3	23.9	23.9	
도로 조성물의 분취분분 중 도전성 안료 (C) 함 (질량%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
도로 면적당 VOC 함 (g/m <sup>2</sup> )	93.9	86.0	78.1	70.1	85.9	70.8	110.8	99.1	87.3	87.3	
도막 특성	평균 건조 막두께 (μm)	13	13	13	13	18	17	15	8	9	9
	1차 방출 특성	10	10	10	10	10	10	10	6	6	6
	상도정	10	10	10	9	9	9	6	10	10	10
	최초중속 피트 (2개월 후)	1.0	1.0	0.5	0.6	1.4	1.0	5.1	4.5	4.2	4.1
	최종중속 피트 (개)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	최종중속 피트 (mm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
용접성 (용접속도 = 600mm/min)	최종중속 피트 (개)	0	0	0	0	1	1	0	0	0	1
	최종중속 피트 (mm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	블로우홀 발생률 (%)	11.7	13.9	16.5	23.1	26.5	35.8	24.5	10.4	6.3	10.1

[0251]

[표 3A]

구분	시험시료	시험시료 7A	시험시료 3A	시험시료 8A	시험시료 9A	시험시료 10A	시험시료 11A	
								시험시료 1000
도료 조성	알킬실리케이트의 축합물 1 (Mw=1500)의 용액							
	알킬실리케이트의 축합물 4 (Mw=1100)의 용액							
	알킬실리케이트의 축합물 5 (Mw=2500)의 용액							
	알킬실리케이트의 축합물 6 (Mw=5800)의 용액							
	안료 페이스트 성분 No.	1	1	1	1	4	5	
	인편상 아연 분말	STANDARD Zinc flake GTT	27.7	27.7	27.7	27.7	27.7	
	구상 아연 분말	STANDARD Zinc flake G						
	광강 방지제	STANDARD Zinc flake AT						
	유기 용제	F-2000						
		TIXOGEL MPZ	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
도료 특성	합계 (질량 기준)							
	불휘발분의 체적 (cm <sup>3</sup> )	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	
	안료성분의 체적 (cm <sup>3</sup> )	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
	점가제의 고체입자의 체적 (cm <sup>3</sup> )	45	45	45	45	45	45	
	안료 체적 농도 (PVC) (%)	66	66	66	66	66	66	
	도료 조성물의 불휘발분 중 아연분 (B)량 (질량%)	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	
	(B)/(A) < Zn/SiO <sub>2</sub> > (질량비)	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	
	(b-1)/(A) < 인편상 아연분 분말 / SiO <sub>2</sub> > (질량비)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
	(b-2)/(A) < 구상 아연분 분말 / SiO <sub>2</sub> > (질량비)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
	아연분 (B) 중 인편상 아연분 분말 (b-1)량 (질량%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
아연분 (B) 중 구상 아연분 분말 (b-2)량 (질량%)	23.9	23.9	23.9	23.9	23.9	23.9		
도장 면적당 아연분 (B)량 (g/m <sup>2</sup> )	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
도료 조성물의 불휘발분 중 도연성 안료 (C)량 (질량%)	87.3	87.3	87.3	87.3	87.3	87.3		
도장 면적당 VOC량 (g/m <sup>2</sup> )	9	9	9	9	9	9		
도막 특성	1차 방청 특성	평균 건조 막두께 (μm)	발청					
	상도성	응연 폭 (2개월 후)	백청					
	최소 충격 비드	부착강도 (MPa)	9	10	10	9	10	
		피트 (개)	10	10	10	10	10	
용접성 (용접 속도 = 600mm./min)	최소 충격 비드	부착강도 (MPa)	4.9	5.5	5.8	5.3	5.8	
		피트 (개)	0	0	0	0	0	
	최소 충격 미진	가스 홀 (mm)	0	0	0	0	0	
		가스 홀 (mm)	0	0	0	0	0	
블로우 홀 발생률 (%)		7.8	4.3	4.6	5.2	4.4	4.0	

[0253]

[0254] [실시에 · 비교예 평가]

[0255] 표 1A~표 3A로부터 아래와 같은 점이 나타내어진다.

