



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0050980
(43) 공개일자 2009년05월20일

(51) Int. Cl.

C23C 22/48 (2006.01) C23C 22/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0113315

(22) 출원일자 2008년11월14일

심사청구일자 2008년11월14일

(30) 우선권주장

JP-P-2007-298577 2007년11월16일 일본(JP)

(71) 출원인

가부시키키가이샤 고베 세이코쇼

일본 효고켄 고베시 주오쿠 와키노하마쵸 2쵸메 10반26고

(72) 발명자

가지타 도미오

일본 효고켄 가코가와시 가나자와쵸 1반치 가부시키키가이샤 고베 세이코쇼 가코가와 제철소 내

야마모토 가요

일본 효고켄 가코가와시 가나자와쵸 1반치 가부시키키가이샤 고베 세이코쇼 가코가와 제철소 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김창세

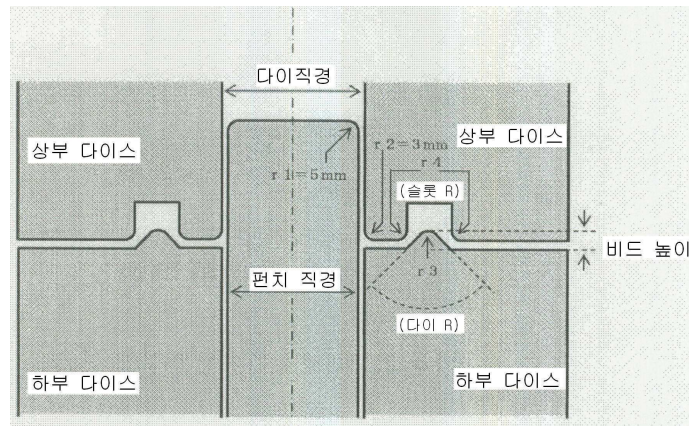
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 표면 처리 금속판

(57) 요약

본 발명은 금속판 표면에 수지 피막을 갖는 표면 처리 금속판으로서, 상기 수지 피막이, 아크릴우레테인계 수지 30 내지 50질량부 및 평균 입자 직경이 4 내지 20nm인 실리카 입자 50 내지 70질량부를 양자의 합계가 100질량부가 되도록 함유하고, 상기 아크릴우레테인계 수지 및 실리카 입자의 합계 100질량부에 대하여, 실레인 커플링제를 5 내지 25질량부의 비율로 더 함유하는 수지 피막 형성용 조성물로 형성된 것이다. 이러한 구성에 의해, 내식성, 딥 드로잉 가공성, 도장성이 우수해진다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

다카마츠 다츠야

일본 가나가와켄 요코스카시 우라고쵸 5쵸메 2931
반치 도호 가가꾸 고오교 가부시키키가이샤 내

야마무라 겐타로

일본 가나가와켄 요코스카시 우라고쵸 5쵸메 2931
반치 도호 가가꾸 고오교 가부시키키가이샤 내

기쿠치 노리유키

일본 가나가와켄 요코스카시 우라고쵸 5쵸메 2931
반치 도호 가가꾸 고오교 가부시키키가이샤 내

아키토 미키오

일본 도쿄도 주오쿠 아카시쵸 6반 4고 도호 가가꾸
고오교 가부시키키가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

금속판 표면에 수지 피막을 갖는 표면 처리 금속판으로서,

상기 수지 피막이, 아크릴우레테인계 수지 30 내지 50질량부 및 평균 입자 직경이 4 내지 20nm인 실리카 입자 50 내지 70질량부를 양자의 합계가 100질량부가 되도록 함유하고, 또한,

상기 아크릴우레테인계 수지 및 실리카 입자의 합계 100질량부에 대하여, 실레인 커플링제를 5 내지 25질량부의 비율로 함유하는 피막 형성용 수지 조성물로 형성된

표면 처리 금속판.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 아크릴우레테인계 수지가, 원료로서 폴리아이소시아네이트, 폴리올 및 다이하이드록시알케인산을 포함하고, 이들의 합계 3 내지 80질량부로부터 합성된 우레테인프리폴리머로부터 수득된 폴리우레테인 및 10 내지 97 질량부의 (메트)아크릴모노머로부터 수득된 (메트)아크릴계 폴리머를 포함하는 표면 처리 금속판.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 아크릴우레테인계 수지가, 폴리우레테인 및 (메트)아크릴계 폴리머 중 어느 한쪽 또는 양쪽의 구조 중에, 카본일기 및 하이드라진기 중 어느 한쪽 또는 양쪽을 갖는 표면 처리 금속판.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 아크릴우레테인계 수지가 120℃ 이상의 연화점을 갖고, 또한 스위드 록커 경도가 25 이상인 표면 처리 금속판.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

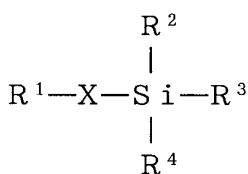
상기 수지 피막이 아조메틴 가교 구조를 갖는 표면 처리 금속판.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 실레인 커플링제가, 하기 화학식 (1)로 표시되는 구조를 갖는 표면 처리 금속판.

[화학식 1]



(상기 화학식 (1)에서, R¹은 글라이시독시기 또는 에폭시사이클로헥실기, R², R³은 저급 알콕시기, R⁴는 저급 알콕시기 또는 저급 알킬기, X는 저급 알킬렌기임)

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수치 피막의 부착량이 0.05 내지 1g/m²인 표면 처리 금속판.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은, 딥 드로잉성이 우수한 표면 처리 금속판에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 오디오 새시류, 컴퓨터 케이스, 모터 케이스, 폴리(pulley) 등, 자동차, 가전 제품, 건축재료로 사용되는 딥 드로잉 제품에 적합한 표면 처리 금속판에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 가정용 전기 제품의 부품에 사용되는 재료로는, 전기 아연 도금 강판이나 용융 아연 도금 강판 등의 아연 도금 강판이나, 내식성 및 도장성을 더욱 향상시키는 것을 목적으로 하여 상기 아연 도금 강판 상에 크로메이트 처리나 인산염 처리 등의 화성처리가 실시된 무기계 피막 처리 강판이 많이 사용되고 있다. 또한, 내식성을 더욱 향상시키거나, 도장성, 가공성을 향상시키는 것을 목적으로 하여, 크로메이트 처리가 실시된 표면 처리 강판 상에 유기 수치 피막을 형성한 수치 도장 강판이 제안되어 있다.

<3> 그러나, 가전 제품의 모터 케이스 등과 같이 딥 드로잉 가공이 실시되는 경우에는, 가공시에 수치 도장 강판과 금형 사이에 심한 슬라이드 마찰이 생기기 때문에, 슬라이드면의 수치 피막이 박리되어 흑색으로 변하는 흑화 현상이 발생하여, 제품의 외관을 심하게 손상시킴과 아울러, 발생한 흑화물이 주변 설비에 부착되어 다른 불량 이 발생한다는 문제가 있었다.

<4> 이들 문제 해결을 목적으로 하여 개량된 수치 피막이 여러 가지 제안되어 있고, 예컨대, 무기 고분자 화합물 및 고체 윤활제를 갖는 수치 피막이 형성된 윤활강판이나, 무기 고분자 화합물, 고체 윤활제에 더하여 수용성 수지를 갖는 수치 피막이 형성된 윤활 강판이 제안되어 있다. 그러나, 무기 고분자를 베이스로 한 피막 처리 강판은 잔류물 부착 내성이나, 딥 드로잉 가공 시의 피막의 흑화물 발생에 대한 개선 효과는 인정되지만, 강판에 용액을 도포할 때 생기는 틈 등의 도포 결함이나, 피막의 높은 투수성 때문에, 흑점 형상의 녹이나 백녹이 쉽게 발생하고, 또한 도장을 행한 경우의 도막의 밀착성이 열악해진다는 문제를 갖고 있었다.

<5> 또한, 최근, 환경 문제의 의식이 높아짐에 따라, 종래, 아연 도금 강판의 내식성 향상을 목적으로 사용되던 크로메이트 처리 대신, 6가 크롬을 사용하지 않은 강판의 사용이 확대되고 있다. 그 때문에, 내식성이 더 우수한 피막의 개발이 기대되고 있다.

<6> 내식성을 더욱 향상시킬 것을 목적으로 한 수치 피막으로서, 카복실기 함유 폴리우레테인 수치 또는 카복실기 함유 폴리우레테인 수치와 에틸렌-불포화카복실산 공중합체의 혼합물을 갖는 표면 처리 금속판이 제안되어 있다 (일본 공개특허공보 제2005-200757호, 일본 공개특허공보 제2006-43913호).

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<7> 그러나, 최근, 전기 제품의 고성능화 및 소형화가 더욱 진행되어, 가공품의 치수 정밀도에 대한 요구 레벨이 엄격화됨에 따라, 강판의 가공 조건도 한층 더 엄격해지고 있다. 특히, 딥 드로잉 가공이 실시되는 경우에는, 치수 정밀도를 높이기 위해, 가공되는 강판의 판 두께보다 좁은 클리어런스의 성형 장치가 사용되는 경우가 있고, 지금까지 이상으로 수치 도막과 금형 사이에서 심한 슬라이드 마찰이 생겨, 슬라이드면의 제품 외관이 열화하는 문제가 현실화되고 있다. 이러한 문제는, 상기 종래 기술의 피막 처리 강판에서도 마찬가지로 생기기 때문에, 지금까지 이상으로 가공 후의 제품 외관에 대한 개선 요구가 높아지고 있다.

<8> 본 발명은 상기 사정을 감안해서 이루어진 것으로, 내식성, 도장성 및 딥 드로잉 가공성이 더욱 향상된 표면 처리 금속판의 제공을 목적으로 한다.

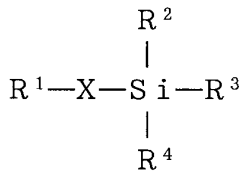
과제 해결수단

<9> 상기 과제를 해결할 수 있는 본 발명의 표면 처리 금속판은, 금속판 표면에 수치 피막을 갖는 표면 처리 금속판

으로서, 상기 수지 피막이 아크릴우레테인계 수지 30 내지 50질량부 및 평균 입자 직경이 4 내지 20nm인 실리카 입자 50 내지 70질량부를, 양자의 합계가 100질량부가 되도록 함유하고, 또한 상기 아크릴우레테인계 수지 및 실리카 입자의 합계 100질량부에 대하여, 실레인 커플링제를 5 내지 25질량부의 비율로 함유하는 피막 형성용 수지 조성물로 형성된 것이다.

- <10> 상기 아크릴우레테인계 수지는, 원료로서, 폴리아이소시아네이트, 폴리올 및 다이하이드록시알케인산을 포함하고, 이들의 합계 3 내지 80질량부로 합성된 우레테인프리폴리머로부터 취득된 폴리우레테인 및 10 내지 97질량부의 (메트)아크릴모노머로부터 취득된 (메트)아크릴계 폴리머를 포함하는 것인 것이 바람직하다. 또한, 상기 아크릴우레테인계 수지가, 폴리우레테인 및/또는 (메트)아크릴계 폴리머 중 적어도 한쪽의 구조 중에, 카본 일기 및 하이드라진기 중 적어도 한쪽을 갖는 것인 것이 바람직하다. 또한, 상기 수지 피막이 아조메틴 가교 구조를 갖는 것인 것이 더 바람직하다.
- <11> 상기 아크릴우레테인계 수지가, 120℃ 이상의 연화점을 갖고, 또한 스워드 록커 경도가 25 이상인 것이 바람직하다.
- <12> 상기 실레인 커플링제로는, 하기 화학식 (1)로 표시되는 구조를 갖는 것이 바람직하다.

