



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0073359
 (43) 공개일자 2012년07월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C23C 28/00 (2006.01) B05D 7/14 (2006.01)
 B32B 15/092 (2006.01) C23C 22/60 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7013292
- (22) 출원일자(국제) 2010년10월22일
 심사청구일자 2012년05월23일
- (85) 번역문제출일자 2012년05월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2010/069233
- (87) 국제공개번호 WO 2011/052701
 국제공개일자 2011년05월05일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2009-246819 2009년10월27일 일본(JP)
 JP-P-2010-216037 2010년09월27일 일본(JP)

- (71) 출원인
 제이에프이 스틸 가부시키키가이샤
 일본 도쿄도 지요다꾸 우치사이와이쵸 2쵸메 2방
 3고
- (72) 발명자
 마츠다 다케시
 일본 도쿄도 지요다꾸 우치사이와이쵸 2쵸메 2방
 3고 제이에프이 스틸 가부시키키가이샤 지테크자이
 산부 나이
 마츠자키 아키라
 일본 도쿄도 지요다꾸 우치사이와이쵸 2쵸메 2방
 3고 제이에프이 스틸 가부시키키가이샤 지테크자이
 산부 나이
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **아연계 도금 강판**

(57) 요약

내식성 및 밀착성의 제성능을 갖고, 저면압에서의 도통성이 우수한 아연계 도금 강판을 제공한다. 수용성 지르코늄 화합물과 테트라알콕시실란과 에폭시기를 갖는 화합물과 킬레이트제와 실란 커플링제와 바나드산과 금속 화합물을 함유하고, 이것을 특정한 비율로 혼합한 pH 8 ? 10 인 표면 처리액을 아연계 도금 강판 표면에 도포하고?가열 건조시켜 제 1 층 피막을 형성하고, 이어서, 유기 수지를 함유하는 표면 처리액을 제 1 층 피막 표면에 도포하고?가열 건조시켜 제 2 층 피막을 형성한다.

(72) 발명자

사사키 마사토

일본 도쿄도 지요다쿠 우치사이와이쵸 2쵸메 2방
3고 제이에프이 스틸 가부시키키가이샤 지테크자이
산부 나이

다카시마 가츠토시

일본 도쿄도 지요다쿠 우치사이와이쵸 2쵸메 2방
3고 제이에프이 스틸 가부시키키가이샤 지테크자이
산부 나이

안도 사토루

일본 도쿄도 지요다쿠 우치사이와이쵸 2쵸메 2방
3고 제이에프이 스틸 가부시키키가이샤 지테크자이
산부 나이

특허청구의 범위

청구항 1

아연계 도금층의 표면에, 제 1 층 피막과 제 2 층 피막의 2 층 구조가 되는 표면 피막을 갖는 아연계 도금 강판으로서, 상기 제 1 층 피막은, 수용성 지르코늄 화합물 (a) 와, 테트라알콕시실란 (b) 와, 에폭시기를 갖는 화합물 (c) 와, 킬레이트제 (d) 와, 바나드산 화합물 (e) 와, Ti, Al 및 Zn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 금속 화합물 (f) 를, 하기 (I) ? (V) 의 조건을 만족하는 범위에서 함유시키고, 또한 pH 를 8 ? 10 으로 한 표면 처리액 (A) 를, 아연계 도금층의 표면에 도포하고, 가열 건조시켜 얻은 것이고, 상기 제 2 층 피막은, 유기 수지 (h) 를 함유하는 표면 처리액 (B) 를, 상기 제 1 층 피막의 표면에 도포하고, 가열 건조시켜 얻은 것이고, 상기 제 1 층 피막과 상기 제 2 층 피막의 합계 피막 두께가 편면당 0.1 ? 3 μm 인 것을 특징으로 하는 아연계 도금 강판.

기

(I) 수용성 지르코늄 화합물 (a) 의 Zr 환산 질량 (a_{Zr}) 과 테트라알콕시실란 (b) 의 질량비 (a_{Zr}/b) 가 1.0 ? 6.0

(II) 테트라알콕시실란 (b) 와 에폭시기를 갖는 화합물 (c) 의 고형분 (c_s) 의 질량비 (b/c_s) 가 0.1 ? 1.6

(III) 테트라알콕시실란 (b) 와 킬레이트제 (d) 의 고형분 (d_s) 의 질량비 (b/d_s) 가 0.3 ? 2.0

(IV) 바나드산 화합물 (e) 의 V 환산 질량 (e_v) 와 킬레이트제 (d) 의 고형분 (d_s) 의 질량비 (e_v/d_s) 가 0.03 ? 1.0

(V) 금속 화합물 (f) 의 금속 합계 환산 질량 (f_M) 과 킬레이트제 (d) 의 고형분 (d_s) 의 질량비 (f_M/d_s) 가 0.05 ? 0.8

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 표면 처리액 (A) 가, 추가로 논이온계 아크릴 수지 에멀전 (g) 을 함유하고, 그 논이온계 아크릴 수지 에멀전의 상기 표면 처리액 (A) 에서 차지하는 비율이, 고형분 비율로 0.5 ? 45.0 질량% 인 것을 특징으로 하는 아연계 도금 강판.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 논이온계 아크릴 수지 에멀전의 상기 표면 처리액 (A) 에서 차지하는 비율이, 고형분 비율로 0.5 ? 4.5 질량% 인 것을 특징으로 하는 아연계 도금 강판.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 표면 처리액 (B) 중의 유기 수지 (h) 가, OH 기 및/또는 COOH 기를 갖는 유기 수지 (F) 를 함유하는 것을 특징으로 하는 아연계 도금 강판.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 표면 처리액 (B) 중의 유기 수지 (h) 가, 일부 또는 전부의 화합물이 활성 수소를 갖는 하이드라진 유도체 (E) 로 이루어지는 활성 수소 함유 화합물 (D) 와의 반응에 의해 생성된 하이드라진 변성 유기 수지 (X) 를 함유하는 것을 특징으로 하는 아연계 도금 강판.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 표면 처리액 (B) 가, 추가로 녹 방지 첨가 성분 (Y) 를 함유하는 것을 특징으로 하는 아연계 도금 강판.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 녹 방지 첨가 성분 (Y) 가 하기 (i) 및/또는 (j) 이고, 상기 녹 방지 첨가 성분 (Y) 의 함유량이, 고품분 비율로, 상기 표면 처리액 (B) 중의 전체 유기 수지 (h) : 100 질량부에 대해 1 ? 100 질량부의 범위를 만족하는 것을 특징으로 하는 아연계 도금 강판.