[0256] 평균 건조 막두께는 PVC가 60% 이하인 경우는 10 μm 이하였던 것에 대해 PVC가 65% 이상인 경우(비교예 7A~13A)는 10 μm를 초과하였다. 즉 PVC를 60% 이하로 설정함으로써 종래의 도장 조건으로도 10 μm 이하의 도막이 얻어지는 것이 판명되었다.

[0257] 방청 방지성은 PVC가 35% 이상인 경우는 양호하였던 것에 대해 PVC가 30% 이하인 경우(비교예 1A~6A)는 불량하였다. 종래의 1차 방청 도료를 평균 건조 막두께가 8 μm가 되도록 도장하여 얻어진 시험편의 경우(비교예 14A), 방청 방지성이 떨어져 불량하였다. 알킬실리케이트의 축합물 2, 3을 함유하는 1차 방청 도료의 경우(비교예 15A, 16A), 방청 방지성이 불량하였다.

[0258] 상도성에 대해서는 PVC가 60% 이하인 경우 부착강도가 2.4 MPa 이상이 되어 충분한 강도였던 것에 대해, PVC가 65% 이상인 경우(비교예 7A~12A) 부착강도가 1.0 MPa 이하가 되어 불충분한 강도였다.

[0259] 용접성에 대해서는 PVC가 60% 이하인 경우 블로우 홀 발생률이 10% 이하로 양호하였던 것에 대해, PVC가 65% 이상인 경우(비교예 7A~14A) 블로우 홀 발생률이 10%를 초과하여 불량하였다. 알킬실리케이트의 축합물 3을 함유하는 1차 방청 도료의 경우(비교예 16A) 블로우 홀 발생률이 10%를 초과하여 불량하였다.

[0260] [표 1B]

		실시예 1B	비교예 1B	실시예 2B	비교예 2B	
주제 성분	알킬실리케이트의 축합물1 (Mw=1500)의 용액	100	100	100	100	
	안료 페이스트 성분 No.	6	7	8	9	
안료 페이스트 성분	인편상 아연 분말	20.0		20.0		
	구상 아연 분말		20.0		20.0	
	도전성 안료			4.0	4.0	
	침착 방지제	1.3	1.3	1.3	1.3	
	유기 용제	6.3	6.3	6.3	6.3	
도로 조성	크실렌	3.1	3.1	3.1	3.1	
	초산부틸	4.1	4.1	4.1	4.1	
	이소부틸알코올					
	합계(질량 기준)	134.8	134.8	138.8	138.8	
	불휘발분의 제적(cm <sup>3</sup> )	9.3	9.3	10.0	10.0	
	안료성분의 제적(cm <sup>3</sup> )	2.8	2.8	3.5	3.5	
	침착제의 고체입자의 제적(cm <sup>3</sup> )	0.7	0.7	0.7	0.7	
	안료 제적 농도(PVC)(%)	38	38	43	43	
	도로 조성물의 불휘발분 중 아연밀(B)량(질량%)	59	59	53	53	
	(B)/<math>(A) < Zn/SiO_2 ></math>(질량비)	1.6	1.6	1.6	1.6	
도로 특성	(b-1)/<math>(A) < 인편상 아연계 분말 / SiO_2 ></math>(질량비)	1.6	0.0	1.6	0.0	
	(b-2)/<math>(A) < 구상 아연계 분말 / SiO_2 ></math>(질량비)	0.0	1.6	0.0	1.6	
	아연밀(B)중 인편상 아연계 분말(b-1)량(질량%)	100.0	0.0	100.0	0.0	
	아연밀(B)중 구상 아연계 분말(b-2)량(질량%)	0.0	100.0	0.0	100.0	
	도장 면적당 아연밀(B)량(g/m <sup>2</sup> )	17.2	17.2	18.0	18.0	
	도로 조성물의 불휘발분 중 도전성 안료(C)량(질량%)	0.0	0.0	10.6	10.6	
	도장 면적당 VOC량(g/m <sup>2</sup> )	87.0	87.0	90.9	90.9	
	평균 건조 막두께(μm)	8	8	9	9	
	도막 특성	발청 백청	9	3	10	3
		외외 백청	9	10	9	10
발청(800°C기열 3분)		8	9	8	10	
용접성	백청(800°C기열 3분)	10	10	10	10	
	블도우를 발청률(%)	2.6	2.3	2.7	2.8	
		(용접속도=600mm/min)				

[0261]

[0262] [실시예 · 비교예 평가]

[0263] 표 1B로부터 아래와 같은 점이 나타내어진다.