화학식 1



- <13>
- <14> (상기 화학식 (1)에서, R¹은 글라이시독시기 또는 에폭시사이클로헥실기, R², R³은 저급 알콕시기, R⁴는 저급 알콕시기 또는 저급 알킬기, X는 저급 알킬렌기이다.)
- <15> 또한, 금속판에서의 상기 수지 피막의 부착량은 0.05 내지 1g/m²인 것이 바람직하다.
- <16> 본 발명의 표면 처리 금속판은 내식성, 딥 드로잉 가공성 및 도장성이 우수한 것이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <17> 본 발명의 표면 처리 금속판은, 금속판 표면에 수지 피막을 갖는 표면 처리 금속판으로서, 상기 수지 피막이 아크릴우레테인계 수지 30 내지 50질량부 및 평균 입자 직경이 4 내지 20nm인 실리카 입자 50 내지 70질량부를 함유하고, 상기 아크릴우레테인계 수지 및 실리카 입자의 합계 100질량부에 대하여, 실레인 커플링제를 5 내지 25질량부의 비율로 더 함유하는 수지 피막 형성용 조성물로 형성된 것인 것을 특징으로 한다. 이하, 본 발명에 대하여 구체적으로 설명한다.
- <18> (1) 피막 형성용 수지 조성물
- <19> (1-1) 아크릴우레테인계 수지
- <20> 본 발명에서 사용되는 아크릴우레테인계 수지는 (메트)아크릴계 폴리머와, 폴리우레테인을 포함한다. 이와 같이, (메트)아크릴계 폴리머와 폴리우레테인을 병용하는 것은 수지 성분을 (메트)아크릴계 폴리머만으로 하면, 높은 경도를 갖는 수지 피막이 되기 때문에 가공성(내후화성)은 확보되지만 유연성이 낮기 때문에 수지 피막에 크랙이 생겨, 내식성의 저하가 생기기 쉽게 된다. 그래서, 취득되는 수지 피막에 유연성을 부여할 수 있고, 또한 내약품성, 내마모성이 우수하며, 취득되는 수지 피막에 강도를 부여할 수 있는 폴리우레테인을 (메트)아크릴계 폴리머와 병용하는 것으로 하여, 수지 피막(표면 처리 금속판)의 가공성과 유연성을 양립시켰다.
- <21> 또, 본 발명에서 목적으로 하는 것은, 가공되는 강관의 관 두께보다 좁은 클리어런스의 금형을 사용하는 엄격한 가공 조건이 채용되는 경우에도, 흑화 현상 등의 외관 불량이가 생기지 않는 표면 처리 강관을 제공하는 것이다. 상술한 바와 같은 엄격한 가공 조건이 채용되는 경우, 강관에는 순간적으로 큰 힘이 가해진다. 이 때, 금속판 표면에 마련된 수지 피막은, 성형 장치와의 접촉에 의한 충격에도 견딜 수 있는 경도와 아울러, 강관의 변형에 추종할 수 있는 유연성을 구비해야 한다. 그래서, 본 발명에서는, 이들 양 성질을 구비한 표면 처리 강관으로 하기 위해, 상기 구성의 아크릴우레테인계 수지를 채용하는 것으로 한다.
- <22> 상기(메트)아크릴계 폴리머를 구성하는 (메트)아크릴계 모노머 성분으로는, (메트)아크릴산, 이타콘산, 크로톤

산 등의 카복실기를 갖는 모노머, 2-하이드록시(메트)아크릴산에틸, 2-하이드록시(메트)아크릴산프로필, 4-하이드록시(메트)아크릴산부틸 등의 수산기를 갖는 모노머, (메트)아크릴산에스터 등을 들 수 있다.

<23> 아크릴산에스터로는, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산부틸, 아크릴산2-에틸헥실, 아크릴산아이소옥틸, 아크릴산아이소노닐, 아크릴산아이소보닐, 아크릴산N,N-다이메틸아미노에틸, 아크릴산아이소부틸, 아크릴산2-메톡시에틸, 아크릴산3-메톡시부틸, 아크릴산라우릴, 아크릴산n-스테아릴, 아크릴산테트라하이드로퍼퓨릴, 아크릴산트라이메틸올프로페인, 아크릴산1,9-노난다이올 등을 들 수 있다. 메타크릴산에스터로는, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산n-부틸, 메타크릴산i-부틸, 메타크릴산t-부틸, 메타크릴산2-에틸헥실, 메타크릴산라우릴, 메타크릴산알킬, 메타크릴산트라이데실, 메타크릴산스테아릴, 메타크릴산사이클로헥실, 메타크릴산벤질, 메타크릴산아이소보닐, 메타크릴산글라이시딜, 메타크릴산테트라하이드로퍼퓨릴, 메타크릴산알릴, 메타크릴산2-메톡시에틸, 메타크릴산2-에톡시에틸, 다이메타크릴산에틸렌글라이콜, 다이메타크릴산트라이에틸렌글라이콜, 다이메타크릴산1,3-부틸렌글라이콜, 다이메타크릴산1,6-헥세인다이올, 다이메타크릴산폴리프로필렌글라이콜, 트라이메타크릴산트라이메틸올프로페인, 메타크릴산다이메틸아미노에틸, 메타크릴산다이에틸아미노에틸, 메타크릴산트라이플루오로에틸, 메타크릴산헵타데카플루오로데실 등을 들 수 있다. 이들 (메트)아크릴 모노머 성분은, 필요에 따라 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.

<24> 상기 (메트)아크릴계 모노머 성분 중에서도, 아크릴산부틸, 메타크릴산n-부틸이 특히 바람직하다.

<25> 본 발명에 관한 폴리우레테인은 폴리아이소시아나이드, 폴리올 및 하이드록시알케인산을 중합하여 수득되는 것인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는, 폴리아이소시아나이드, 폴리올 및 하이드록시알케인산으로부터 우레테인프리폴리머를 합성하고, 이것을 사슬 연장 반응시켜 수득된 것이다.

<26> 상기 우레테인프리폴리머를 구성하는 폴리아이소시아나이드 성분으로는, 1분자 중 2개 이상의 아이소시아나이드기를 갖는 것이 바람직하고, 구체적으로는, 4,4'-다이페닐메테인다이아이소시아나이드, 2,4'-다이페닐메테인다이아이소시아나이드, 2,2'-다이페닐메테인다이아이소시아나이드, 2,4-톨루엔다이아이소시아나이드, 2,6-톨루엔다이아이소시아나이드, 4,4-톨루엔다이아이소시아나이드, 1,4-나프탈렌다이아이소시아나이드, 1,5-나프탈렌다이아이소시아나이드, 1,2-페닐렌다이아이소시아나이드, 1,3-페닐렌다이아이소시아나이드, 1,4-페닐렌다이아이소시아나이드 등의 황변형의 폴리아이소시아나이드; o-자일릴렌다이아이소시아나이드, p-자일릴렌다이아이소시아나이드, m-자일릴렌다이아이소시아나이드 등의 난황변형의 폴리아이소시아나이드; 4,4'-다이사이클로메테인다이아이소시아나이드, 2,4'-다이사이클로메테인다이아이소시아나이드, 2,2'-다이사이클로메테인다이아이소시아나이드, 헥사메틸렌다이아이소시아나이드, 테트라메틸자일릴렌다이아이소시아나이드, 아이소포론다이아이소시아나이드, 라이신다이아이소시아나이드 등의 무황변형 폴리아이소시아나이드; 크루드톨루엔다이아이소시아나이드, 폴리페닐렌폴리메틸렌아이소시아나이드 등의 중합체를 들 수 있다. 이들 폴리아이소시아나이드는, 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 폴리아이소시아나이드 중에서도, 금속관의 외관을 양호하게 유지하는 관점에서는, 무황변형 아이소시아나이드를 이용하는 것이 가장 바람직하다.

<27> 상기 우레테인프리폴리머를 구성하는 폴리올 성분으로는, 1분자 중에 2개 이상의 하이드록실기를 갖는 것이 바람직하고, 저분자량 타입, 고분자량 타입 중 어느 것도 사용할 수 있다. 저분자량 타입으로는, 에틸렌글라이콜, 다이에틸렌글라이콜, 트라이메틸렌글라이콜, 트라이에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 부틸렌글라이콜, 헥사메틸렌글라이콜, 네오펜틸글라이콜, 1,4-사이클로헥세인다이메탄올, 솔비톨, 펜타에리트리톨, 글라이세린, 트라이메틸올프로페인, 트라이메틸올에테인 등을 들 수 있고, 상기 저분자량 타입의 폴리올 중에서는, 트라이메틸올프로페인, 1,4-사이클로헥세인다이메탄올이 바람직하다. 또한, 고분자량 타입으로는, 폴리에터폴리올, 폴리에스터폴리올, 에폭시폴리올, 실리콘폴리올 등을 들 수 있다.

<28> 상기 폴리에터폴리올로는, 예컨대, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 또는 테트라하이드로퓨란 등의 환식 옥사이드의 중합에 의해 수득된 생성물, 또는 1종 또는 2종 이상의 환식 옥사이드를, 물, 에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 다이에틸렌글라이콜, 사이클로헥세인다이메탄올, 글라이세린, 트라이메틸올프로페인, 펜타에리트리톨 또는 비스페놀A에 부가하는 것에 의해 수득되는 생성물 등을 들 수 있다.

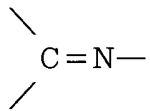
<29> 폴리에스터폴리올로는, 다이올과 2염기산을 중축합시켜 수득되는 것을 들 수 있고, 다이올 성분으로서, 에틸렌글라이콜, 다이에틸렌글라이콜, 1,4-부테인다이올, 네오펜틸글라이콜, 1,6-헥세인다이올, 1,5-메틸헥테인다이올, 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 등이, 2염기산으로는, 아디프산, 아이소프탈산, 텔레프탈산, 아젤라산, 세바스산, 그 외 다이머산 등을 각각 들 수 있다. 상기 「다이머산」이란, 보통, 탄소수 13 내지 22의 불포화 장쇄 지방족 모노카복실산 또는 그 에스터를 2량화시킴으로써 제조된 것으로, 구체적으로는, 탄

수소 18 및 22의 불포화 카복실산으로부터 유도된 탄소수 36 또는 44의 다이머산, 리놀산이나 리놀렌산과 같은 산을 포함하는 탄소수 18의 불포화 지방산으로부터 유도되는 다이머산 등이 있다. 상기 폴리에스터폴리올 중에서는, 다이머산 함유 폴리에스터폴리올이 바람직하다.

<30> 상기 우레테인프리폴리머를 구성하는 다이하이드록시알케인산으로는, 2,2-다이메틸올아세트산, 2,2-다이메틸올프로피온산, 2,2-다이메틸올뷰티르산, 다이메틸올뷰테인산 등을 들 수 있지만, 반응성, 용해성 등의 관점에서 다이메틸올프로피온산, 다이메틸올뷰테인산을 이용하는 것이 바람직하다.

<31> 본 발명의 표면 처리 금속판이 갖는 수지 피막은 아조메틴 가교 구조를 갖는 것인 것이 바람직하다. 아조메틴 가교 구조란, 다음 화학식 (2)로 표시되는 구조로서, 유기 하이dra진 화합물과, 케톤계 또는 알데하이드계 카본일 화합물과의 반응에 의해 형성된다.

화학식 2



<32>

<33> 아조메틴 가교 구조가 수지 피막 중에 형성됨으로써, 에탄올 함침포(含浸布)에 의한 왕복 마찰에 대한 견고도가 향상되고, 또한 수지 피막의 케니히 경도나 100% 모듈러스(신장률 100% 시의 인장 응력)가 증대하므로, 표면 처리 금속판의 제(諸) 물성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 유기 하이dra진 화합물과 카본일 화합물의 반응은 도막 중의 수분 및 수지의 중화에 사용되는 알칼리 성분의 제거(회발)에 의해 진행되기 때문에, 이러한 상태가 확립되는 조건이면, 온도에 관계없이 진행된다. 따라서, 가교 반응에 특별한 조작용을 행할 필요가 없다. 또한, 자기 가교성이 있으므로, 가교 반응에 포름알데하이드 등의 가교제의 첨가가 불필요하다.

<34> 상기 아조메틴 가교를 형성시킬 수 있는 아크릴우레테인계 수지의 형태로는, 이하의 1 내지 3의 형태를 들 수 있다.

<35> 1 : 아크릴우레테인계 수지가, 하이dra진기를 갖는 1종 이상의 폴리우레테인과, 카본일기를 갖는 1종 이상의 (메트)아크릴계 폴리머를 포함하는 형태,

<36> 2 : 아크릴우레테인계 수지가, 1종 이상의 폴리우레테인과, 1종 이상의 (메트)아크릴계 폴리머가, 각각 카본일기를 갖고, 또한 2개 이상의 하이dra진기를 갖는 화합물을 포함하는 형태,

<37> 3 : 아크릴우레테인계 수지가, 1종 이상의 폴리우레테인과, 1종 이상의 (메트)아크릴계 폴리머가, 각각 하이dra진기를 갖고, 또한 2개 이상의 카본일기를 갖는 화합물을 포함하는 형태.

<38> 폴리우레테인으로의 하이dra진기의 도입은 우레테인프리폴리머의 합성시 또는 우레테인프리폴리머의 사슬 연장 반응시에, 하이dra진기 등의 아이소시아네이트기와와의 반응성을 갖는 하이dra진 화합물이나 하이dra진기를 갖는 사슬 연장제를 사용하면 바람직하다. 또한, 이 때, 하이dra진기가 반응하는 것을 방지하기 위해, 모노알데하이드 또는 모노케톤으로 하이dra진기를 봉쇄해 두어야 한다. 이러한 하이dra진 화합물로는, 모노알데하이드 또는 모노케톤으로 하이dra진기를 봉쇄한 γ -하이dra록시부틸하이dra자이드, 비점 30 내지 200℃의 케톤/알데하이드로 하이dra진기가 봉쇄되고, 또한 에탄올아민과 반응시킨 세미카바자이드에틸메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 상기 하이dra진 화합물은 다이아민과 0.2 내지 2몰의 (메트)아크릴산 유도체(바람직하게는 에틸아크릴레이트)와의 반응 생성물과, 하이dra진을 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 또, 하이dra진기의 봉쇄에 사용한 모노알데하이드 및 모노케톤은, 우레테인아크릴계 수지를 포함하는 피막 형성용 수지 조성물로 형성된 수지 도막을 건조시킬 때에, 상기 수지 조성물의 수분산화에 사용한 알칼리 성분이 제거되어, 도막내부가 산성화됨으로써 하이dra진기로부터 이탈된다. 그 결과, 하이dra진기가 생성되고, 아조메틴 가교 반응이 생긴다.