기

(i) Ca 이온 교환 실리카

(j) 산화규소

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 표면 처리액 (B) 가, 추가로 윤활제 (k) 를 함유하는 것을 특징으로 하는 아연계 도금 강판.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 자동차, 가전, 건재 등에 사용되며, 아연계 도금 강판의 표면에 형성된 표면 처리 피막 중에 6 가크롬 등의 공해 규제 물질을 전혀 함유하지 않는 표면 처리를 실시한 환경 조화형 아연계 도금 강판에 관한 것으로서, 특히, 전기·전자 기기 등, 전자파 누설 (EMI) 을 방지할 필요가 있는 용도에 제공하여 바람직한, 전자파 실드 특성 및 내식성이 우수한 아연계 도금 강판에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근에 보여지는 가전제품의 디지털화 진전, CPU 고속화 등에 수반하여, 그 주변 기기나 인체에 악영향을 미치는 전자파 장해에 관한 문제가 중요시되고 있다. 이러한 문제에 대응하여, 일본에서는 「정보 처리 장치 등 전자파 장해 자주 규제 협의회 (VCCI)」가 설립되어 있고, 요즈음, VCCI 의 규격을 준수하기 위하여, 전자파 장해 문제에 대한 업계 자주 규제의 경향이 더욱 더 강해지고 있다. 전기·전자 기기 내의 전자 기반 등으로부터 발생하는 전자파 노이즈의 대책으로서, 금속 (도체) 소재의 실드 박스에 의해 전자 기반 등을 포위하여, 전자파를 실드하는 기술이 그 일례이다.

[0003] 실드 박스는, 실드 박스를 구성하는 도전성 소재가 전자파를 반사함으로써 전자파를 차폐한다. 또, 실드 박스를 구성하는 소재의 도전성이 높을수록 전자파의 반사율도 높아져, 전자파 실드성이 향상된다. 그 때문에, 실드 박스의 전자파 실드성을 확보하는 데에 있어서는, 실드 박스를 구성하는 금속판이 높은 도전성을 갖는 것이 중요해진다.

[0004] 또, 실드 박스는, 금속판을 성형 가공하여 제조되기 때문에 불연속부 (이음매나 접합부) 를 갖고, 그 불연속부로부터 전자파의 누설 또는 침입이 발생하기 쉽다. 그 때문에, 실드 박스에서는 통상적으로 불연속부에 도전성의 개스킷을 삽입하여 전자파의 누설·침입을 방지하고 있다.

[0005] 여기서, 실드 박스의 차폐성을 보다 확실하게 하기 위해서는, 원하는 전류를 실드 박스 전체에 걸쳐 통전할 수 있는 구조로 할 필요가 있다. 그러나, 상기 금속체와 개스킷의 접촉부는 통상적으로 접촉 압력이 낮기 때문에, 금속체-개스킷 사이의 전기 도통성 (이하, 간단히 「도통성」이라고 한다) 이 떨어져, 그 접촉부에 있어서의 통전량이 낮아지는 경향이 있다. 그 때문에, 실드 박스를 구성하는 금속판의 도전성을 확보하는 것에 더하여 금속판-개스킷 사이의 도통성도 확보하는 것이, 실드 박스의 추가적인 고성능화를 도모하는 데에 있어서 중요해진다.

[0006] 한편, 오늘날, 모든 환경 하에서 전기·전자 기기가 사용되고 있고, 실드 박스를 구성하는 소재에는, 가혹한 사용 환경 하에 있어서도 부식되지 않는 것, 즉, 우수한 내식성을 가질 것도 요구되고 있다. 아연계 도금

강판의 내식성(내백청성, 내적청성)을 향상시키는 대표적인 방법으로는 크로메이트 처리가 알려져 있고, 종래, 가전제품용 강판, 건재용 강판, 자동차용 강판에는, 크롬산, 중크롬산 또는 그 염류를 주요 성분으로 한 처리액에 의한 크로메이트 처리를 실시한 아연계 도금 강판이 널리 사용되고 있었다.

[0007] 상기 서술한 바와 같이, 실드 박스를 구성하는 금속체(강판)에는 높은 도전성, 나아가서는, 개스킷과의 도통성이 요구된다. 여기서, 크로메이트 처리에 의해 강판 표면에 형성되는 피막은, 소지(素地) 강판보다 도전성이 떨어지지만, 크로메이트 처리에 의해 형성되는 피막은, 그 막두께가 박막이어도 녹 방지 성능을 발휘할 수 있다. 이 때문에, 크로메이트 처리를 실시한 표면 처리 강판에 있어서는, 도전성이 떨어지는 피막을 최대한 얇게 함으로써, 강판(표면 처리없음)에 필적하는 도전성이 얻어지는 결과, 상기 개스킷과의 도통성을 충분히 확보할 수 있기 때문에, 녹 방지 성능과 전자파 실드성을 양립시킬 수 있었다. 그러나, 최근의 지구 환경 문제로부터, 크로메이트 처리에 의하지 않는 무공해인 표면 처리 강판, 소위 크롬 프리 처리 강판을 채용하는 것에 대한 요청이 높아지고 있다.

[0008] 크롬 프리 처리 강판에 관한 기술은 이미 많이 제안되어 있고, 크롬산과 같은 IV A 족에 속하는 몰리브덴산, 텅스텐산의 부동태화 작용을 노린 기술, Ti, Zr, V, Mn, Ni, Co 등의 천이 금속이나 La, Ce 등의 희토류 원소의 금속염을 사용하는 기술, 탄닌산 등의 다가 페놀카르복실산이나 S, N 을 함유하는 화합물 등의 킬레이트제를 베이스로 하는 기술, 실란 커플링제를 사용하여 폴리실록산 피막을 형성한 기술, 또는, 이들을 조합한 기술 등이 제안되어 있다.

[0009] 구체적으로 예를 들면 이하와 같다.

[0010] (1) 폴리비닐페놀 유도체 등의 유기 수지와 산 성분, 예폭시 화합물을 반응시켜 얻어지는 피복제, 및 실란 커플링제나 바나듐 화합물 등을 배합한 처리액으로부터 피막을 형성하는 기술(예를 들어 특허문헌 1, 특허문헌 2, 특허문헌 3, 특허문헌 4).

[0011] (2) 수성 수지와 티오카르보닐기와 바나드산 화합물과 인산을 함유하는 피막을 형성하는 기술(예를 들어, 특허문헌 5).

[0012] (3) Ti 등의 금속 화합물과 불화물, 인산 화합물 등의 무기산 및 유기산을 함유하는 처리액으로부터 피막을 형성하는 기술(특허문헌 6, 특허문헌 7, 특허문헌 8, 특허문헌 9, 특허문헌 10, 특허문헌 11, 특허문헌 12).

[0013] (4) Ce, La, Y 등의 희토류 원소와 Ti, Zr 원소의 복합 피막을 형성하고, 그 피막 중에서 도금 계면층에 산화물층, 표면층에 수산화물층을 농화시키는 기술(특허문헌 13)이나, Ce 와 Si 산화물의 복합 피막을 형성하는 기술(특허문헌 14).

[0014] (5) 하층에 산화물을 함유하는 인산 및/또는 인산 화합물 피막, 그 상층에 수지 피막으로 이루어지는 유기 복합 피복을 형성하는 기술(예를 들어, 특허문헌 15, 특허문헌 16).

[0015] (6) 특정한 인히비터 성분과 실리카/지르코늄 화합물로 이루어지는 복합 피막을 형성하는 기술(예를 들어 특허문헌 17).

[0016] 이들의 기술에 의해 형성되는 피막은, 유기 성분 또는 무기 성분의 복합 첨가에 의해 아연의 백청 발생을 억제하는 것을 노린 것으로서, 예를 들어 상기 (1) 및 (2) 의 기술은, 주로 유기 수지를 첨가함으로써 내식성을 확보하고 있다. 그러나, 이와 같은 유기 수지에 의한 피막 조성의 경우, 유기 수지가 절연성을 갖는다. 따라서, 이와 같은 피막이 형성된 강판은, 충분한 도전성을 갖지 않기 때문에, 실드 박스의 소재로서 부적당하다.