[0264] 구상 아연 분말과 함께 도전성 안료를 사용한 경우의 발청 방지성의 평가는 3으로, 도전성 안료를 사용하지 않는 경우(평가 3)와 비교하여 특별히 향상되지 않았다. 한편 인편상 아연 분말과 함께 도전성 안료를 사용한 경우의 발청 방지성의 평가는 10으로, 도전성 안료를 사용하지 않는 경우(평가 9)와 비교하여 향상되었다.

[0265]

[표 1C]

주제 성분	비교예 1C	비교예 2C	비교예 3C	실시예 1C	실시예 2C	실시예 3C	실시예 4C	실시예 5C	실시예 6C	비교예 4C	
											비교예 100
도로 조성	알칼리케이트의 총합몰 1 (Mw=1500)의 용액	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	인편상 아연 분말	0.8	1.6	2.4	4.8	5.6	6.4	7.2	8.0	8.8	
	구상 아연 분말	3.2	6.4	9.6	19.2	22.4	25.6	28.8	32.0	35.2	
	도전성 안료	0.8	1.6	2.4	4.8	5.6	6.4	7.2	8.0	8.8	
	침강 방지제	0.3	0.5	0.8	1.5	1.8	2.0	2.3	2.5	2.8	
	유기 용제	1.3	2.5	3.8	7.5	8.8	10.0	11.3	12.5	13.8	
	초산분말	0.6	1.3	1.9	3.8	4.4	5.0	5.6	6.3	6.9	
	이소부틸알코올	0.8	1.7	2.5	5.0	5.8	6.6	7.4	8.3	9.1	
	합계 (질량 기준)	107.8	115.5	123.3	146.5	154.3	162.0	169.8	174.6	177.5	185.3
	분취발분의 체적(cm <sup>3</sup> )	6.6	7.4	8.3	10.8	11.7	12.6	13.4	14.3	15.1	
도로 특성	안료성분의 체적(cm <sup>3</sup> )	0.7	1.4	2.1	4.2	4.9	5.6	6.4	7.2	7.8	
	첨가제의 고체입자의 체적(cm <sup>3</sup> )	0.1	0.3	0.4	0.9	1.0	1.2	1.3	1.3	1.5	
	안료 체적 용도(PVC)(%)	13	23	31	47	51	54	57	60	62	
	도로 조성물의 불취발분 중 아연함(B)량(질량%)	23	35	43	56	58	60	62	57	63	
	(B)/(A) < Zn/SiO <sub>2</sub> > (질량비)	0.3	0.6	1.0	1.9	2.2	2.5	2.9	2.9	3.2	
	(b-1)/(A) < 인편상 아연계 분말 / SiO <sub>2</sub> > (질량비)	0.1	0.1	0.2	0.4	0.4	0.5	0.6	0.6	0.7	
	(b-2)/(A) < 구상 아연계 분말 / SiO <sub>2</sub> > (질량비)	0.3	0.5	0.8	1.5	1.8	2.0	2.3	2.5	2.8	
	아연함(B) 중 인편상 아연계 분말 (b-1)량(질량%)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
	아연함(B) 중 구상 아연계 분말 (b-2)량(질량%)	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	
	도장 면적당 아연함(B)량(g/m <sup>2</sup> )	4.3	7.5	11.6	19.9	23.9	25.5	26.9	25.2	28.1	
도장 조성물의 불취발분 중 도전성 안료(C)량(질량%)	4.5	7.0	8.6	11.2	11.7	12.1	12.4	19.1	12.7		
도장 면적당 VOC량(g/m <sup>2</sup> )	95.8	87.4	92.2	86.0	90.9	86.8	83.3	78.3	80.2		
도막 특성	평균 건조 막두께(μm)	7	7	8	9	10	10	10	10	12	
	1차 방출 특성	막외 복도	1	1	3	9	10	10	10	10	
		막중	10	10	10	10	10	9	9	9	
		막중(800°C 가열 3분)	4	7	9	10	10	10	10	10	
용접성	막중(800°C 가열 3분)	10	10	10	10	10	9	8	9		
	블 도우를 발신했을 때 (%)	1.0	1.3	1.9	4.2	5.2	8.1	9.5	9.9	16.0	