<39> 상기 다이아민으로는, 탄소수 2 내지 15의 지방족 다이아민, 탄소수 6 내지 15의 지환족 및 방향족 다이아민을 들 수 있고, 구체적으로는, 에틸렌다이아민, 1,4-뷰테인다이아민, 1,6-헥세인다이아민, 2-메틸-1,5-헵테인다이아민, 2,2,2-트라이메틸-1,6-헥세인다이아민, 2,2,4- 및 2,4,4-트라이메틸-1,6-헥세인다이아민, 비스(4-아미노사이클로헥실)메테인 및 다이(아미노메틸)벤젠 등을 예시할 수 있다.

<40> 또, 하이dra진기를 갖는 폴리우레테인을 사용하는 경우, 폴리우레테인 100g 중에 있어서의 하이dra진기의 양은 2 내지 500밀리당량인 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 20 내지 200밀리당량이고, 더더욱 바람직하게는

50 내지 115밀리당량이다. 따라서, 상기 하이드라진 화합물의 사용량은, 폴리우레테인을 구성하는 폴리이소시아네이트가 갖는 아이소시아네이트기 1당량에 대하여, 상기 하이드라진 화합물 중의 아이소시아네이트기와의 반응성을 갖는 작용기가 100 내지 1000밀리당량으로 되도록 하는 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 300 내지 800밀리당량이며, 더더욱 바람직하게는 450 내지 600밀리당량이다.

- <41> 폴리우레테인으로의 카본일기의 도입은, 우레테인프리폴리머의 합성시 또는 우레테인프리폴리머의 사슬 연장 반응시에, 아이소시아네이트기와의 반응성을 갖는 작용기를 1개, 바람직하게는 2개 이상 갖는 카본일 화합물을 사용하면 바람직하다. 이러한 카본일 화합물로는, 다이하이드록시아세톤 등의 다이하이드록시케톤, 또한 다이아세톤아크릴아마이드와, 디아민 또는 알칸올아민과의 마이클 부가 반응에 의해 수득된 생성물 등을 들 수 있다. 또한, 사슬 연장 반응 시에 사용할 수 있는 카본일 화합물로는, 2몰의 다이아세톤아크릴아마이드와, 1몰의 디아민과의 마이클 부가 생성물을 들 수 있다.
- <42> 또, 카본일기를 갖는 폴리우레테인을 사용하는 경우, 폴리우레테인 100g 중에 있어서의 카본일기의 양은 2 내지 230밀리당량인 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 5 내지 180밀리당량이고, 더더욱 바람직하게는 10 내지 55밀리당량이다. 따라서, 카본일기를 갖는 폴리우레테인을 사용하는 경우, 상기 카본일 화합물의 사용량은 폴리우레테인을 구성하는 폴리이소시아네이트가 갖는 아이소시아네이트기 1당량에 대하여 상기 카본일 화합물 중 아이소시아네이트기와의 반응성을 갖는 작용기가 8 내지 880밀리당량으로 되도록 하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 19 내지 690밀리당량이고, 더더욱 바람직하게는 38 내지 211밀리당량이다.
- <43> 한편, 하이드라진기를 갖는 (메트)아크릴계 폴리머는, 하이드라진 또는 하이드라진-수화물과 반응하여 하이드라진기를 생성하는 작용기를 갖는 모노머 성분을 중합함으로써 수득된다. 구체적인 모노머 성분으로는, 크로톤산, α-클로로아크릴산, (메트)아크릴산, 산클로라이드 또는 이들의 에스터를 들 수 있고, 특히, 저분자량 알코올의 (메트)아크릴산 에스터가 바람직하게 사용된다. 저분자량 알코올의 (메트)아크릴산에스터로는, (메트)아크릴산메틸에스터, (메트)아크릴산에틸에스터, (메트)아크릴산프로필에스터, (메트)아크릴산아이소프로필에스터, (메트)아크릴산n-부틸에스터 등을 들 수 있다. 또한, 공중합 성분으로서, 염화바이닐, 불화바이닐 또는 염화바이닐리덴 등의 바이닐할라이드, 스타이렌, 치환 스타이렌 등의 바이닐-아릴 화합물, 뷰타다이엔, 2-클로로뷰타다이엔 등, 바이닐기를 갖는 화합물을 사용할 수도 있다. 이들 모노머 성분은 1종 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다.
- <44> 상기 모노머 성분을 중합시켜 수득된 호모 또는 코폴리머와 하이드라진 또는 하이드라진-수화물과 반응시킴으로써, 하이드라진기를 갖는 (메트)아크릴계 폴리머가 수득된다. 또, 하이드라진기로 전화(轉化)할 수 있는 작용기는, (메트)아크릴계 폴리머 100g 중에, 5 내지 300밀리당량이 존재하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 10 내지 200밀리당량이고, 더더욱 바람직하게는 20 내지 150밀리당량이다. 또한, 상기 하이드라진 또는 하이드라진-수화물의 사용량은 (메트)아크릴계 폴리머 100g에 대하여 5 내지 300밀리당량으로 하는 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 10 내지 200밀리당량이다.
- <45> 또, (메트)아크릴계 폴리머의 합성 후에, 폴리우레테인을 생성시키는(우레테인프리폴리머의 사슬 연장 반응을 행하는) 경우에는, (메트)아크릴계 폴리머에 도입된 하이드라진기를, 모노알데하이드나 모노케톤으로 봉쇄해 두는 것이 바람직하다.
- <46> (메트)아크릴계 폴리머로의 카본일기의 도입은, (메트)아크릴계 모노머 성분으로서, 카본일기 함유 모노머를 사용하면 바람직하다. 이러한 카본일기 함유 모노머로는, 아크롤레인, 메타크롤레인, 다이아세톤아크릴아마이드, 아크릴아마이드피발알데하이드, 메타크릴아마이드피발알데하이드, 다이아세톤아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- <47> 또, 카본일기를 갖는 폴리(메트)아크릴계 폴리머를 사용하는 경우, 폴리(메트)아크릴계 폴리머 100g 중의 카본일기의 양은 2 내지 230밀리당량인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 5 내지 180밀리당량이며, 더 바람직하게는 10 내지 55밀리당량이다.
- <48> 상기 2의 형태에서 사용되는 2개의 하이드라진기를 갖는 화합물로는, 다이카복실산다이하이드라자이드를 들 수 있고, 구체적으로는, 옥살산다이하이드라자이드, 말론산다이하이드라자이드, 석신산다이하이드라자이드, 글루탈산다이하이드라자이드, 아디프산다이하이드라자이드 등을 들 수 있다. 상기 3의 형태에서 사용되는 2개의 카본일기를 갖는 화합물로는, 글라이옥살, 2,5-헥세인다이온, 글루탈다이알데하이드, 석신산다이알데하이드 등의 다이- 또는 폴리케톤 또는 폴리알데하이드를 예시할 수 있다.
- <49> 하이드라진기를 갖는 폴리우레테인과, 카본일기를 갖는 폴리(메트)아크릴계 폴리머를 사용하는 경우(상기 1의 형태), 이들의 배합량은, 폴리우레테인 중에 존재하는 하이드라진기 1당량에 대하여, 카본일기가 0.02 내지 1.6

당량 존재하도록 하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 0.05 내지 0.9당량이다.

- <50> 상기 2개의 하이드라진기를 갖는 화합물을 사용하는 경우(즉, 상기 2의 형태), 상기 화합물의 사용량은, 아크릴우레테인계 수지 중 폴리우레테인 및/또는 (메트)아크릴계 폴리머에서 유래하는 카본일기 1당량에 대하여, 0.02 내지 1.6당량이 되도록 하는 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.05 내지 0.9당량이다.
- <51> 한편, 상기 2개의 카본일기를 갖는 화합물을 사용하는 경우(상기 3의 형태), 그 사용량은 아크릴우레테인계 수지 중에 존재하는 폴리우레테인 및/또는 (메트)아크릴계 폴리머에서 유래하는 하이드라진기 1당량에 대하여, 0.02 내지 1.6당량이 되도록 하는 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.05 내지 0.9당량이다.
- <52> 상기 아크릴우레테인계 수지는, 개별적으로 합성한 (메트)아크릴계 폴리머 성분과 폴리우레테인 성분을 혼합한 것이라도 좋지만, 본 발명에 있어서는, 폴리우레테인 또는 우레테인프리폴리머를 합성한 후, 폴리우레테인(또는 우레테인프리폴리머)을 합성한 것과 같은 계(系) 내에서, 이들의 존재 하에 (메트)아크릴계 모노머의 중합 반응을 행하여 수득된 것인 것이 바람직하다. 폴리우레테인과 (메트)아크릴계 폴리머를 동일계 내에서 합성함으로써, 아크릴우레테인계 수지 중의 폴리우레테인과 (메트)아크릴계 폴리머의 혼합 상태를 더 균일하게 유지할 수 있기 때문이다.
- <53> 따라서, 본 발명에 따른 아크릴우레테인계 수지의 제조 방법으로는, 우레테인 성분을 합성한 후에, 동일계 내에서 아크릴 성분을 중합하는 것이면 특별히 제한되지 않고, 종래 공지된 방법을 이용할 수 있다. 또, 후술하는 바와 같이, 본 발명에 따른 아크릴우레테인계 수지는 수성 분산체(分散體)로서 사용되기 때문에, 아크릴우레테인계 수지의 제조 단계에서 수분산체로 해 두는 것이 바람직하다. 예컨대, 우레테인프리폴리머의 제조에 이어서, (메트)아크릴계 모노머 성분의 중합 반응을 행하고, 그 후, 수득된 아크릴우레테인계 수지를 수분산시키는 방법; 우레테인프리폴리머를 제조하고, 수분산시킨 후, (메트)아크릴계 모노머 성분을 중합하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, (메트)아크릴계 모노머를 중합 금지제와 함께 우레테인프리폴리머의 합성계 내에 첨가해 줌으로써, (메트)아크릴계 모노머를 우레테인프리폴리머의 합성시의 용매로서 사용할 수 있다. 이 경우, 우레테인프리폴리머를 합성한 후에, 라디칼 중합 개시제를 첨가함으로써, (메트)아크릴계 모노머를 중합하면 좋다.
- <54> 우레테인프리폴리머를 합성할 때의 폴리이소시아리아네이트와 폴리올과의 혼합비는 NCO/OH비로 1.0 내지 2.0으로 하는 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 1.2 내지 1.9이고, 더더욱 바람직하게는 1.3 내지 1.7이다.
- <55> 또한, 폴리이소시아리아네이트, 폴리올에 대한 하이드록시알케인산의 사용량은 우레테인프리폴리머의 산가가 20 내지 80mgKOH/g이 되는 양으로 사용하는 것이 바람직하다.
- <56> 우레테인프리폴리머 합성시의 온도는 특별히 한정되지 않지만, 60 내지 95℃의 온도로 하는 것이 바람직하다. 또한, 우레테인프리폴리머의 합성시에는, 필요에 따라 중합 촉매를 사용할 수도 있다. 중합 촉매로는, 카복실산의 주석(II)염 등의 유기 화합물, 3급 아민, 알칼리 금속 수산화물, 알코올레이트 및 페놀레이트 등의 강염기 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 다이-n-옥틸머캅타이드, 다이뷰틸주석말레이트, 다이뷰틸주석다이아세테이트, 다이뷰틸주석다이라우레이트를 들 수 있다.
- <57> 상기 우레테인프리폴리머의 중량 평균 분자량(Mw)은 400 내지 10000인 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 3000 내지 9000이며, 더더욱 바람직하게는 4000 내지 8000이다. 또한, 상기 중량 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는 값이다(폴리스타이렌 환산값).
- <58> 본 발명에 따른 폴리우레테인 성분은, 우레테인프리폴리머를 사슬 연장제에 의해 사슬 연장하여 수득되는 것이 바람직하다. 사슬 연장 반응은, 수분산화 전, 수분산화 후, 또는 수분산화와 동시에 행할 수 있다.
- <59> 사슬 연장제로는, 에틸렌디아민, 다이에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 프로필렌디아민, 뷰틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 사이클로헥실렌디아민, 피페라진, 2-메틸피페라진, 페닐렌디아민, 톨일렌디아민, 자일릴렌디아민, 트리스(2-아미노에틸)아민, 3,3'-다이나이트로벤진, 4,4'-다이아미노페닐메테인, 멘테인디아민, m-자일렌디아민, 아이소포론디아민, 아이소포론디아민, 하이드라진 유도체, 또는 물 등을 들 수 있고, 이들 중에서는 하이드라진 유도체가 가장 바람직하다. 하이드라진 유도체로는, 예컨대, 하이드라진: 하이드라진-수화물; 메틸하이드라진, 에틸하이드라진 등의 모노 치환 하이드라진; 2-하이드록시에틸하이드라진, 2-하이드록시프로필하이드라진 등의 하이드록시알킬 치환 하이드라진; 메틸렌다이하이드라진, 에틸렌다이하이드라진, 프로필렌다이하이드라진 등의 알킬렌다이하이드라진; 옥살산다이하이드라자이드, 말론산다이하이드라자이드, 석신산다이하이드라자이드, 글루탈산다이하이드라자이드, 아디프산다이하이드라자이드, 세바스산다이하이드라자이드, 지방족 다이카복실산다이하이드라자이드, 불포화 지방족 다이카복실산다이하이드라자이드, 방향족 다이카복실산다이하이드라자이드, 말레산다이하이드라자이드, 프탈산다이하이드라자이드, 아이소프탈산다이하이드라자이드, 카보다

이하이드라자이드 등의 다이하이드라자이드류를 들 수 있다. 이들 중에서도 하이드라진-수화물이 바람직하게 사용된다.