[0017] 상기 (3) 및 (4) 의 기술은, 유기 성분을 전혀 함유하지 않는 무기 단독 피막이지만, 이들의 금속 산화물?금속 수산화물에 의한 복합 피막에서는, 피막을 두껍게 하지 않으면 아연계 도금 강판에 충분한 내식성을 부여할 수 없다. 또한, 아연계 도금 강판 표면을 인산아연과 같은 부도체 피막(절연성 피막)으로 덮기 때문에, 상기 (1) 및 (2) 의 기술과 마찬가지로, 양호한 도전성을 얻기에는 불리하여, 내식성과 도전성의 양립이 곤란하였다.

[0018] 상기 (5) 의 기술은, 표면 처리 강판 표면의 도전성이 표면에 피복하는 절연성 피막의 막두께에 의존하는 것에 주목하여, 절연성 피막을 얇게 함으로써 양호한 도전성을 얻고자 하는 것이다. 그러나, 막두께를 얇게 하면 강판의 내식성이 저하되기 때문에, 내식성과 도전성이 함께 우수한 표면 처리 강판을 얻는 것은 곤란하였다.

[0019] (6) 의 기술에서는, 인히비터 성분으로서 바나드산 화합물의 부동태화 작용 및 인산 화합물에 의한 난용성 금

속염을 이용하고, 또한 골격 피막으로서 지르코늄 화합물, 미립자 실리카, 실란 커플링제의 복합 피막을 형성 시킴으로써 우수한 내식성을 발현시키고 있다. 그러나, 도전성을 확보하기 위해서는 막두께를 얇게 할 필요가 있어, 내식성과 도전성의 양립이 곤란하였다.

[0020] 이상과 같이, 현재까지 제안되어 있는 크롬 프리 처리 강판에서는, 종래의 크로메이트 피막과 동일한 정도의 내식성을 확보하기 위해서는, 절연성이 높은 피막의 막두께를 두껍게 할 필요가 있다. 그 때문에, 이들 크롬 프리 처리 강판은, 도전성의 확보가 곤란하여, 실드 박스 본체를 구성하는 강판에 요구되는 특성을 충분히 만족시키는 것이라고는 말하기 어렵다. 또한, 상기 서술한 바와 같이, 실드 박스의 차폐성을 보다 확실하게 하는 데에 있어서는, 저접촉 압력으로 접촉하는 금속체 (강판)-개스킷 사이의 도통성을 충분히 확보할 필요가 있는 바, 상기의 어느 기술에 있어서도 이러한 도통성에 대해 전혀 고려되어 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0021] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 제2003-13252호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 제2001-181860호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 제2004-263252호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 제2003-155452호
- (특허문헌 0005) 일본 특허공보 제3549455호
- (특허문헌 0006) 일본 특허공보 제3302677호
- (특허문헌 0007) 일본 공개특허공보 제2002-105658호
- (특허문헌 0008) 일본 공개특허공보 제2004-183015호
- (특허문헌 0009) 일본 공개특허공보 제2003-171778호
- (특허문헌 0010) 일본 공개특허공보 제2001-271175호
- (특허문헌 0011) 일본 공개특허공보 제2006-213958호
- (특허문헌 0012) 일본 공개특허공보 제2005-48199호
- (특허문헌 0013) 일본 공개특허공보 제2001-234358호
- (특허문헌 0014) 일본 특허공보 제3596665호
- (특허문헌 0015) 일본 공개특허공보 제2002-53980호
- (특허문헌 0016) 일본 공개특허공보 제2002-53979호
- (특허문헌 0017) 일본 공개특허공보 제2008-169470호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0022] 본 발명은, 종래 기술에 보이는 상기 문제를 해결한 것으로서, 6 가 크롬 등의 공해 규제 물질을 전혀 함유하지 않고, 또 내식성을 저하시키는 일 없이, 낮은 접촉 압력에서 개스킷 등과 강판이 접촉하는 엄격한 조건에서도 우수한 도통성을 발휘하는 표면 처리 피막을 갖는 아연계 도금 강판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0023] 본 발명자들은, 상기 문제를 해결하기 위하여 예의 검토를 거듭한 결과, 아연계 도금층 표면에, 수용성 지르코늄 화합물과, 테트라알콕시실란과, 에폭시기를 갖는 화합물과, 킬레이트제와, 바나드산 화합물과, 금속 화합물 등을 함유하는 알칼리성의 표면 처리액 (A) 를 도포하고, 가열 건조시켜 복합 산화물 피막 (무기 피막) 인 제 1 층 피막을 형성하고, 추가로 이 제 1 층 피막의 표면에, 유기 수지를 함유하는 표면 처리액 (B) 를

도포하고, 가열 건조시켜 유기 수지 피막인 제 2 층 피막을 형성함으로써, 상기 문제점을 해결할 수 있는 것을 알아냈다.