[0266]

[0267]

[표 2C]

	7C	8C	9C	10C	11C	12C	13C	14C
주제 성분	항칼슘리케이트의 촉합물 1 (M <sub>w</sub> =1500)의 용액							
도료 조성	인편상 아연 분말	100	100	100	100	100	100	100
	구상 아연 분말	18.0	16.0	14.0	12.0	10.0	8.0	6.0
	도전성 안료	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0	14.0
	침강 방지제	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	유기 용제	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
합계(질량 기준)	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3
도료 특성	불휘발분의 체적(cm <sup>3</sup> )	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
	안료성분의 체적(cm <sup>3</sup> )	138.8	138.8	138.8	138.8	138.8	138.8	138.8
	첨가제의 고체입자의 체적(cm <sup>3</sup> )	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	안료 체적 농도(PVC)(%)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	도료 조성물의 불휘발분 중 아연말 (B)량(질량%)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	(B)/(A) < Zn/SiO <sub>2</sub> > (질량비)	43	43	43	43	43	43	43
	(b-1)/(A) < 인편상 아연계 분말 / SiO <sub>2</sub> > (질량비)	53	53	53	53	53	53	53
	(b-2)/(A) < 구상 아연계 분말 / SiO <sub>2</sub> > (질량비)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	아연말(B) 중 인편상 아연계 분말(b-1)량(질량%)	1.4	1.3	1.1	1.0	0.8	0.6	0.5
	아연말(B) 중 구상 아연계 분말(b-2)량(질량%)	0.2	0.3	0.5	0.6	0.8	1.0	1.1
도장 면적당 아연말(B)량(g/m <sup>2</sup> )	90.0	80.0	70.0	60.0	50.0	40.0	30.0	
도장 면적당 VOC량(g/m <sup>2</sup> )	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0	
평균 건조 막두께(μm)	18.0	18.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	18.0
도막 특성	1차	90.9	90.9	80.8	80.8	80.8	80.8	90.9
	반정 특성	9	9	8	8	8	8	9
	백정 특성	10	10	10	9	9	8	8
용접성	용접속도=600mm/min	9	9	9	10	10	10	10
	블로우홀 발생률(%)	10	10	10	10	10	10	10

[0268]

[0269]

[표 3C]

주제 성분	양력산리케이트의 촉합물 1 (Mw=1500)의 용액														
	비교예 5C	비교예 6C	상시예 15C	상시예 16C	상시예 17C	비교예 7C	비교예 8C	비교예 9C	비교예 10C	비교예 11C	상시예 18C	상시예 19C			
안료성 아연 분말	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100			
STANDARD Zine flake GTT	9.6	12.8	16.0	27.2	38.4	41.6	0.8	1.6	2.4	3.2	7.2	8.0			
F-2000	2.4	3.2	4.0	6.8	9.6	10.4	3.2	6.4	9.6	12.8	28.8	32.0			
안료성 안료															
신형이연3중															
TIXOCEL MPZ	0.8	1.0	1.3	2.1	3.0	3.3	0.3	0.5	0.8	1.0	2.3	2.5			
크살렌	3.8	5.0	6.3	10.6	15.0	16.3	1.3	2.5	3.8	5.0	11.3	12.5			
조산부틸	1.9	2.5	3.1	5.3	7.5	8.1	0.6	1.3	1.9	2.5	5.6	6.3			
이소부틸알코올	2.5	3.3	4.1	7.0	9.9	10.7	0.8	1.7	2.5	3.3	7.4	8.3			
합계(질량 기준)	120.9	127.8	134.8	159.1	183.4	190.4	107.0	113.9	120.9	127.8	162.6	169.5			
분쇄발분의 체적(cm <sup>3</sup> )	7.9	8.6	9.3	11.8	14.3	15.0	6.4	7.1	7.9	8.6	12.1	12.8			
안료성분의 체적(cm <sup>3</sup> )	1.7	2.3	2.8	4.8	6.8	7.3	0.6	1.1	1.7	2.3	5.1	5.6			
점기계의 고체입자의 체적(cm <sup>3</sup> )	0.4	0.6	0.7	1.3	1.8	1.9	0.1	0.3	0.4	0.6	1.3	1.5			
안료 체적 농도(PVC) (%)	27	33	38	51	60	62	11	20	27	33	53	55			
도로 조성물의 불휘발분 중 아연분(B)량(질량%)	47	54	59	70	75	77	24	38	47	54	71	73			
(B)/A < Zn/SiO <sub>2</sub> > (질량비)	1.0	1.3	1.6	2.7	3.8	4.1	0.3	0.6	1.0	1.3	2.9	3.2			
(b-1)/A < 인산염 아연계 분말 / SiO <sub>2</sub> > (질량비)	0.8	1.0	1.3	2.2	3.0	3.3	0.1	0.1	0.2	0.3	0.6	0.6			
(b-2)/A < 구상 아연계 분말 / SiO <sub>2</sub> > (질량비)	0.2	0.3	0.3	0.5	0.8	0.8	0.3	0.5	0.8	1.0	2.3	2.5			
아연분(B) 중 인산염 아연계 분말(b-1)량(질량%)	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0			
아연분(B) 중 구상 아연계 분말(b-2)량(질량%)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0			
도량 면적당 아연분(B)량(g/m <sup>2</sup> )	10.7	14.9	17.2	28.9	33.7	41.7	4.3	7.8	10.7	14.9	29.7	31.2			
도로 조성물의 불휘발분 중 도산성 안료(C)량(질량%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
도량 면적당 VOC량(g/m <sup>2</sup> )	85.1	91.7	87.0	93.8	84.1	98.3	98.0	90.9	85.1	91.7	92.2	89.2			
평균 건조 막두께(μm)	2	6	8	8	10	10	12	7	7	7	8	10			
1차															
방정 특성															
도막 특성															
용진성 (용진속도=600mm/min)	0.3	1.1	2.4	7.0	9.5	10.5	0.6	1.2	1.6	2.0	8.8	9.9			