- <60> 상기 사슬 연장제는, 우레테인프리폴리머 중의 NCO기 1당량에 대하여, 사슬 연장제 중의 작용기가 0.3 내지 1.7 당량이 되도록 사용하는 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.5 내지 1.5당량이며, 더더욱 바람직하게는 0.8 내지 1.2당량이다.
- <61> 상기 우레테인프리폴리머 또는 폴리우레테인은, 염기로 중화함으로써, 수중으로 유화(乳化) 분산시킬 수 있다. 또, 이 때 계 내에 카복실기나 카복실기의 알킬에스터를 포함하는 (메트)아크릴계 폴리머(자세하게는 후술함)가 존재하면, 우레테인프리폴리머 또는 폴리우레테인과 마찬가지로 (메트)아크릴계 폴리머 유래의 카복실기도 중화된다. 이 때 사용 가능한 중화제로는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화바륨, 수산화리튬 등의 알칼리 금속의 수산화물; 암모니아; 트라이에틸아민, N,N-다이메틸부틸아민, N,N-다이메틸알릴아민, N-메틸피롤리딘, 테트라메틸다이아미노메테인, 트라이메틸아민 등의 3급 아민; N-메틸에틸아민, 다이아이소프로필아민, 다이에틸아민 등의 2급 아민; 프로필아민, t-부틸아민, sec-부틸아민, 아이소부틸아민, 1,2-다이부틸프로필아민, 3-펜틸아민 등의 1급 아민; 모포린, N-메틸모포린, N-에틸모포린 등의 모포린계 화합물; 피페라진, 하이드록시에틸피페라진, 2-메틸피페라진, 아미노에틸피페라진 등의 피페라진계 화합물; N,N-다이에틸에탄올아민, N,N-다이부틸에탄올아민, N-(β-아미노에틸)에탄올아민, N-메틸에탄올아민, N-메틸다이에탄올아민, N-에틸에탄올아민, N-n-부틸에탄올아민, N-n-부틸다이에탄올아민, N-t-부틸에탄올아민, N-t-부틸다이에탄올아민, N-(β-아미노에틸)아이소프로판올아민, N,N-다이에틸아이소프로판올아민, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올 등의 아미노 알코올류; 에틸렌다이아민, 다이에틸렌트라이아민, 트라이에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 아미노에틸에탄올아민, 1,6-헥사메틸렌다이아민, 메타자일렌다이아민, 1,2-다이아미노프로페인, 1,4-다이아미노부테인 등의 다이아민류; 코코넛아민, 옥틸아민, 라우릴아민, 스테아릴아민, 올레일아민 등의 지방족 아민류와 그들의 EO 부가체 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 피막 형성 시에 휘발하여 중화제가 잔존할 우려가 없는 암모니아나 트라이에틸아민이 바람직하고, 더 바람직한 것은 트라이에틸아민이다.
- <62> 우레테인프리폴리머의 합성 후, 또는 우레테인프리폴리머의 사슬 연장 반응 후의 계 내에, 상기 (메트)아크릴계 모노머와 중합 개시제를 첨가하고, 또한, (메트)아크릴계 모노머를 반응 용매로서 사용한 경우에는, 우레테인프리폴리머의 합성 후 또는 우레테인프리폴리머의 사슬 연장 반응 후의 계 내에 중합 개시제를 첨가하여, (메트)아크릴계 모노머의 중합을 행한다.
- <63> (메트)아크릴계 모노머의 사용량은, 우레테인프리폴리머의 구성 성분인 폴리아이소사이아네이트, 폴리올 및 하이드록시알케인산의 합계 3 내지 80질량부에 대하여, 10 내지 97질량부로 하는 것이 바람직하다. 이 경우, 상기 우레테인프리폴리머와 (메트)아크릴계 모노머의 사용 비율은 생성되는 (메트)아크릴계 폴리머의 유리 전이 온도에 의해 좌우되지만, 우레테인프리폴리머와 (메트)아크릴계 모노머의 합계를 100질량부로 한 경우에, 우레테인프리폴리머 성분 3 내지 50질량부에 대하여, (메트)아크릴계 모노머 50 내지 97질량부로 하는 것이 바람직하고, 우레테인프리폴리머 성분 3 내지 40질량부에 대하여, (메트)아크릴계 모노머 60 내지 97질량부로 하는 것이 더 바람직하다. 또, Fox의 식으로부터 유도되는 (메트)아크릴계 폴리머의 유리 전이 온도는 -30 내지 90℃ 인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 -20 내지 80℃이다. 또한, 본 발명에 따른 (메트)아크릴계 폴리머의 산가는 0 내지 400mgKOH/g인 것이 바람직하다.
- <64> (메트)아크릴계 모노머 중합 시의 중합 개시제로는, 아조비스아이소부틸로나이트릴 및 그 염산염, 4,4'-아조비스(4-사이아노발레르산) 등의 아조 화합물; 벤조일퍼옥사이드, 다이큐밀퍼옥사이드, 라우일로일퍼옥사이드, 큐멘하이드로퍼옥사이드 등의 유기 과산화물이나, 과황산칼륨, 과황산나트륨, 과황산암모늄, 과붕소산염, 과석신산염 등의 무기 과산화물 등의 과산화물을 들 수 있다.
- <65> 중합 개시제의 사용량은, (메트)아크릴계 모노머의 전체 질량에 대하여, 0.05 내지 3질량%로 하는 것이 바람직하다. (메트)아크릴계 모노머 중합 시의 온도는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 30 내지 100℃, 더 바람직하게는 50 내지 70℃에서 중합 반응을 행하는 것이 바람직하다.
- <66> (메트)아크릴계 모노머는, 중합 반응에 앞서 유화(乳化)시켜 두어도 좋고, 예컨대, 우레테인프리폴리머의 유화와 동시, 또는, 우레테인프리폴리머의 사슬 연장시에 행할 수 있지만, 우레테인프리폴리머의 유화와 동시에 하는 것이 바람직하다. 또한, 필요에 따라, 음이온성 계면활성제를 사용할 수도 있다.
- <67> 본 발명의 아크릴우레테인계 수지의 합성시에는(상기 우레테인프리폴리머의 합성, 우레테인프리폴리머의 사슬 연장 반응 및 (메트)아크릴폴리머의 중합 반응), 공지된 유기 용제를 사용할 수 있다. 유기 용제로는, 톨루엔,

자일렌 등의 방향족계 용제; 아세트산메틸, 아세트산에틸 등의 에스테르계 용제; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸아이소부틸케톤, 사이클로헥산온 등의 케톤계 용제; 에틸렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트 등의 글라이콜에터에스테르계 용제; 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올 등의 알코올계 용제; 다이메틸폼아마이드, 다이메틸아세트아마이드, N-메틸피롤리돈 등의 용제를 들 수 있다. 이들 유기 용제는, 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 또한, 우레테인 성분의 중합 시에는, (메트)아크릴모노머 성분을 용매로서 사용할 수도 있다. 또, 이 경우, 중합 금지제로는 종래 공지된 것이면 어느 것이라도 사용할 수 있지만, 바람직한 것으로는 메톡시페놀을 들 수 있다.

<68> 본 발명에 있어서는, 아크릴우레테인계 수지는 물 또는 물을 주성분(50질량% 이상)으로 하는 수계 용제에 용이하게 분산되는 자가 분산형인 것이 바람직하다. 그러나 아크릴우레테인계 수지가 물 또는 수계 용제에 분산되지 않는 경우, 이것을 기계적으로 분산시키면, 에멀전의 입자 직경이 커져 저장 안정성이 열악해지는 경우가 있다. 따라서, 이러한 경우에는, 필요에 따라 계면활성제를 사용할 수도 있다.

<69> 계면활성제로는, 비이온, 음이온, 양이온 계면활성제 등의 종래 공지된 계면활성제를 사용할 수 있지만, 발명의 효과 발현이 저해되지 않도록, 목적에 따라, 종류와 사용량을 선택하는 것이 바람직하다. 비이온 계면활성제로는, 폴리옥시에틸렌옥틸에터, 폴리옥시에틸렌데실에터, 폴리옥시에틸렌도데실에터, 폴리옥시에틸렌마이크로에틸에터, 폴리옥시에틸렌세틸에터, 폴리옥시에틸렌스테아릴에터, 폴리옥시에틸렌올레일에터, 폴리옥시에틸렌아이소스테아릴에터, 폴리옥시에틸렌베헤닐에터, 폴리옥시에틸렌-2-에틸-헥실에터, 폴리옥시에틸렌알킬에터, 폴리옥시에틸렌알킬에터(합성계), 네로우형 폴리옥시에틸렌알킬에터, 폴리옥시에틸렌옥틸도데실(게르베형)에터, 폴리옥시에틸렌스타이렌화 페닐에터, 폴리옥시에틸렌β-나프틸에터, 폴리옥시에틸렌 경화 피마자유 에터, 폴리옥시에틸렌글라이콜모노알킬지방산 에스터, 폴리에틸렌글라이콜다이알킬지방산 에스터, 폴리옥시에틸렌술티탄모노라우르산 에스터 등을 들 수 있다.

<70> 또한, 비이온 계면활성제만으로는 안정적인 수성 분산체를 얻기 어려운 경우가 있기 때문에, 음이온 계면활성제, 반응성 계면활성제 등을 병용하는 것이 바람직하다. 음이온 계면활성제로는, 반경화 우지 지방산 비누 나트륨염, 스테아르산 비누 나트륨염, 올레산 비누 칼륨염, 검로진계 불균화 로진 나트륨염, 알켄일석신산 다이칼륨염, 도데실황산에스터 나트륨염, 폴리옥시에틸렌알킬(C12, C13)에터황산에스터 나트륨염, 폴리옥시에틸렌도데실황산에스터 암모늄염, 도데실벤젠설포산 나트륨염, 양이온 활성제로서 고급 알킬모노 아민염, 다이알킬에틸메틸에틸황산 암모늄염 등을 들 수 있다.

<71> 또한, 반응성 계면활성제로는, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에터 및 그의 황산에스터염, 설포석신산형, 알켄일폴리옥시알킬렌인산에스터, 폴리옥시에틸렌알킬인산암모늄글라이시딜에터 부가물 등을 들 수 있다. 또한, 계면활성제 대신, 폴리바이닐알코올과 같은 보호 콜로이드를 사용해도 좋다.

<72> 구체적인 수성 분산체화의 방법으로는, 예컨대, (메트)아크릴계 모노머 함유 프리폴리머를 아민으로 중화한 후, 여기에, 계면활성제, 중합 촉매 및 물을 가하여 중합 반응을 시킴으로써 중합물을 수분산체화시키는 방법; (메트)아크릴계 모노머 함유 프리폴리머를 아민으로 중화한 것과 중합 촉매를, 계면활성제와 물로 이루어지는 수용액에 첨가하여 중합 반응을 행함으로써 중합물을 수분산체화시키는 방법이 있다. 어느 경우든, 계면활성제의 사용량은, (메트)아크릴계 모노머의 총 질량에 대하여 0 내지 30질량%로 하는 것이 바람직하다. 또, 상기 방법에서는, 중화제(아민)를 물과 혼합시킨 후에, (메트)아크릴계 모노머 함유 프리폴리머를 유화시켜도 좋다.