- [0024] 본 발명은, 상기 지면에 기초하여 이루어진 것으로, 그 요지는 이하와 같다.
- [0025] (1) 아연계 도금층의 표면에, 제 1 층 피막과 제 2 층 피막의 2 층 구조가 되는 표면 피막을 갖는 아연계 도금 강판으로서, 그 제 1 층 피막은, 수용성 지르코늄 화합물 (a) 와, 테트라알콕시실란 (b) 와, 에폭시기를 갖는 화합물 (c) 와, 킬레이트제 (d) 와, 바나드산 화합물 (e) 와, Ti, Al 및 Zn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 금속 화합물 (f) 를, 하기 (I) ? (V) 의 조건을 만족하는 범위에서 함유시키고, 또한 pH 를 8 ? 10 으로 한 표면 처리액 (A) 를, 아연계 도금층의 표면에 도포하고, 가열 건조시켜 얻은 것이고, 그 제 2 층 피막은, 유기 수지 (h) 를 함유하는 표면 처리액 (B) 를, 그 제 1 층 피막의 표면에 도포하고, 가열 건조시켜 얻은 것이고, 이들 제 1 층 피막과 제 2 층 피막의 합계 피막 두께가 편면당 0.1 ? 3 μm 인 것을 특징으로 하는 아연계 도금 강판.
- [0026] 기
- [0027] (I) 수용성 지르코늄 화합물 (a) 의 Zr 환산 질량 (a_{Zr}) 과 테트라알콕시실란 (b) 의 질량비 (a_{Zr}/b) 가 1.0 ? 6.0
- [0028] (II) 테트라알콕시실란 (b) 와 에폭시기를 갖는 화합물 (c) 의 고형분 (c_s) 의 질량비 (b/c_s) 가 0.1 ? 1.6
- [0029] (III) 테트라알콕시실란 (b) 와 킬레이트제 (d) 의 고형분 (d_s) 의 질량비 (b/d_s) 가 0.3 ? 2.0
- [0030] (IV) 바나드산 화합물 (e) 의 V 환산 질량 (e_v) 와 킬레이트제 (d) 의 고형분 (d_s) 의 질량비 (e_v/d_s) 가 0.03 ? 1.0
- [0031] (V) 금속 화합물 (f) 의 금속 합계 환산 질량 (f_M) 과 킬레이트제 (d) 의 고형분 (d_s) 의 질량비 (f_M/d_s) 가 0.05 ? 0.8
- [0032] (2) 상기 표면 처리액 (A) 가, 추가로 논이온계 아크릴 수지 에멀전 (g) 을 함유하고, 그 논이온계 아크릴 수지 에멀전의 그 표면 처리액 (A) 에서 차지하는 비율이, 고형분 비율로 0.5 ? 45.0 질량% 인 것을 특징으로 하는 상기 (1) 에 기재된 아연계 도금 강판.
- [0033] (3) 상기 논이온계 아크릴 수지 에멀전의 상기 표면 처리액 (A) 에서 차지하는 비율이, 고형분 비율로 0.5 ? 4.5 질량% 인 것을 특징으로 하는 상기 (2) 에 기재된 아연계 도금 강판.
- [0034] (4) 상기 표면 처리액 (B) 중의 유기 수지 (h) 가, OH 기 및/또는 COOH 기를 갖는 유기 수지 (F) 를 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 (1) ? (3) 중 어느 한 항에 기재된 아연계 도금 강판.
- [0035] (5) 상기 표면 처리액 (B) 중의 유기 수지 (h) 가, 일부 또는 전부의 화합물이 활성 수소를 갖는 하이드라진 유도체 (E) 로 이루어지는 활성 수소 함유 화합물 (D) 와의 반응에 의해 생성된 하이드라진 변성 유기 수지 (X) 를 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 (1) ? (3) 중 어느 한 항에 기재된 아연계 도금 강판.
- [0036] (6) 상기 표면 처리액 (B) 가, 추가로 녹 방지 첨가 성분 (Y) 를 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 (1) ? (5) 중 어느 한 항에 기재된 아연계 도금 강판.
- [0037] (7) 상기 그 녹 방지 첨가 성분 (Y) 가 하기 (i) 및/또는 (j) 이고, 그 녹 방지 첨가 성분 (Y) 의 함유량이, 고형분 비율로, 상기 표면 처리액 (B) 중의 전체 유기 수지 (h) : 100 질량부에 대해 1 ? 100 질량부의 범위를 만족하는 것을 특징으로 하는 상기 (6) 에 기재된 아연계 도금 강판.
- [0038] 기
- [0039] (i) Ca 이온 교환 실리카
- [0040] (j) 산화규소
- [0041] (8) 상기 표면 처리액 (B) 가, 추가로 윤활제 (k) 를 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 (1) ? (7) 중 어느 한 항에 기재된 아연계 도금 강판.

발명의 효과

[0042] 본 발명에 의하면, 내식성, 및 밀착성의 제성능을 갖고, 특히 내식성을 저하시키는 일 없이, 낮은 접촉 압력에서 강관이 개스킷 등과 접촉하는 엄격한 조건에서도 도통성이 우수한 아연계 도금 강관을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 이하에, 본 발명에 대해 구체적으로 설명한다.

[0044] <아연계 도금 강관>

[0045] 본 발명의 아연계 도금 강관으로는, 특별히 제한되지 않지만, 용융 아연 도금 강관 (GI) 또는 이것을 합금화한 합금화 용융 아연 도금 강관 (GA), 나아가서는 용융 Zn-5 질량% Al 합금 도금 강관 (GF), 용융 Zn-55 질량% Al 합금 도금 강관 (GL), 전기 아연 도금 강관 (EG), 전기 아연-Ni 합금 도금 강관 (Zn-11 질량% Ni) 등을 들 수 있다.

[0046] <제 1 층 피막>

[0047] 본 발명에 있어서는, 아연계 도금 강관의 아연계 도금층의 표면에 표면 처리액 (A) 를 도포하고, 가열 건조시킴으로써, 제 1 층 피막을 형성한다. 표면 처리액 (A) 유래의 제 1 층 피막은 복합 산화물 피막 (무기 피막) 으로서, 내열성, 용접성, 밀착성이 양호한 데다가, 도통성도 우수하다. 따라서, 본 발명에 있어서 제 1 층 피막은, 특히 내식성을 저하시키는 일 없이, 낮은 접촉 압력에서 강관이 개스킷 등과 접촉하는 엄격한 조건에서도 도통성이 우수한 아연계 도금 강관을 얻는 데에 있어서 중요한 역할을 담당한다.

[0048] <표면 처리액 (A)>

[0049] 표면 처리액 (A) 는, 수용성 지르코늄 화합물 (a) 와, 테트라알콕시실란 (b) 와, 에폭시기를 갖는 화합물 (c) 와, 킬레이트제 (d) 와, 바나드산 화합물 (e) 와, Ti, Al 및 Zn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 금속 화합물 (f) 를 함유한다.

[0050] 수용성 지르코늄 화합물 (a) 를 함유하는 표면 처리액을 사용하여 아연계 도금 강관에 표면 처리 피막을 형성하면, 그 강관의 내식성, 형성되는 피막의 밀착성, 및 알칼리 탈지 후에 있어서의 그 강관의 내식성의 제성능이 우수하고, 무기 피막을 형성한 강관의 특성인 내열성 및 용접성이 우수한 아연계 도금 강관이 얻어진다.

[0051] 수용성 지르코늄 화합물 (a) 의 종류는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 질산지르코늄, 옥시질산지르코늄, 아세트산지르코닐, 황산지르코닐, 탄산지르코늄, 탄산지르코닐암모늄, 탄산지르코닐칼륨, 탄산지르코닐나트륨, 지르콘불화수소산 등이 들 수 있고, 이들의 1 종 이상을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 아연 도금 강관의 내식성, 및 도통성이 보다 우수한 점에서, 탄산지르코닐암모늄, 및 탄산지르코닐나트륨이 바람직하다. 수용성 지르코늄 화합물 (a) 의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 얻어지는 제 1 층 피막의 내식성, 및 밀착성이 보다 우수한 관점에서, 표면 처리액 (A) 의 전체 고형분에 대해, Zr 환산 질량 (a_{Zr}) 로 12 ? 38 질량% 정도로 하는 것이 바람직하고, 14 ? 36 질량% 가 보다 바람직하다. 또한, 전체 고형분이란, 표면 처리액 (A) 를 도포하고, 가열 건조시켜 제 1 층 피막이 되는 고형 성분을 의미하고, 용매 등은 함유되지 않는다.

[0052] 수용성 지르코늄 화합물 (a) 와 함께 테트라알콕시실란 (b) 를 함유하는 표면 처리액을 사용하여 아연계 도금 강관에 제 1 층 피막을 형성하면, 그 강관의 내식성, 형성되는 피막의 밀착성, 및 알칼리 탈지 후에 있어서의 그 강관의 내식성의 제성능이 우수하고, 무기 피막의 특성인 내열성, 용접성이 우수한 아연계 도금 강관이 얻어진다. 이들의 우수한 특성이 얻어지는 이유는 확실하지 않지만, 테트라알콕시실란 (b) 와 상기 서술한 수용성 지르코늄 화합물 (a) 를 병용하면, 수용성 지르코늄 화합물 (a) 와 테트라알콕시실란 (b) 가, 삼차원 가교를 갖는 피막을 형성하는 것에서 유래하는 것으로 추측된다.