[0270]



[0277] [표 1D]

주제 성분	비교예 ID	실시예 ID	실시예 2D	실시예 3D	실시예 4D	비교예 2D	비교예 3D	비교예 4D
도료 조성	알킬리케이트의 총합몰 1 (Mw=1500)의 용액	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	에스레 B BM-2 (폴리비닐부티랄 수지)	10.0	15.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
	인편상 아연 분말	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
	구상 아연분말	19.0	15.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	인편상 안료	8.5	8.5	8.5	40.0	50.0	50.0	52.0
	도장성 안료	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
	크실렌	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
	조산부틸	148	149	151	135	137	136	136
	이소부틸알코올	11.5	11.5	11.5	11.5	11.6	11.6	11.6
	합계질량 기준)	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
도막 특성	블휘발분의 체적(cm <sup>3</sup> )	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	안료성분의 체적(cm <sup>3</sup> )	50	50	50	50	50	50	50
	원기체의 고체입자의 체적(cm <sup>3</sup> )	23	34	54	58	59	59	59
	안료 체적 농도 (PVC)(%)	0.8	1.2	2.0	4.0	4.8	5.2	5.2
	도료 조성물의 불휘발분 중 아연말 (B)량 (질량%)	0.8	1.2	2.0	4.0	4.8	5.2	5.2
	(B)/(A) < Zn/SiO <sub>2</sub> > (질량비)	0.8	1.2	2.0	4.0	4.8	5.2	5.2
	(b-1)/(A) < 인편상 아연말 / SiO <sub>2</sub> > (질량비)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	(b-2)/(A) < 구상 아연말 분말 / SiO <sub>2</sub> > (질량비)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	아연말 (B) 중 인편상 아연말 (b-1)량 (질량%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	아연말 (B) 중 구상 아연말 (b-2)량 (질량%)	6.9	11.7	19.6	17.5	19.4	19.4	19.4
도장 면적당 아연말 (B)량 (g/m <sup>2</sup> )	43.9	33.9	15.1	16.2	16.4	16.5	16.5	
도료 조성물의 불휘발분 중 도전성 인료 (C)량 (질량%)	72.4	81.5	81.6	64.4	73.3	72.8	72.8	
평균 건조 막두께(μm)	8	9	9	8	9	9	9	
도막 특성	1차 방청특성	6	8	10	10	10	10	10
	2차 방청특성	10	10	9	9	10	10	10
용접성 (용접속도=600mm/min)	상도성	5.8	5.5	5.9	5.8	6.2	6.1	6.1
	최소충격	0	0	0	0	0	0	0
	최대충격	0	0	0	0	0	0	0
	최대충격비	0	0	0	0	0	0	0
블로우 홀 발생률(%)	블로우 홀 발생률(%)	5.0	5.6	6.0	8.1	9.6	12.0	12.0

[0278]

[0279] [실시예 · 비교예 평가]

[0280] 표 1D로부터 아래와 같은 점이 나타내어진다.