<73> (1-2) 아크릴우레테인계 수지의 배합량

<74> 본 발명에서 사용하는 피막 형성용 수지 조성물은, 상술한 아크릴우레테인계 수지 30 내지 50질량부 및 평균 입자 직경이 4 내지 20nm인 실리카 입자 50 내지 70질량부를 합계 100질량부가 되도록 함유하고, 상기 합계 100질량부에 대하여, 실레인 커플링제를 5 내지 25질량부의 비율로 더 함유하는 것을 특징으로 한다. 또, 아크릴우레테인계 수지의 수성 분산체를 이용하는 경우는, 아크릴우레테인계 수지 수성 분산체의 비휘발성 수지 성분을 30 내지 50질량부로 하는 것이 바람직하다.

<75> 상기 아크릴우레테인계 수지 성분이 너무 적어지면, 내식성 및 도장성이 열화되는 경향이 있다. 한편, 상기 아크릴우레테인계 수지 성분이 너무 많아지면, 내후화성이 저하되는 경향이 있다. 이러한 관점에서, 상기 아크릴우레테인계 수지는 30질량부 이상, 보다 바람직하게는 35질량부 이상, 40질량부 이하 함유되는 것이 바람직하다. 여기서, 상기 아크릴우레테인계 수지 수성 분산체의 비휘발성 수지 성분은 상술한 아크릴우레테인계 수지이고, 비휘발성 수지 성분은 수성 분산액의 기술 분야에서 공지된 방법에 의해 측정할 수 있으며, 예컨

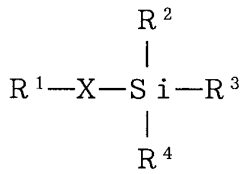
대, 수성 분산액을 100℃ 내지 130℃에서 1 내지 3시간 가열했을 때의 증발 잔류분이다.

- <76> 상기, 내후화성의 저하는, 예컨대, 모터 케이스와 같이 엄격한 딥 드로잉 가공에서, 가공 시의 금형 슬라이드 및 금속판과의 마찰열의 발생에 의해, 수지 도장 금속판에 형성된 피막이 깎여 박리됨과 아울러, 피막 중의 수지 성분이 연화하여 제품의 슬라이드면에 검게 부착되기 때문이라고 생각된다. 이 흑화 현상은 박리된 피막(수지 성분)과 일부 아연 도금층으로부터 박리된 아연 가루 및 프레스유가 혼재-혼련된 흑화물이 금형에 부착되고, 또한 제품 표면에 전사되어 발생한다.
- <77> 일반적으로 프레스 가공 시의 금형 온도는 약 120℃까지 상승하는 것으로 추정되고, 박리되는 피막 중에 포함되는 수지 성분의 연화점(연화 온도)이 120℃ 이하이면 이 현상이 더욱 현저하게 발현된다.
- <78> 따라서, 본 발명의 피막 형성용 수지 조성물에 사용되는 상기 아크릴우레테인계 수지가 120℃ 이상의 연화점을 갖는 것이 바람직하다.
- <79> 또한, 흑화 현상을 경감시키기 위해, 프레스 가공 시의 피막 박리량을 삭감하고, 또한 제품에의 부착을 억제해야 한다. 이 때문에, 상기 아크릴우레테인계 수지의 필름 특성으로서, 스위드 록커 경도(SW 경도)가 25 이상인 것이 바람직하다. 즉, 상기 아크릴우레테인계 수지를 딱딱하게 함으로써, 금속 표면에 형성되는 피막의 경도를 향상시켜, 금형 슬라이드의 피막에의 손상을 경감시키고 아울러, 박리된 피막 자체도 딱딱해지기 때문에, 금형에의 부착 및 제품에의 전사가 억제되는 효과가 발현된다.
- <80> 이러한 관점에서, 상기 아크릴우레테인계 수지가 120℃ 이상의 연화점을 갖고, 또한 스위드 록커 경도가 25 이상인 것이 바람직하다.
- <81> (1-3) 실리카 입자
- <82> 본 발명에서 사용되는 피막 형성용 수지 조성물은 상술한 아크릴우레테인계 수지 30 내지 50질량부에 대하여, 실리카 입자를 50질량부 이상, 바람직하게는 60질량부 이상으로 하고, 70질량부 이하, 바람직하게는 65질량부 이하 함유한다(단, 아크릴우레테인계 수지 성분과 실리카 입자의 합계량을 100질량부로 함).
- <83> 상기 실리카 입자는 수득되는 수지 피막에 내식성, 도장성을 부여함과 아울러, 피막의 경도를 높여 딥 드로잉 가공성을 향상시킨다. 실리카 입자의 함유량이 50질량부보다 적어지면, 딥 드로잉 가공성이 저하되는 경향이 있다. 한편, 실리카의 함유량이 70질량부를 초과하면, 수지 피막의 막 제조성이 저하되어 내식성이 저하되는 경향이 있다.
- <84> 상기 실리카 입자에 의한 효과를 최대한 발휘시키기 위해서는, 실리카 입자의 평균 입자 직경이 4 내지 20nm의 범위에 있는 것이 바람직하다. 실리카 입자의 평균 입자 직경이 작아질수록, 수지 피막의 내식성은 향상되지만, 평균 입자 직경이 4nm 정도 미만이면, 내식성의 향상 효과가 포화되는 경향이 있고, 또한 수지 수성 분산액의 안정성이 저하되어 겔화되기 쉽기 때문이다. 한편, 실리카 입자의 평균 입자 직경이 20nm를 초과하면, 수지 피막의 막 제조성이 저하되어 내식성, 도장성이 저하되는 경향이 있다.
- <85> 또, 실리카 입자의 평균 입자 직경의 측정 방법으로는, 시어즈법(4 내지 6nm) 또는 BET법(4 내지 20nm)을 채용하는 것이 바람직하다.
- <86> 본 발명에 따른 피막 형성용 수지 조성물에 사용 가능한 실리카 입자로는, 보통, 콜로이드실리카로서 알려져 있는 것이 바람직하고, 예컨대, 「스노우 텍스(등록 상표)」 시리즈(닛산 화학 공업사 제품의 콜로이드실리카)의 「XS」, 「SS」, 「40」, 「N」, 「UP」 등이 바람직하게 사용된다.
- <87> (1-4) 실레인 커플링제
- <88> 본 발명에서 사용하는 피막 형성용 수지 조성물은 실레인 커플링제를 함유한다. 실레인 커플링제는 내식성, 딥 드로잉 가공성, 도장성 등의 향상에 더하여, 금속판과 금속판 상에 형성되는 수지 피막과의 밀착성 향상에 기여한다.
- <89> 피막 형성용 수지 조성물 중의 실레인 커플링제의 함유량은, 상술한 아크릴우레테인계 수지(비휘발성 수지 성분)와 실리카 입자의 합계 100질량부에 대하여, 5질량부 이상, 바람직하게는 7질량부 이상이고, 25질량부 이하, 바람직하게는 20질량부 이하이다. 실레인 커플링제의 함유량이 너무 적으면, 상술한 아크릴우레테인계 수지와 실리카 입자 등의 반응성이 저하되어, 내식성, 도장성, 딥 드로잉 가공성 등이 저하된다. 한편, 실레인 커플링제의 함유량이 너무 많으면, 겔 형성물이 생겨 후술하는 수지 수성 분산액의 안정성이 저하되거나, 반응에 기여하지 않는 실레인 커플링제 양이 많아져, 금속판과 금속판 상에 형성되는 수지 피막의 밀착성이 저하되

는 경우가 있다.

<90> 상기 실레인 커플링제로는, 화학식 (1)의 실레인 커플링제를 사용하는 것이 바람직하다.

<91> [화학식 1]



<92>

<93> 상기 화학식 (1)에서, R¹은 글라이시독시기 또는 에폭시사이클로헥실기, R², R³은 저급 알콕시기, R⁴는 저급 알콕시기 또는 저급 알킬기, X는 저급 알킬렌기를 나타낸다. 여기서 「저급」이란, 탄소수가 1 내지 5, 더 바람직하게는 탄소수가 1 내지 3인 것을 의미한다.

<94> 상기 실레인 커플링제를 함유시킴으로써, 수지 수성 분산액의 도장성, 수득되는 표면 처리 금속판의 내식성이 향상된다. 상기 화학식 (1)로 표시되는 말단에 글라이시독시기를 갖는 실레인 커플링제로는, 예컨대, γ-글라이시독시프로필트라이메톡시실레인, γ-글라이시독시프로필메틸다이에톡시실레인, 바이닐-트리스(β-메톡시에톡시)실레인 등을 들 수 있다. 글라이시독시기를 갖는 실레인 커플링제는 아크릴우레테인계 수지에 대한 가교 반응성이 많기 때문에, 글라이시독시기를 갖는 실레인 커플링제를 이용함으로써 수득되는 수지 피막이 강고하게 되어, 내식성 및 딥 드로잉 가공성이 향상된다.

<95> (1-5) 그 밖의 첨가제

<96> 본 발명에서는, 보다 강고한 피막을 형성시키기 위해, 작용기간 반응을 이용한 화학 결합에 의해 폴리머 사슬끼리를 가교시켜도 좋다. 이 폴리머 사슬끼리의 가교 형성에 이용되는 가교제로는, 카복실기와 반응할 수 있는 작용기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 가교제이면 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 솔비톨폴리글라이시딜에터, (폴리)글라이세롤폴리글라이시딜에터, 펜타에리스톨폴리글라이시딜에터, 트라이메틸올프로페인폴리글라이시딜에터, 네오헨틸글라이콜다이하이드리드, (폴리)에틸렌글라이콜글라이시딜에터 등의 폴리글라이시딜에터류나, 폴리글라이시딜아민류 등의 글라이시딜기 함유 가교제; 4,4-비스(에틸렌이민카본일아미노)다이페닐메테인, N,N-헥사메틸렌-1,6-비스(1-아지리딘카복시아마이드), N,N-다이페닐메테인-4,4-비스(1-아지리딘카복시아마이드), 툴루엔비스아지리딘카복시아마이드 등의 2작용 아지리딘 화합물; 트라이-1-아지리딘일포스핀옥사이드, 트리스[1-(2-메틸)아지리딘일]포스핀옥사이드, 트라이메틸올프로페인트리스(β-아지리딘일프로피오네이트), 트리스-2,4,6-(1-아지리딘일)-1,3,5-트리아진, 테트라메틸프로페인트트라아지리딘일프로피오네이트 등의 3작용 이상의 아지리딘 화합물 또는 이들의 유도체 등의 아지리딘일기 함유 가교제를 적합한 예로서 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상을 이용할 수 있다.

<97> 상기 가교제는, 상기 아크릴우레테인계 수지 100질량부에 대하여, 1질량부 이상, 더 바람직하게는 5질량부 이상이고, 20질량부 이하, 더 바람직하게는 15질량부 이하의 비율로 사용하는 것이 바람직하다. 가교제의 사용량이 너무 적으면, 화학 결합에 의한 가교의 효과(강고한 피막의 형성에 의한 내식성, 딥 드로잉 가공성의 향상 효과)가 충분히 얻어지지 않고, 한편, 지나치게 많은 경우에는, 증점(增粘)하여 수지 수성 분산액의 안정성이 저하되는 경우가 있다.

<98> 또한, 상기 수지 피막 형성용 조성물에는, 내식성, 딥 드로잉 가공성 등을 저하시키지 않는 범위에서, 윤활제가 함유되어 있어도 좋다. 상기 윤활제로는, 예컨대, 폴리에틸렌 왁스, 산화폴리에틸렌 왁스, 산화폴리프로필렌 왁스, 카나바 왁스, 파라핀 왁스, 몬탄 왁스, 라이스 왁스, 테프론(등록 상표) 왁스, 2황화탄소, 흑연 등의 고체 윤활제를 들 수 있고, 이들 고체 윤활제 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있게 된다.

<99> (2) 수지 수성 분산액의 조정, 수지 피막의 형성 방법

<100> 본 발명의 표면 처리 금속판(수지 피막)의 제조에는, 상기 피막 형성용 조성물이 물 또는 물을 주성분으로 하는 용매에 분산된 수지 수성 분산액을 이용한다. 본 발명에서 사용하는 수지 수성 분산액에는, 수지 도막의 형성 및 수득되는 피막의 물성을 향상시키기 위해, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서, 희석 용매, 피막 형성 방지제, 레벨링제, 소포제, 침투제, 유화제, 조막조제, 착색 안료, 증점제 및 윤활제 등을 함유시켜도 좋다.