[0053] 테트라알콕시실란 (b) 의 종류는 특별히 한정되지 않고, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로톡시실란 등을 들 수 있고, 이들의 1 종 이상을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 아연계 도금 강관의 내식성이 보다 우수하다는 관점에서 테트라에톡시실란, 및 테트라메톡시실란이 바람직하다.

[0054] 수용성 지르코늄 화합물 (a) 와 테트라알콕시실란 (b) 의 함유량은, 수용성 지르코늄 화합물 (a) 의 Zr 환산 질량 (a_{Zr}) 과 테트라알콕시실란 (b) 의 질량비 (a_{Zr}/b) 로 1.0 ? 6.0 의 범위로 한다. 보다 바람직하게는 1.6 ? 3.1 의 범위이다. 상기 질량비가 1.0 미만인 경우에는 내식성이 우수한 아연계 도금 강관이 얻어지지 않고, 한편, 6.0 초과인 경우에는 아연계 도금 강관의 도통성이 저하된다.

- [0055] 수용성 지르코늄 화합물 (a) 및 테트라알콕시실란 (b) 와 함께, 에폭시기를 갖는 화합물 (c) 를 함유하는 표면 처리액을 사용하여 아연계 도금 강판에 제 1 층 피막을 형성하면, 그 강판의 내식성, 및 알칼리 탈지 후에 있어서의 그 강판의 내식성의 제정능이 우수하고, 특히, 밀착성, 내스크래치성이 우수한 피막을 아연계 도금 강판의 표면에 형성할 수 있다.
- [0056] 에폭시기를 갖는 화합물 (c) 의 종류는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디에톡시실란, γ -글리시독시프로필트리에톡시실란의 에폭시기를 갖는 실란 커플링제, 아디프산디글리시딜에스테르, 프탈산디글리시딜에스테르, 테레프탈산디글리시딜에스테르의 에폭시기를 갖는 에스테르 화합물, 소르비톨폴리글리시딜에테르, 소르비탄폴리글리시딜에테르, 폴리글리세롤폴리글리시딜에테르, 펜타에리트리톨폴리글리시딜에테르, 디글리세롤폴리글리시딜에테르, 글리세롤폴리글리시딜에테르, 트리메틸프로판폴리글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르의 에폭시기를 갖는 에테르 화합물 등을 들 수 있고, 이들 1 종 이상을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 적은 피막량으로 아연계 도금 강판의 내식성을 확보하는 데에 있어서는, 에폭시기를 갖는 실란 커플링제가 바람직하다.
- [0057] 에폭시기를 갖는 화합물 (c) 의 함유량은, 테트라알콕시실란 (b) 와 에폭시기를 갖는 화합물 (c) 의 고형분 (c_s) 의 질량비 (b/c_s) 로 0.1 ? 1.6 의 범위로 한다. 보다 바람직하게는 0.2 ? 1.2 의 범위이다. 상기 질량비가 0.1 미만인 경우에는 내식성이 우수한 아연계 도금 강판이 얻어지지 않고, 한편, 1.6 초과인 경우에는 피막의 밀착성이 저하된다.
- [0058] 킬레이트제 (d) 는, 표면 처리액 (A) 의 보관 안정성 (저장 안정성) 을 확보하는 데에 있어서 유효하다. 그 이유는 확실하지 않지만, 킬레이트제 (d) 는, 테트라알콕시실란 (b) 가 표면 처리액 중에서 고분자화되는 것을 억제하는 효과를 갖는 것으로 추측되고, 이러한 효과에서 기인하여 표면 처리액 (A) 를 조제 후 장기에 걸쳐 보관한 경우에 있어서도 변질되는 일 없이, 조제시의 품질이 유지되는 것으로 추측된다. 또, 킬레이트제 (d) 는, 후술하는 바나드산 화합물 (e) 및 금속 화합물 (f) 를 표면 처리액 (A) 중에 안정적으로 용해시키기 위해서 필요하다. 또한, 킬레이트제 (d) 는, 질산, 인산, 황산, 불화수소산 등의 무기산에 비하여 아연 도금층 표면의 에칭 작용이 적은 데다가, 인산아연 등의 부도체 피막을 형성하는 경우가 없다. 그 때문에, 킬레이트제 (d) 를 함유하는 표면 처리액을 사용하여 형성된 제 1 층 피막을 갖는 아연계 도금 강판은, 보다 우수한 도통성을 나타내는 것으로 추측된다.
- [0059] 킬레이트제 (d) 의 종류는 특별히 한정되지 않고, 타르타르산, 말산 등의 하이드록시카르복실산, 모노카르복실산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 시트르산, 아디프산 등의 디카르복실산 또는 트리카르복실산 등의 폴리카르복실산 및 글리신 등의 아미노카르복실산 등, 포스폰산 또는 포스폰산염 등을 들 수 있고, 이들 킬레이트제의 1 종 이상을 사용할 수 있다. 특히, 표면 처리액 (A) 의 보관 안정성 (저장 안정성), 및 아연계 도금 강판의 내식성과 도통성의 관점에서, 1 분자 중에 카르복실기 또는 포스폰산기를 2 개 이상 갖는 화합물이 바람직하다.
- [0060] 킬레이트제 (d) 의 함유량은, 테트라알콕시실란 (b) 와 킬레이트제 (d) 의 고형분 (d_s) 의 질량비 (b/d_s) 로 0.3 ? 2.0 의 범위로 한다. 보다 바람직하게는 0.5 ? 1.8 의 범위이다. 질량비가 0.3 미만 또는 2.0 초과 중 어느 경우에도 내식성이 우수한 아연계 도금 강판이 얻어지지 않는다.
- [0061] 바나드산 화합물 (e) 는, 아연계 도금 강판 표면에 형성되는 피막 중 (제 1 층 피막 중) 에 있어서, 물에 용해시키기 쉬운 형태로 균일하게 분산되어 존재하고, 이른바 아연 부식시의 인히비터 효과를 발현한다. 또, 바나드산 화합물 (e) 로는, 예를 들어, 메타바나드산암모늄, 메타바나드산나트륨을 들 수 있고, 이들의 1 종 이상을 사용할 수 있다.
- [0062] 바나드산 화합물 (e) 의 함유량은, 바나드산 화합물 (e) 의 V 환산 질량 (e_v) 와 킬레이트제 (d) 의 고형분 (d_s) 의 질량비 (e_v/d_s) 로 0.03 ? 1.0 의 범위로 한다. 보다 바람직하게는 0.05 ? 0.71 의 범위이다. 질량비가 0.03 미만인 경우에는 내식성이 우수한 아연계 도금 강판이 얻어지지 않고, 한편, 1.0 초과인 경우에는 표면 처리액 (A) 에 대한 바나드산 화합물 (e) 의 용해가 곤란해진다.
- [0063] 금속 화합물 (f) 는, Ti 나 Al, Zn 등의 금속 성분을 함유하기 때문에, 아연계 도금 강판에 우수한 내식성 (특히 가공부) 을 부여하는 데에 있어서 유효하다.
- [0064] 금속 화합물 (f) 로는, Ti, Al 및 Zn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속을 함유하는 금속

화합물이면 특별히 종류는 한정되지 않는다.