[0281] 아연말(B)과 SiO<sub>2</sub> 환산의 실록산계 결합체(A)의 질량비((B)/(A))가 1.0~5.0의 범위에 있는 경우, 도막 특성 및 용접성의 평가에서 양호한 결과가 얻어졌다. 한편 상기 질량비가 1.0 미만인 경우 발청 방지성이 불량하고, 상기 질량비가 5.0을 초과하는 경우 블로우 홀 발생률이 10%를 초과하여 불량하였다.

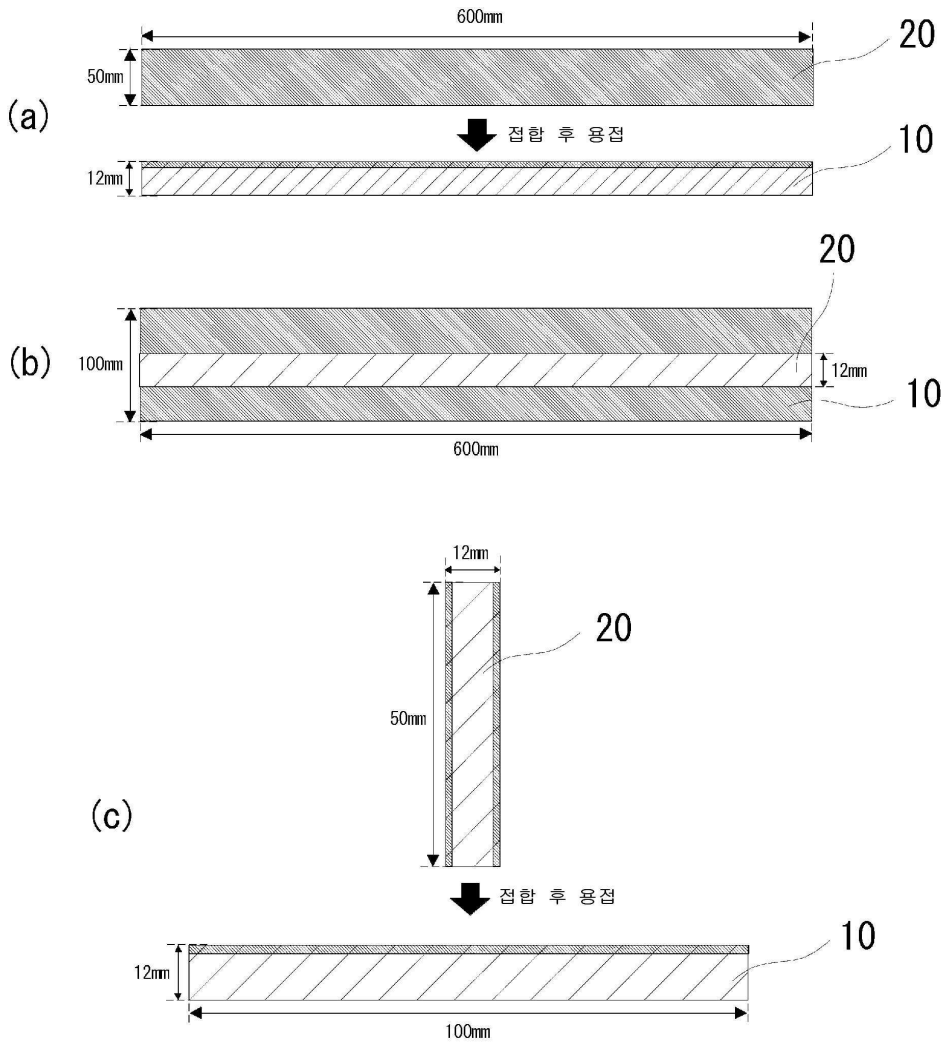
**부호의 설명**

[0282] 10 · · · 샌드블라스트 처리관(하관)

20 · · · 샌드블라스트 처리관(상관)

도면

도면1



도면2