<101> 상기 수지 수성 분산액의 조정 방법은 특별히 한정되지 않고, 상기 아크릴우레테인계 수지의 수성 분산체에, 실리카 입자, 실레인 커플링제 및 필요에 따라 이용되는 가교제, 윤활제 등의 첨가제를 소정량 배합함으로써 수득

된다. 실리카 입자, 실레인 커플링제, 윤활제 및 가교제 등은 어느 단계에서 첨가해도 좋지만, 실레인 커플링제 및 가교제의 첨가 후에는, 가교 반응이 진행되어 겔화가 생기지 않도록, 열이 가해지지 않게 하는 것이 바람직하고, 예컨대, 수지 수성 분산액은 25℃ 이하로 보존되는 것이 바람직하다. 또한, 수지 수성 분산액의 점도도 특별히 한정되지 않고, 형성 방법 등에 따라 바람직한 점도를 적절히 채용할 수 있다.

- <102> 금속판 상에 수지 피막을 형성하는 방법도 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 도포 방법을 채용할 수 있고, 예컨대, 상기 수지 수성 분산액을, 롤 코팅법, 스프레이법, 커튼 플로우 코팅법 등을 이용하여, 금속판 표면의 한 면 또는 양면에 도포하여, 가열 건조하면 좋다. 가열 건조 온도는 특별히 한정되지는 않지만, 가교제를 사용하는 경우에는, 사용하는 가교제의 가교 반응이 진행되는 온도를 채용하는 것이 바람직하다. 또한, 윤활제로서 폴리에틸렌 왁스를 사용하는 경우에는, 왁스가 구형(球形)을 유지하고 있으면, 이후의 가공 공정에서의 가공성이 양호해진다. 따라서, 구형 형상이 손상되지 않도록, 금속판의 온도가 70 내지 130℃의 범위로 되도록 가열 건조를 행하는 것이 바람직하다. 또, 수지 수성 분산액 도포 시의 금속판의 온도가 높으면, 도막의 건조까지 수지 수성 분산액 중의 성분이 금속판과 반응하거나, 건조 전에 수분이 증발하여 외관 얼룩이 생기는 경우가 있기 때문에, 수지 수성 분산액 도포 시의 금속판의 온도는 50℃ 이하로 하는 것이 바람직하다.
- <103> 또, 상기 아조메틴 가교 구조는, 수지 피막 형성 시에, 피막 중에 아조메틴 가교를 형성할 수 있는 작용기가 존재하면, 수분 및 수지 성분의 중화에 이용되는 알칼리 성분의 제거(회발)에 의해 가교 형성 반응이 진행되어 형성된다. 따라서, 이러한 조건 하에서라면, 온도에 관계없이 아조메틴 가교는 생성된다.
- <104> 본 발명에서 사용하는 금속판은 특별히 한정되지는 않지만, 아연계 도금 강판인 것이 바람직하고, 예컨대, 용융 순아연 도금 강판, 합금화 용융 아연 도금 강판, 아연-5% 알루미늄 도금 강판, 아연-55% 알루미늄 도금 강판, 전기 순아연 도금 강판, 전기 아연-니켈 도금 강판, 알루미늄판, 타이타늄판 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 수지 피막을 형성하기 전에, 금속판 표면에 Co 또는 Ni 등의 처리, 반응 억제제 처리 또는 각종 비크로메이트 및 6가 비크로메이트의 베이스 처리를 행하여도 좋다.
- <105> 금속판으로의 수지 피막의 부착량(두께)은, 건조 후에, 0.05g/m² 이상, 바람직하게는 0.2g/m² 이상이고, 1g/m² 이하, 바람직하게는 0.7g/m² 이하이다. 부착량이 너무 적으면, 내식성이 열화한다. 한편, 부착량이 너무 많으면, 내후화성이 열화하는 경향이 있다.
- <106> 보통, FT-IR 측정에 있어서, 아조메틴 가교에서 유래하는 피크는 1660cm⁻¹ 부근에서 관찰되지만, 본 발명에 따른 수지 피막에는, 동(同) 영역에 피크가 확인되는 우레테인 결합도 포함되기 때문에, FT-IR로 이들을 명확히 구별하여 확인하는 것은 곤란하다. 그러나, 예컨대, 우레테인 결합은 포함하지만 아조메틴 가교를 포함하지 않는 수지를 이용하여 동 조건으로 작성한 시료의 FT-IR 측정을 행한 경우에, 상기 시료와 비교하여, 본 발명에 관한 수지 피막에서는 1660cm⁻¹ 부근의 피크가 증폭되어 있는 것이 확인된다.
- <107> 또, 상술한 바와 같이 수지 피막 중의 아조메틴 가교의 존재량을 정량하는 것은 곤란하지만, 예컨대, 아크릴우레테인계 수지 제조 시의 투입량으로부터 산출되는 아조메틴 가교의 존재량(이론값)은, 폴리우레테인과 (메트)아크릴계 폴리머의 합계 100g 중에, 5 내지 120밀리당량인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 10 내지 90밀리당량이다.
- <108> 본 발명의 표면 처리 강판이 갖는 수지 피막은 높은 경도를 갖는 것이다. 구체적으로는, 상기 아크릴우레테인계 수지를 유리판 상에 #20의 퍼코터로 도포하고, 0 내지 105℃에서 건조시킨 피막의 스위드 록커 경도가 30 이상인 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 35 이상이며, 더더욱 바람직하게는 40 이상이다.
- <109> 또, 본 발명의 표면 처리 금속판은, 용도에 따라 가공 공정을 얻은 후, 그대로 이용하여도 좋고, 또한 종래 조건에 의한 전착(電着) 도장, 분체(粉體) 도장, 실크 인쇄 등을 실시한 후 사용하여도 좋다.
- <110> (실시예)
- <111> 이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 하기 실시예에 의해 한정되는 것이 아니라, 본 발명의 취지를 이탈하지 않는 범위의 변경, 실시의 형태는 모두 본 발명의 범위 내에 포함된다. 실시예에서 채용한 평가 방법은 이하와 같다.
- <112> (1) 내식성
- <113> 얻어진 표면 처리 금속판(수지 도장 강판)에 대하여, 예지 밀봉을 행한 평판재의 염수 분무 시험을 JIS-Z2371(11.1 중성 염수 분무 시험)에 따라 실시하여, 이하의 평가 기준에 따라, 백녹의 발생량이 평판재의 면적

의 5%에 이르기까지의 시간으로 평가했다.

<114> (평가 기준)

<115> ◎: 백녹 발생 240시간 이상

<116> ○: 백녹 발생 120시간 이상 내지 240시간 미만

<117> △: 백녹 발생 72시간 이상 내지 120시간 미만

<118> ×: 백녹 발생 72시간 미만

<119> (2) 딥 드로잉 가공성

<120> 취득된 표면 처리 금속판(수지 도장 강판)에 대하여, 80톤의 크랭크 프레스 장치(아이다 엔지니어링사 제품, 80TON 크랭크 프레스, 도 1 참조)로 프레스 성형품을 제작하고, 성형품의 슬라이드면의 몰드 스커핑(scuffing) 및 흑화 현상(내흑화성)에 대하여 육안으로 관찰하여 평가했다.

<121> <프레스 성형 조건>

<122> · 주름 가압= 9.8N

<123> · 성형 속도= 40SPM

<124> · 비드 높이는 3mm

<125> · 슬롯 R(r4)= 2mm

<126> · 다이 R(r3)= 0.5mm

<127> · 다이 직경: 51.640mm

<128> · 펀치 직경: 50.120mm

<129> (몰드 스커핑의 평가 기준)

<130> ◎: 스커핑이 생겨 있는 부분의 면적이 전체의 40% 미만.

<131> ○: 스커핑이 생겨 있는 부분의 면적이 전체의 40% 이상 60% 미만.

<132> △: 스커핑이 생겨 있는 부분의 면적이 전체의 60% 이상 80% 미만.

<133> ×: 스커핑이 생겨 있는 부분의 면적이 전체의 80% 이상.

<134> (흑화 현상의 평가 기준)

<135> ◎: 프레스 성형품의 슬라이드면에 흑화 현상은 보이지 않았다(매우 양호).

<136> ○: 양호(도 2(a) 참조).

<137> △: 열악

<138> ×: 매우 열악(도 2(b) 참조)

<139> (3) 도장성

<140> 얻어진 표면 처리 금속판(수지 도장 강판)에, 멜라민알카이드계 도료(간사이 페인트사 제품 「아미락(등록 상표) #1000」)를, 건조 후의 도막 두께가 약 20 μ m로 되도록 스프레이 도장하고, 130℃에서 20분간 인화하여, 후도장을 실시했다. 계속해서, 이 공시재를 비등수에 1시간 침지한 후, 취출하고, 실온(25℃)에서 1시간 방치한 후, 공시재 표면에 컷터 나이프로 1mm각(角)의 바둑판 눈금을 100칸 새기고, 이것에 테이프 박리 시험(JIS K5600, 사용한 테이프는 니치반사 제품 「셀로 테이프(등록 상표) 상품 번호 No.405」)을 실시하여, 도막의 잔존 칸 수에 의해 도막 밀착성을 하기 4단계의 평가 기준으로 평가했다.

<141> (평가 기준)

<142> ◎: 잔존율 95% 이상

<143> ○: 잔존율 80% 이상 95% 미만

- <144> △: 잔존율 70% 이상 80% 미만
- <145> ×: 잔존율 70% 미만
- <146> (4) 경도 스위드 록커 경도
- <147> 하기 제조예로 수득된 각 수지의 수계 분산체를, 세로 200mm, 가로 150mm의 유리판 상에, #20의 피코터로 도포하여 평가용 시료를 작성하고, JIS K5400-1959에 준하여, 수지 피막의 스위드 록커 경도를 측정했다.
- <148> (5) 수지의 연화점
- <149> 수지의 연화점을 측정하기 위해, 수지 수계 분산체를 테프론 접시에 일정량 채취하여 40℃의 건조기에서 건조시킨 수지 고형물에 대하여, 하기의 조건으로 열기계 분석 시험을 실시했다.
- <150> · 시험 방식: 열 기계 분석/침 투입법(TMA)
- <151> · 시험 장치: 세이코 인스트루먼트사 제품 TMA/SS120
- <152> · 시험 조건: 측정 온도: 실온 내지 250℃
- <153> 승온 속도: 5℃/min
- <154> 측정 하중: 5gf
- <155> 측정 분위기: 아르곤 가스 100ml/min, 기류 중
- <156> [수지 수계 분산체의 조제]
- <157> [제조예 1] (아크릴우레테인계 수지 수계 분산체의 조제(H-MDI계 우레테인아크릴 수지))
- <158> 교반기, 가열용 히터, 온도계, 온도 컨트롤러를 구비한 내용량 1.0kg의 가압 대응 합성 장치에, 폴리올 성분으로서, 다이머산, 트라이메틸올프로페인 및 다이에틸렌글라이콜로 이루어지는 폴리에스터폴리올 24.3g(「TA22-636」, 히타치 화학 폴리머 주식회사 제품), 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 3.89g, 다이메틸올프로피온산 22.52g, 다이하이드록시아세톤 8.82g(Morck Ltd. JAPAN 제품)를 투입하고, 여기에, 아크릴산부틸 370.01g, 메타크릴산n-부틸 370.01g, 다이아세톤아크릴아마이드 13.32g, 메틸에틸케톤 13.32g 및 메토키논 1.51g를 혼합한 반응 용매 96.01g을 첨가하여, 계 전체가 균일하게 분산되도록 교반했다.
- <159> 이어서, 상기 폴리올과 아크릴계 모노머와의 혼합 용액을 20℃로 조절한 후, 여기에, 아이소시아네이트 성분으로서, 다이사이클로헥실메테인-4,4'-다이사이클로헥세인다이아이스시아네이트(H-MDI) 128.81g을 첨가하고, 그 후, 다이부틸주석다이라우레이트 0.12g을 첨가했다. 발열이 완료한 후, 반응 용액을 1시간에 걸쳐 90 내지 95℃까지 승온하고, 2.5시간 반응시켰다. 그 후, 50℃까지 반응 용액을 냉각하고, 상기 아크릴모노머를 함유하는 반응 용매 96.01g를 합성 장치에 도입하고, 50℃에서 1시간 교반함으로써 아크릴모노머 함유 프리폴리머를 얻었다. 수득된 프리폴리머의 아이소시아네이트기(NCO) 함유율(%)은 3.9%(이론값 3.96%; NCO/OH비 1.58)였다.
- <160> 상기 아크릴모노머 함유 프리폴리머 250g을 50℃까지 가열한 후, 11.18g의 트라이에틸아민을 첨가하여 카복실기를 중화했다. 이 중화된 아크릴모노머 함유 프리폴리머에, 음이온성 계면활성제 45.64g(「알스코프 TH-330」(유효 성분 27%의 수용액): 도우호우 화학 공업 주식회사 제품)과, 이온 교환수 358.94g에 수용성 아조계 중합 개시제 1.23g(「VA-044」, 와코우 순약 공업 주식회사 제품)을 혼합한 것을 15분에 걸쳐 도입하고, 발열이 완료된 것을 확인한 후, 80% 하이드라진-수화물 7.25g을 이온 교환수 72.54g으로 희석한 하이드라진 수용액을 첨가하여, 사슬 연장 반응을 행했다. 하이드라진 수용액의 첨가 종료 후, 65℃에서 60분 교반했다. 그 후, 0.1g의 「KS-530」(신에츠 화학 공업 주식회사 제품, 역포제)을 첨가하여, 분산액 1을 수득했다.
- <161> 300.00g의 상기 분산액 1을 50℃까지 가열한 후, 이 분산액 1에, 상술한 아크릴모노머를 혼합한 반응 용매 152.04g과, 이온 교환수 274.02g에, 수용성 아조계 중합 개시제 1.49g(「VA-044」, 와코우 순약 공업 주식회사 제품)을 혼합한 중합 개시제 수용액을 45분에 걸쳐 도입하고, 55℃ 내지 60℃에서 4시간 교반했다. 이어서, 여기에, 아디프산다이하이드라자이드 3.87g을 이온 교환수 7.19g에 용해시킨 수용액을 첨가하여, 55℃ 내지 60℃에서 3시간 교반한 후, 반응 용액을 냉각하여 아크릴우레테인계 수지 수계 분산체를 수득했다.
- <162> [제조예 2] (카복실기 함유 폴리우레테인 수지 수계 분산체의 조제)
- <163> 교반기, 가열용 히터, 온도계, 온도 컨트롤러를 구비한 내용량 0.8L의 합성 장치에, 폴리올 성분으로서 폴리테