- [0065] Ti 를 함유하는 금속 화합물로는, 예를 들어, 황산티타닐, 질산티타닐, 질산티탄, 염화티타닐, 염화티탄, 티타니아졸, 산화티탄, 옥살산티탄산칼륨, 티탄불화수소산, 티탄불화암모늄, 티탄락테이트, 티탄테트라이소프로폭사이드, 티탄아세틸아세토네이트, 디이소프로필티타늄비스아세틸아세톤 등을 들 수 있다. 또, 황산티타닐의 수용액을, 열가수 분해시켜 얻어지는 메타티탄산이나 알칼리 중화에서 얻어지는 오르토티탄산 및 이들의 염도 들 수 있다.
- [0066] Al 을 함유하는 금속 화합물로는, 예를 들어, 산화알루미늄, 수산화알루미늄, 황산알루미늄, 질산알루미늄, 인산알루미늄, 염화알루미늄 등을 들 수 있다.
- [0067] Zn 을 함유하는 금속 화합물로는, 예를 들어, 탄산아연, 산화아연, 수산화아연, 황산아연, 질산아연, 염화아연, 인산아연 외에, 아연은 양성 금속이기 때문에, 알칼리 상태에서 생성되는 아연산나트륨, 아연산칼륨 등을 들 수 있다. 이들의 1 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0068] 금속 화합물 (f) 의 함유량은, 금속 화합물 (f) 의 금속 합계 환산 질량 (f_M) 과 킬레이트제 (d) 의 고형분 (d_s) 의 질량비 (f_M/d_s) 로 0.05 ? 0.8 의 범위로 한다. 보다 바람직하게는 0.17 ? 0.34 의 범위이다. 질량비가 0.05 미만인 경우에는 내식성이 우수한 아연계 도금 강판이 얻어지지 않고, 한편, 0.8 초과인 경우에는 표면 처리액 (A) 에 대한 금속 화합물 (f) 의 용해가 어려워진다.
- [0069] 표면 처리액 (A) 는, pH 8 ? 10 으로 할 필요가 있다. 보다 바람직하게는 pH 8.2 ? 9.5 이다. 표면 처리액 (A) 의 pH 가 8 미만이면, 표면 처리액 (A) 의 보관 안정성 (저장 안정성), 그리고, 아연계 도금 강판의 내식성 및 강판 표면에 형성되는 피막 (제 1 층 피막) 의 밀착성이 저하된다. 한편, pH 가 10 을 초과하는 경우나 산성이 되는 경우에는, 아연의 예칭이 현저해져, 아연계 도금 강판의 내식성, 및 도통성이 저하된다. 본 발명에 있어서, pH 의 조정에 사용되는 알칼리로는, 암모늄, 아민, 아민의 유도체 및 아미노폴리카르복실산이 바람직하고, 산으로는 상기 서술한 킬레이트제 (d) 에서 선택되는 것이 바람직하다.
- [0070] 또한, 표면 처리액 (A) 는, 제 1 층 피막의 내식성을 향상시킬 목적으로 논이온계 아크릴 수지 에멀전 (g) 을 함유할 수 있다. 논이온계 아크릴 수지 에멀전 (g) 의 종류는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산에스테르, 메타크릴산에스테르, 스티렌 등의 비닐계 모노머를 폴리에틸렌옥사이드 또는 폴리프로필렌옥사이드를 구조 상에 갖는 논이온계 계면활성제 (유화제) 의 존재 하, 수중에서 유화 중합한 수계 에멀전 등, 논이온계 유화제에 의해 유화된 아크릴 수지를 사용할 수 있다.
- [0071] 논이온계 아크릴 수지 에멀전 (g) 의 함유량은, 표면 처리액 (A) 에서 차지하는 비율이 고형분 비율로 0.5 ? 45.0 질량% 인 것이 바람직하고, 1.0 ? 40.0 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 상한을 4.5 질량% 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다. 0.5 질량% 이상으로 하면 표면 처리액 (A) 의 젖음성 향상의 효과를 얻을 수 있고, 45.0 질량% 이하이면 아연계 도금 강판의 도통성이 저하되는 경우가 없다.
- [0072] 또한, 표면 처리액 (A) 에는, 피도표면에 균일한 피막을 형성하기 위한 젖음성 향상제로 불리는 계면활성제나 증점제, 도전성을 향상시키기 위한 도전성 물질, 의장성 향상을 위한 착색 안료, 조막성 향상을 위한 용제 등을 필요에 따라 적절히 첨가해도 된다.
- [0073] 표면 처리액 (A) 는, 상기한 성분을 탈이온수, 증류수 등의 수중에서 혼합함으로써 얻어진다. 표면 처리액 (A) 의 고형분 비율은 적절히 선택하면 된다. 또, 표면 처리액 (A) 에는, 필요에 따라 알코올, 케톤, 셀로솔브계의 수용성 용제, 계면활성제, 소포제, 레벨링제, 방균 방미제, 착색제 등을 첨가해도 된다. 이들을 첨가함으로써, 표면 처리제의 건조성, 도포 외관, 작업성, 저장 안정성 (보관 안정성), 의장성이 향상된다. 단, 이들은 본 발명에서 얻어지는 품질을 저해하지 않을 정도로 첨가하는 것이 중요하고, 첨가량은 많아도 표면 처리액 (A) 의 전체 고형분에 대해 5 질량% 미만이다.
- [0074] < 제 1 층 피막의 형성 >
- [0075] 상기 서술한 바와 같이, 본 발명에 있어서는, 아연계 도금 강판의 아연계 도금층의 표면에 표면 처리액 (A) 를 도포하고, 가열 건조시킴으로써, 복합 산화물 피막 (무기 피막) 인 제 1 층 피막을 형성한다.
- [0076] 표면 처리액 (A) 를 아연계 도금 강판에 도포하는 방법으로는, 롤 코트법, 바 코트법, 침지법, 스프레이 도포법 등을 들 수 있고, 처리되는 아연계 도금 강판의 형상 등에 따라 적절히 최적의 방법이 선택된다. 보다 구체적으로는, 예를 들어, 처리되는 아연계 도금 강판이 시트상이면 롤 코트법, 바 코트법이나, 표면 처리액 (A) 를 아연계 도금 강판에 스프레이하여 롤 스퀴징이나 기체를 고압으로 내뿜어 도포량을 조정한다. 아

연계 도금 강판이 성형품으로 되어 있는 경우이면, 표면 처리액 (A) 에 침지하여 끌어올리고, 경우에 따라서는 압축 에어로 여분의 표면 처리액 (A) 를 불어날려 도포량을 조정하는 방법 등이 선택된다.

[0077] 또, 아연계 도금 강판에 표면 처리액 (A) 를 도포하기 전에, 필요에 따라, 아연계 도금 강판 표면 상의 유분이나 오염을 제거하는 것을 목적으로 한 전처리를 아연계 도금 강판에 실시해도 된다. 아연계 도금 강판은, 녹 방지 목적으로 녹 방지유가 도포되어 있는 경우가 많으며, 또, 녹 방지유로 도포되어 있지 않은 경우라도, 작업 중에 부착된 유분이나 오염 등이 있다. 이들의 도유(塗油), 유분, 오염은, 아연 도금층의 표면의 젖음성을 저해하여, 균일한 제 1 층 피막을 형성하는 데 있어서 지장을 초래하지만, 상기의 전처리를 실시함으로써, 아연계 도금층의 표면이 청정화되어 균일하게 젖기 쉬워진다. 아연계 도금 강판 표면 상에 유분이나 오염 등이 없어, 표면 처리액 (A) 가 균일하게 젖는 경우에는, 전처리 공정은 특별히 필요는 없다. 또한, 전처리 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 온수 세정, 용제 세정, 알칼리 탈지 세정 등의 방법을 들 수 있다.

[0078] 아연계 도금층의 표면에 도포한 표면 처리액 (A) 를, 가열 건조시킬 때의 가열 온도 (최고 도달 판 온도) 는, 통상적으로 60 ? 200 ℃ 이고, 80 ? 180 ℃ 인 것이 보다 바람직하다. 가열 온도가 60 ℃ 이상이면 제 1 층 피막 중에 주용매인 수분이 잔존하지 않기 때문에, 또, 가열 온도가 200 ℃ 이하이면 제 1 층 피막의 크랙 발생이 억제되기 때문에, 아연계 도금 강판의 내식성의 저하 등의 문제를 일으키는 경우가 없다.

[0079] 또, 가열 시간은, 사용되는 아연계 도금 강판의 종류 등에 따라 적절히 최적의 조건이 선택된다. 또한, 생산성 등의 관점에서는, 0.1 ? 60 초가 바람직하고, 1 ? 30 초가 보다 바람직하다.

[0080] 제 1 층 피막은, 가열 건조 후의 막두께가 0.01 ? 1.0 μm 가 되도록 형성하는 것이 바람직하다. 상기 막두께를 0.01 μm 이상으로 하면 내식성 부족이 염려되는 경우가 없고, 한편, 1.0 μm 이하로 하면 아연계 도금 강판의 도통성의 저하를 초래하는 경우가 없다. 또한, 보다 바람직한 막두께는 0.05 ? 0.5 μm 이다.

[0081] 이상과 같이 하여 얻어진 제 1 층 피막은, 내열성, 용접성, 밀착성이 우수하고, 본 발명에 있어서는, 아연계 도금 강판의 아연계 도금층의 표면에 이러한 제 1 층 피막을 형성함으로써, 내식성을 저하시키는 일 없이 원하는 도통성을 구비한 아연계 도금 강판이 얻어진다. 그 이유는 반드시 분명한 것은 아니지만, 이하와 같은 작용 효과에 의한 것으로 추측된다.

[0082] 먼저, 본 발명에 있어서는, 표면 처리액 (A) 의 성분 중, 수용성 지르코늄 화합물 (a) 와 테트라알콕시실란 (b) 와 에폭시기를 갖는 화합물 (c) 에 의해 아연계 도금 강판의 아연계 도금층의 표면에 형성되는 제 1 층 피막의 골격을 구성한다. 수용성 지르코늄 화합물 (a) 를 함유하는 피막은, 일단 건조시키면 다시 물에는 용해되지 않아 배리어적 효과를 갖기 때문에, 아연계 도금 강판의 내식성, 피막의 밀착성, 및 알칼리 탈지 후에 있어서의 아연계 도금 강판의 내식성의 제성능이 우수하고, 무기 피막의 특성인 내열성 및 용접성이 우수한 아연계 도금 강판이 얻어진다.

[0083] 또, 테트라알콕시실란 (b) 를 함유하면, 테트라알콕시실란 (b) 의 알콕시기로부터 발생한 실란올기와, 수용성 지르코늄 화합물 (a) 가, 삼차원 가교함으로써, 치밀한 피막이 형성되는 것으로 추측된다. 또한, 에폭시기를 갖는 화합물 (c) 를 함유함으로써, 에폭시기를 갖는 화합물 (c) 의 에폭시기가, 상기 실란올기 및 상기 수용성 지르코늄 화합물 (a) 와 가교 반응하여, 피막의 결합력이 보다 강고해지는 것으로 추측된다.

[0084] 표면 처리액 (A) 의 성분 중, 바나드산 화합물 (e) 와 금속 화합물 (f) 는, 피막 중에 있어서 물에 잘 용해되는 상태에서 균일하게 분산되어 존재하여, 이른바 아연 부식시의 인히비터 효과를 발현한다. 즉, 바나드산 화합물 (e) 와 금속 화합물 (f) 는, 부식 환경 하에서 일부가 이온화되어, 부동태화됨으로써 아연의 부식 자체를 억제하는 것으로 추측된다. 특히, 금속 화합물 (f) 는, 아연계 도금 강판을 원하는 형상으로 가공 성형할 때에, 가공부의 피막에 결함이 발생한 경우라도, 피막 결함부에 우선적으로 용출되어, 아연의 부식을 억제하는 것으로 추측된다.

[0085] 표면 처리액 (A) 의 성분 중, 킬레이트제 (d) 는, 표면 처리액 (A) 중에서 테트라알콕시실란 (b) 가 고분자화되는 것을 억제하는 효과, 그리고, 바나드산 화합물 (e) 와 금속 화합물 (f) 를 표면 처리액 (A) 중에 안정적으로 용해시키는 효과를 갖는 것으로 추측된다. 또한, 가열 건조시켜 제 1 층 피막을 형성할 때에는, 인산아연과 같은 절연 피막 (부도체 피막) 을 형성하지 않고, 킬레이트제 (d) 의 카르복실기, 또는 포스폰산기가 제 1 층 피막의 상기 골격 성분과 치밀한 피막 골격을 형성하기 위한 가교제로서 작용하기 때문에, 도통성의 향상에 기여하는 것으로 추측된다.

[0086] 즉, 본 발명의 제 1 층 피막은, 수용성 지르코늄 화합물, 테트라알콕시실란, 및 에폭시기를 갖는 화합물에 의

해 형성되는 피막이 박막이면서 고내식성을 갖는 점과, 킬레이트제, 바나드산 화합물, 및 금속 화합물의 부식 인히비터를 피막 중에 함유시키는 구성에 의해, 낮은 압력에서 개스킷 등과 접촉하는 경우라도, 우수한 도통성을 유지할 수 있게 된 것으로 추측된다.

[0087] <제 2 층 피막>

[0088] 제 1 층 피막은, 아연계 도금 강판에 양호한 내식성을 부여할 수 있다고는 하지만, 복합 산화물 피막 (무기 피막) 이기 때문에, 아연계 도금 강판의 내식성 대책을 강구하는 데에 있어서 유기 수지 피막보다 뒤떨어지고, 용도에 따라서는 요구되는 내식성을 만족시키는 것이 곤란한 경우도 상정된다. 그래서, 본 발명에 있어서는, 제 1 층 피막의 표면에 표면 처리액 (B) 를 도포하고, 가열 건조시킴으로써, 제 2 층 피막을 형성한다. 표면 처리액 (B) 유래의 제 2 층 피막은 유기 수지층으로서, 본 발명에 있어서는, 제 1 층 피막을 보호하고, 아연계 도금 강판의 내식성 (내약품성, 내형 깎림성, 내지문성, 의장성 등) 을 보장하는 역할을 담당한다.