트라메틸렌에터글라이콜 60g(평균 분자량 1000, 호도가야 화학 공업 주식회사 제품), 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 14g, 다이메틸올프로피온산 20g을 투입하고, 반응 용매로서 N-메틸피롤리돈 30.0g을 첨가했다. 여기에, 아이소시아아네이트 성분으로서 톨일렌다이아아소시아아네이트 104g을 첨가하고, 이 혼합 용액을 80 내지 85℃ 까지 승온시켜 5시간 반응시켰다. 수득된 프리폴리머의 NCO 함유율은 8.9%였다.

<164> 이 프리폴리머에, 트라이에틸아민 16g을 더 첨가하여, 50℃에서 4시간 유회하고, 사슬 연장 반응시켜 카복실기 함유 폴리우레테인 수지 수계 분산체를 얻었다.

<165> [제조예 3] (에틸렌-불포화 카복실산 공중합체 수계 분산체의 조제)

<166> 교반기, 가열용 히터, 온도계, 온도 컨트롤러를 구비한 내용량 0.8L의 유회 설비의 오토클레이브에, 물 626g, 에틸렌-아크릴산 공중합체(아크릴산 20질량%, 용융 지수(MI):1300, 질량 평균 분자량(Mw): 20,000, 산가(酸價): 150, 다우 케미컬사 제품 「프리머콜(등록 상표) 5990I」) 160g, 질량부를 첨가하고, 상기 에틸렌-아크릴산 공중합체가 갖는 전체 카복실기에 대하여, 트라이에틸아민을 0.6당량, 수산화나트륨을 0.15당량 첨가하여, 150℃, 0.5MPa의 분위기 하에서 고속 교반을 행하고, 반응 용액을 40℃까지 냉각하여 에틸렌-아크릴산 공중합체의 수계 분산체를 수득했다.

<167> [제조예 4] (에틸렌-불포화 카복실산 공중합체 수계 분산체의 조제(가교제 첨가))

<168> 상기 수계 분산체에, 가교제로서, 4,4-비스(에틸렌이미노카본일아미노)다이페닐메테인(「케미타이트(등록 상표) DZ-22E」, 주식회사 니혼쇼쿠바이 제품)을, 에틸렌-아크릴산 공중합체의 비휘발성 수지 성분 100질량부에 대하여 5질량부의 비율이 되도록 첨가했다.

<169> 제조예 5 에틸렌-아크릴산 공중합체 수계 분산체의 조제

<170> 교반기, 가열용 히터, 온도계, 온도 컨트롤러를 구비한 내용량 1.0L의 유회설비를 갖는 오토클레이브에, 에틸렌-아크릴산 공중합체(다우 케미컬사 제품 「프리머콜 5990I」; 아크릴산 유래의 단량체 단위: 20질량%, 용융 지수: 1300, 중량 평균 분자량: 20000, 산가 150) 200.0g, 폴리머레인산 수용액(일본 유지사 제품 「논폴 PMA-50W」 중량 평균 분자량: 약 1100, 폴리스타이렌 환산, 고흥분 50질량% 제품) 8.0g, 트라이에틸아민 33.5g(에틸렌-아크릴산 공중합체 중 전체 카복실기에 대하여 0.63당량분), 48% NaOH 수용액 6.9g(에틸렌-아크릴산 공중합체 중 전체 카복실기에 대하여 0.15당량분), 톨유 지방산(하리마 화성사 제품 「하이틀 FA3」) 3.5g, 이온 교환수 792.6g을 첨가하여 밀봉하고, 150℃, 5기압에서 3시간, 500rpm으로 교반하여 30℃까지 냉각하고, 실레인 커플링제(GE 도시바 실리콘사 제품 「TSL8350」)를 10.4g, 폴리카보다이이미드(닛신보우사 제품 「SV-02」, 중량 평균 분자량: 2700, 고흥분 40질량% 제품)를 31.2g, 이온 교환수 72.8g을 첨가하고 10분간 교반하여 수계를 수득했다.

<171> [수지 수계 분산체의 연화점과 스위드 록커 정도]

<172> (실험예 1)

<173> 상술한 제조예 1 내지 3 및 제조예 5에 의해 수득된 아크릴우레테인계 수지 수계 분산체, 카복실기 함유 폴리우레테인 수지 수계 분산체, 에틸렌-아크릴산 중합체 수지 수계 분산체에 대하여, 연화점과 스위드 록커 정도를 측정하여 표 1에 나타낸다.

표 1

분 발 명	제조예	연화점 (℃)	스위드 록커 정도
본 발명	제조예 1	189	41
비교예	제조예 2	120	12
비교예	제조예 3	57	34
비교예	제조예 5	66	34

<174> [피막 형성용 수지 수성 분산액의 조제와 표면 처리 금속판의 제작]

<175> (실험예 2)

<176> 상술한 각 제조예로 수득된 아크릴우레테인계 수지 수계 분산체, 카복실기 함유 폴리우레테인 수지 수계 분산체, 카복실기 함유 폴리우레테인 수지 수계 분산체 및 에틸렌-불포화 카복실산 공중합체 수계 분산체의 혼합액에, 표 2에 나타내는 배합 조성에 따라 실리카 입자(닛산 화학 주식회사 제품 「스노우 텍스(등록 상표) XS」, 평균 입자 직경 4 내지 6nm)를 배합하여 비휘발성 성분 환산에 의한 양자의 합계가 100질량부가 되도록 하

고, 여기에, 실레인 커플링제로서 γ -글라이시독시프로필트라이메톡시실레인(신에츠 화학 공업 제품 「KBM403」)을 10질량부 첨가하여 피막 형성용 수지 수성 분산액을 조정했다.

<178> 이 피막 형성용 수지 수성 분산액을, 전기 순아연 도금 강관의 표면에 드로잉 롤로 도포하고, 판 온도 90℃로 도막을 가열 건조하여, 부착량 0.4g/m²의 수지 피막이 형성된 표면 처리 금속판(수지 도장 강관)을 얻었다. 수득된 수지 도장 강관의 내식성, 딥 드로잉 가공성을 평가했다. 결과를 표 2에 함께 나타낸다. 또, 상기 전기 순아연 도금 강관으로는, 크로메이트 처리를 실시하지 않은 전기 순아연 도금 강관(아연 부착량: 20g/m², 판 두께: 0.8mm)을 이용했다.

표 2

강관 No.	비휘발성 수지 성분과 실리카 입자의 배합 조성(질량부)		수지 성분의 혼합 비율				내식성	딥 드로잉 가공성		도장성
	수지 성분	실리카 입자	AU	PU	EC	EA		몰드 스커핀 내성	내충화성	
1	45	55	1	-	-	-	◎	◎	◎	
2	40	60	1	-	-	-	◎	◎	◎	
3	35	65	1	-	-	-	◎	◎	◎	
4	45	55	-	1	-	-	◎	△	◎	
5	40	60	-	1	-	-	◎	○	◎	
6	35	65	-	1	-	-	◎	○	◎	
7	45	55	-	5	1	-	◎	○	◎	
8	40	60	-	5	1	-	◎	○	◎	
9	35	65	-	5	1	-	◎	○	◎	
110	45	55	-	-	1	-	◎	△	◎	
111	40	60	-	-	1	-	◎	△	◎	
112	35	65	-	-	1	-	◎	○	○	
113	45	55	-	-	-	1	◎	○	◎	
114	40	60	-	-	-	1	◎	○	◎	
115	35	65	-	-	-	1	◎	△	○	

<179> 또, 표 2 중, AU는 아크릴우레테인계 수지 수계 분산체의 비휘발성 수지 성분, PU는 카복실기 함유 폴리우레테인 수지 수계 분산체의 비휘발성 수지 성분, EC는 에틸렌-불포화 카복실산 공중합체 수계 분산체의 비휘발성 수지 성분을 나타낸다.

<181> 강관 No.1 내지 No.3은 제조예 1의 아크릴우레테인계 수지 수계 분산체를 이용하여 형성한 수지 피막을 갖는 표면 처리 금속판이다. 표 2의 결과로부터, 이들 강관은 어느 것도 내식성 및 딥 드로잉 가공성이 우수한 것을 알 수 있다.

- <182> 이에 대하여, 강판 No.4 내지 6은 제조예 2의 카복실기 함유 우레테인 수지 수계 분산체를 이용한 것이고, 강판 No.7 내지 9는 제조예 2의 카복실기 함유 우레테인 수지 수계 분산체와 제조예 4의 에틸렌-불포화 카복실산 공중합체 수지 수계 분산체를 혼합하여 이용한 것이다. 상기 강판 No.1 내지 3과 비교하여, 이들 강판은 모두 내후화성이 열악한 것이었다. 이는 수지 피막 중에 아크릴 수지가 포함되지 않고, 충분한 피막 경도가 얻어지지 않았기 때문이라고 생각된다.
- <183> 또한, 강판 No.110 내지 112는 제조예 4의 에틸렌-불포화 카복실산 공중합체 수지 수계 분산체, 강판 No.113 내지 115는 제조예 5의 에틸렌-불포화 카복실산 공중합체 수지 수계 분산체를 이용한 것이다. 상기 강판 No.1 내지 3과 비교하여, 이들 강판은 모두 내후화성이 열악한 것이었다. 이는 수지 피막 중의 연화점이 낮기 때문이라고 생각된다.
- <184> (실험예 3)
- <185> 상기 제조예 1로 얻은 아크릴우레테인계 수지 수계 분산체와, 실리카 입자(닛산 화학 제품 「스노우 텍트(등록 상표) XS」, 평균 입자 직경 4 내지 6nm)를, 표 2에 나타내는 배합 조성에 따라, 비휘발성 성분으로 환산한 양자의 합계가 100질량부가 되도록 배합하고, 여기에, 실레인 커플링제로서 γ -글라이시옥시프로필트라이메톡시실레인(신에츠 화학 공업 제품 「KBM403」)을 10질량부 첨가하여 피막 형성용 수지 수용액을 조정했다.
- <186> 이 피막 형성용 수지 수용액을, 전기 순아연 도금 강판의 표면에 드로잉 롤로 도포하고, 판 온도 90℃에서 도막을 가열 건조하여, 부착량 0.4g/m²의 수지 피막을 갖는 표면 처리 금속판(수지 도장 강판)을 수득했다. 수득된 수지 도장 강판의 내식성, 딥 드로잉 가공성을 평가했다. 결과를 표 3에 나타낸다. 또, 상기 전기 순아연 도금 강판으로는, 크로메이트 처리를 실시하지 않는 전기 순아연 도금 강판(아연 부착량: 20g/m², 판 두께: 0.8mm)을 이용했다.

표 3

강판 No.	비휘발성 수지 성분과 실리카 입자의 배합 조성(질량부)		내식성	딥 드로잉 가공성		도장성
	수지 성분	실리카 입자		몰드 스커핑 내성	내후화성	
1 0	5	9 5	×	△	◎	○
1 1	1 0	9 0	×	△	◎	○
1 2	1 5	8 5	×	○	◎	○
1 3	2 0	8 0	×	○	◎	○
1 4	2 5	7 5	△	○	◎	○
1 5	3 0	7 0	○	◎	◎	◎
1 6	3 5	6 5	◎	◎	◎	◎
1 7	4 0	6 0	◎	◎	◎	◎
1 8	4 5	5 5	◎	◎	○	◎
1 9	5 0	5 0	◎	○	○	◎
2 0	5 5	4 5	◎	○	△	◎
2 1	6 0	4 0	◎	○	×	◎
2 2	7 0	3 0	◎	○	×	◎

- <187>
- <188> 강판 No.15 내지 No.19는, 제조예 1의 아크릴우레테인계 수지 수계 분산체로부터 수득된 수지 피막을 구비한 표면 처리 금속판이며, 상기 피막 형성용 수지 수성 분산액은 아크릴우레테인계 수지 수계 분산체를 30 내지 50질량부(비휘발성 수지 성분 환산), 실리카 입자 50 내지 70질량부를 양자의 합계로 100질량부 함유하고, 또한 상기 합계 100질량부에 대하여, 실레인 커플링제를 3 내지 20질량부의 비율로 함유하는 것이다. 이들 강판은 모두 내식성, 딥 드로잉 가공성이 우수한 것이었다.
- <189> 이에 대하여, 강판 No.10 내지 No.14는 피막 형성용 수지 수성 분산액에 포함되는 아크릴우레테인계 수지의 배합량이 적은 예이며, No.15 내지 19의 강판에 비하여 내식성이 열악해지는 것이었다. 강판 No.20 내지 No.22는 비휘발성 수지 성분의 배합량이 너무 많은 것이며, No.15 내지 19의 강판에 비교하여 내후화성이 열악해지는 것이었다.
- <190> (실험예 4)

- <191> 상기에서 수득한 아크릴우레테인계 수지 수계 분산체와, 실리카 입자(닛산 화학 주식회사 제품 「스노우 텍스(등록 상표) XS」, 평균 입자 직경 4 내지 6nm)를, 아크릴우레테인계 수지 수계 분산체의 비휘발성 수지 성분이 40질량부, 실리카 입자가 60질량부가 되도록 배합하고, 양자의 합계 100질량부에 대하여, 실레인 커플링제(γ -글라이시도시프로필트라이메톡시 실레인, 신에츠 화학 공업 제품 「KBM403」)를 0 내지 30질량부 첨가하여 피막 형성용 수지 수용액을 조정했다.
- <192> 이 피막 형성용 수지 수용액을, 전기 순아연 도금 강판의 표면에 드로잉 롤로 도포하고, 판 온도 90℃로 도막을 가열 건조하여, 부착량 0.4g/m²의 수지 피막이 형성된 표면 처리 금속판(수지 도장 강판)을 수득하였다.
- <193> 수득된 수지 도장 강판의 내식성, 딥 드로잉 가공성 및 도장성을 평가했다. 결과를 표 4에 나타낸다. 또, 상기 전기 순아연 도금 강판으로는, 크로메이트 처리를 실시하지 않는 전기 순아연 도금 강판(아연 부착량: 20g/m², 판 두께: 0.8mm)을 이용했다.

표 4

강판 No.	실레인 커플링제 함유량 (질량부)	내식성	딥 드로잉 가공성		도장성
			몰드 스키퍼 내성	내흑화성	
23	0	×	△	◎	×
24	5	○	○	◎	○
25	7	◎	◎	◎	◎
26	10	◎	◎	◎	◎
27	15	◎	◎	◎	◎
28	20	◎	◎	◎	○
29	25	◎	○	○	○
30	30	◎	△	△	×

- <194>
- <195> 강판 No.24 내지 No.29는 아크릴우레테인계 수지 수계 분산체로부터 수득된 수지 피막을 갖는 표면 처리 금속판이며, 상기 피막 형성용 수지 수성액은 아크릴우레테인계 수지 수성액을 30 내지 50질량부(비휘발성 수지 성분 환산), 실리카 입자 50 내지 70질량부 함유하고, 양자의 합계 100질량부에 대하여, 실레인 커플링제를 5 내지 25질량부의 비율로 함유하는 것이다. 표 4로부터, 어느 강판도, 내식성, 딥 드로잉 가공성, 도장성이 우수한 것을 알 수 있다.
- <196> 이에 대하여 강판 No.23은 실레인 커플링제를 포함하지 않는 예이며, 강판 No.30은 실레인 커플링제의 함유량이 25질량부를 초과하는 예이지만, No.24 내지 No.29의 강판과 비교하여, 어느 강판도 도장성이 열악한 것이었다.
- <197> (실험예 5)
- <198> 상기 제조예 1에서 수득된 아크릴우레테인계 수지 수계 분산체 40질량부(비휘발성 수지 성분 환산)와, 평균 입자 직경이 4 내지 100nm인 실리카 입자(닛산 화학 제품 「스노우 텍스(등록 상표)」 시리즈) 60질량부를 혼합하고, 양자의 합계 100질량부에 대하여, 실레인 커플링제(γ -글라이시도시프로필트라이메톡시실레인, 신에츠 화학 공업 제품 「KBM403」)를 10질량부 첨가하여 피막 형성용 수지 수용액을 조정했다.
- <199> 이 피막 형성용 수지 수용액을, 전기 순아연 도금 강판의 표면에 드로잉 롤로 도포하고, 판 온도 90℃로 피막을 가열 건조하여, 부착량 0.4g/m²의 수지 피막이 형성된 표면 처리 금속판(수지 도장 강판)을 수득하였다. 또, 상기 전기 순아연 도금 강판으로는, 크로메이트 처리를 실시하지 않은 전기 순아연 도금 강판(아연 부착량: 20g/m², 판 두께: 0.8mm)을 이용했다.
- <200> 수득된 수지 도장 강판의 내식성, 딥 드로잉 가공성, 도장성을 평가했다. 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

강판 No.	입자 직경 실리카 입자의 평균 (nm)	내식성	딥 드로잉 가공성		도장성
			몰드 스커핑 내성	내흑화성	
3 1	4 ~ 6	◎	◎	◎	◎
3 2	1 0 ~ 2 0	○	◎	◎	◎
3 3	4 0 ~ 6 0	△	○	◎	×
3 4	7 0 ~ 1 0 0	×	○	◎	×

<201>

<202>

표 5의 결과로부터, 평균 입자 직경이 4 내지 20nm인 실리카 입자를 사용함으로써, 내식성, 딥 드로잉 가공성 및 도장성이 우수한 표면 처리 금속판이 획득되는 것을 알 수 있다.

<203>

(실시예 6)

<204>

상기 제조예 1에서 획득된 아크릴우레테인계 수지 수계 분산체 40중량부(비휘발성 수지 성분 환산)와, 실리카 입자(닛산 화학 주식회사 제품 「스노우 텍스(등록 상표) XS」, 평균 입자 직경 4 내지 6nm) 60질량부를 배합하고, 양자의 합계 100질량부에 대하여, 표 6에 나타내는 각종 실레인 커플링제를 10질량부 첨가하여 피막 형성용 수지 수용액을 조정했다.

<205>

이 피막 형성용 수지 수용액을, 전기 순아연 도금 강판의 표면에 드로잉 롤로 도포하고, 판 온도 90℃로 도막을 가열 건조하여, 부착량 0.4g/m²의 수지 피막이 형성된 표면 처리 금속판(수지 도장 강판)을 획득했다. 획득된 수지 도장 강판의 내식성, 딥 드로잉 가공성, 도장성을 평가했다. 결과를 표 6에 나타낸다. 또, 상기 전기 순아연 도금 강판으로는, 크로메이트 처리를 실시하지 않은 전기 순아연 도금 강판(아연 부착량: 20g/m², 판 두께: 0.8mm)을 이용했다.

표 6

강판 No.	실레인 커플링제의 종류	피막 형성용 수용액의 안정성	내식성	딥 드로잉 가공성		도장성
				물드 스키퍼 내성	내충격성	
35	글라이시독시프로필트라이메톡시실레인	○	◎	◎	◎	◎
36	글라이시독시프로필메틸다이에톡시실레인	○	○	◎	◎	◎
37	β-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트라이메톡시실레인	○	○	◎	◎	◎
38	ν-아미노프로필트라이메톡시실레인	조정 1일후 겔화	-	-	-	-
39	ν-머캅토프로필트라이메톡시실레인	조정 1일후 겔화	-	-	-	-
40	ν-(메타크릴록시프로필)트라이메톡시실레인	조정 1일후 겔화	-	-	-	-

<206>

<207>

표 6의 결과로부터, 실레인커플링제로서 말단에 글라이시독시기를 갖는 실레인 커플링제를 사용함으로써, 피막 형성용 수지 수용액을 안정하게 유지할 수 있는 것을 알 수 있다(강판 No.35 내지 37). 또한, 이들 No.35 내지 37의 강판은 내식성, 딥 드로잉 가공성 및 도장성도 우수했다.

<208>

(실시에 7)

<209>

상기 제조예 1에서 수득된 아크릴우레테인계 수지 수계 분산체 40질량부(비휘발성 수지 성분 환산)와, 실리카 입자(닛산 화학 제품 「스노우 텍스(등록 상품) XS」, 평균 입자 직경 4 내지 6 nm) 60질량부를 혼합하고, 양자의 합계 100질량부에 대하여, 실레인 커플링제(γ-글라이시독시프로필트라이메톡시실레인, 신에츠 화학 공업 제품 「KBM403」)를 10질량부 첨가하여, 피막 형성용 수지 수용액을 조정하였다.

<210>

이 피막 형성용 수지 수용액을, 전기 순아연 도금 강판의 표면에 드로잉 롤로 도포하고, 판 온도 90℃로 도막을 가열 건조하여, 부착량 0.05 내지 2.0g/m²의 수지 피막을 갖는 표면 처리 금속판(수지 도장 강판)을 얻었다.

<211>

수득된 수지 도장 강판의 내식성, 딥 드로잉 가공성, 도장성을 평가했다. 결과를 표 7에 나타낸다. 또, 상기 전기 순아연 도금 강판으로는, 크로메이트 처리를 실시하지 않은 전기 순아연 도금 강판(아연 부착량: 20g/m², 판 두께: 0.8mm)을 이용했다.

표 7

강판 No.	부착량 (g/m ²)	내식성	딥 드로잉 가공성		도장성
			몰드 스킵핑 내성	내흑화성	
4 1	0. 0 1	×	△	◎	×
4 2	0. 0 5	○	○	◎	◎
4 3	0. 1	○	○	◎	◎
4 4	0. 3	◎	◎	◎	◎
4 5	0. 5	◎	◎	◎	◎
4 6	0. 8	◎	◎	◎	◎
4 7	1. 0	○	◎	○	○
4 8	1. 5	○	◎	△	×
4 9	2. 0	△	◎	×	×

<212>

<213>

표 7의 결과로부터, 금속판 표면의 수지 피막 부착량을 0.05 내지 1g/m²의 범위로 함으로써, 표면 처리 금속판의 내식성, 딥 드로잉 가공성 및 도장성을 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있다.

<214>

본 발명의 표면 처리 금속판은 내식성, 딥 드로잉 가공성 및 도장성이 우수하기 때문에, 오디오 새시류나 컴퓨터 케이스, 모터 케이스 및 폴리 등, 자동차, 가전 제품, 건재 등에 사용되는 딥 드로잉 제품에 적합하게 사용된다.

도면의 간단한 설명

<215>

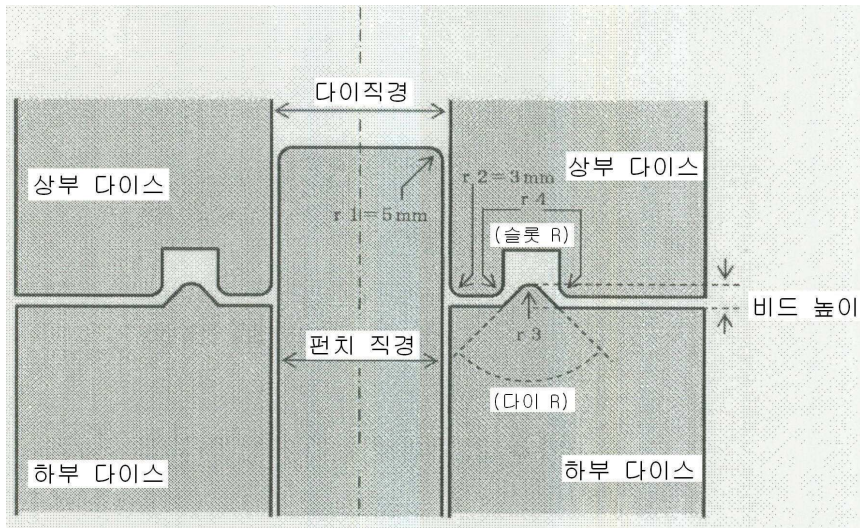
도 1은 딥 드로잉 가공성 평가에 이용한 가공 장치를 나타내는 도면이다.

<216>

도 2는 딥 드로잉 가공 후의 강판의 슬라이드부의 외관을 나타내는 도면이다.

도면

도면1



도면2