[0089] 제 2 층 피막은, 아연계 도금 강판의 도통성을 저해하지 않을 정도의 막두께로 조정하여 형성되고, 이렇게 하여 본 발명에 의하면, 도통성과 내식성의 밸런스가 우수하고, 실드 박스 등의 소재로서 실용에 맞는 아연계 도금 강판이 얻어진다.

[0090] <표면 처리액 (B)>

[0091] 표면 처리액 (B) 는 주성분으로서 유기 수지 (h) 를 함유한다. 유기 수지 (h) 로는 여러 가지의 것을 적용할 수 있고, 예를 들어, 에폭시 수지, 변성 에폭시 수지, 우레탄 수지, 알키드 수지, 아크릴계 수지, 에틸렌 수지 (폴리올레핀 수지), 폴리에스테르 수지, 폴리부타디엔 수지, 아미노 수지, 페놀 수지, 불소 수지, 실리콘 수지 등 그 종류는 한정되지 않는다. 또한, 유기 수지 (h) 의 함유량은, 표면 처리액 (B) 에서 차지하는 비율이 고형분 비율로 50 ? 90 질량% 정도이고, 이 범위이면 상기한 제 2 층 피막의 역할을 달성할 수 있다.

[0092] 상기 서술한 바와 같이, 아연계 도금 강판에 내식성을 부여하는 데에 있어서는, 복합 산화물 피막 (무기 피막) 보다 유기 수지 피막 쪽이 유효하다. 그 때문에, 본 발명에 있어서는, 표면 처리액 (B) 에 함유되는 유기 수지 (h) 의 종류를 불문하고, 제 1 층 피막을 보호하고, 아연계 도금 강판의 내식성을 보장하기 위하여 제 2 층 피막을 형성한다.

[0093] 여기에, 표면 처리액 (B) 에 함유시키는 유기 수지 (h) 로서 이하에 나타내는 OH 기 및/또는 COOH 기를 갖는 유기 수지 (F), 또는, 하이드라진 변성 유기 수지 (X) 를 사용함으로써, 더욱 더 피막을 개선을 할 수 있게 된다.

[0094] <OH 기 및/또는 COOH 기를 갖는 유기 수지 (F)>

[0095] 본 발명에 있어서는, OH 기 및/또는 COOH 기를 갖는 유기 수지 (F) 를 함유하는 표면 처리액 (B) 를 사용함으로써, 제 1 층 피막과 제 2 층 피막의 밀착성이 우수하고, 나아가서는 한층 내식성이 우수한 아연계 도금 강판을 얻을 수 있다.

[0096] OH 기 및/또는 COOH 기를 갖는 유기 수지 (F) 로는, 예를 들어 이하에 나타내는 (F1) 에폭시 수지, (F2) 변성 에폭시 수지, (F3) 폴리하이드록시폴리에테르 수지, (F4) 우레탄 수지, (F5) 알키드 수지, (F6) 아크릴계 수지, (F7) 에틸렌계 공중합체, (F8) 아크릴 실리콘 수지, (F9) 불소 수지계 공중합체 등을 들 수 있다.

[0097] (F1) 에폭시 수지

[0098] 에폭시 수지로는, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 노볼락 등을 글리시딜에테르화한 에폭시 수지, 비스페놀 A 에 프로필렌옥사이드, 에틸렌옥사이드 또는 폴리알킬렌글리콜을 부가하여, 글리시딜에테르화한 에폭시 수지, 나아가서는 지방족 에폭시 수지, 지환족 에폭시 수지, 폴리에테르계 에폭시 수지 등을 사용할 수 있다. 또, 에폭시 수지를 함유하는 표면 처리액 (B) 를 가열 건조시켜 제 2 층 피막을 형성할 때에, 특히 저온역에서의 피막 형성을 필요로 하는 경우에는, 수평균 분자량이 1500 이상인 에폭시 수지가 바람직하다. 또한, 상기 에폭시 수지는 단독 또는 상이한 종류인 것을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0099] (F2) 변성 에폭시 수지

[0100] 변성 에폭시 수지로는, 예를 들어, 상기 에폭시 수지 중의 에폭시기 또는 하이드록실기에 각종 변성제를 반응시킨 수지를 들 수 있고, 구체적으로는, 상기 에폭시기 또는 하이드록실기에 건성유 지방산 중의 카르복실기

를 반응시킨 에폭시에스테르 수지, 상기 에폭시기 또는 하이드록실기에 아크릴산이나 메타크릴산을 반응시킨 에폭시아크릴레이트 수지, 상기 에폭시기 또는 하이드록실기에 이소시아네이트 화합물을 반응시킨 우레탄 변성 에폭시 수지, 에폭시 수지에 이소시아네이트 화합물을 반응시킨 우레탄 변성 에폭시 수지에 알칸올아민을 부가한 아민 부가 우레탄 변성 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

- [0101] (F3) 폴리하이드록시폴리에테르 수지
- [0102] 폴리하이드록시폴리에테르 수지는, 단핵형 또는 2 핵형의 2 가 페놀 또는 단핵형과 2 핵형의 혼합 2 가 페놀을, 알칼리 촉매의 존재 하에 거의 등몰량의 에피할로하이드린과 중축합시켜 얻어지는 중합체이다. 단핵형 2 가 페놀의 대표예로는 레조르신, 하이드로퀴논, 카테콜을 들 수 있고, 2 핵형 페놀의 대표예로는 비스페놀 A 를 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0103] (F4) 우레탄 수지
- [0104] 우레탄 수지로는, 예를 들어, 오일 변성 폴리우레탄 수지, 알키드계 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르계 폴리우레탄 수지, 폴리에테르계 우레탄 수지, 폴리카보네이트계 폴리우레탄 수지 등을 들 수 있다.
- [0105] (F5) 알키드 수지
- [0106] 알키드 수지로는, 예를 들어, 오일 변성 알키드 수지, 로진 변성 알키드 수지, 페놀 변성 알키드 수지, 스티렌화알키드 수지, 실리콘 변성 알키드 수지, 아크릴 변성 알키드 수지, 오일 프리 알키드 수지, 고분자량 오일 프리 알키드 수지 등을 들 수 있다.
- [0107] (F6) 아크릴계 수지
- [0108] 아크릴계 수지로는, 예를 들어, 폴리아크릴산 및 그 공중합체, 폴리아크릴산에스테르 및 그 공중합체, 폴리메타크릴산 및 그 공중합체, 폴리메타크릴산에스테르 및 그 공중합체, 우레탄-아크릴산 공중합체 (또는 우레탄 변성 아크릴 수지), 스티렌-아크릴산 공중합체 등을 들 수 있고, 또한 이들 수지를 다른 알키드 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지 등에 의해 변성시킨 수지를 사용해도 된다.
- [0109] (F7) 에틸렌계 공중합체
- [0110] 에틸렌계 공중합체로는, 예를 들어, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 카르복실 변성 폴리올레핀 수지 등의 에틸렌계 공중합체, 에틸렌-불포화 카르복실산 공중합체, 에틸렌계 아이오노머 등을 들 수 있고, 또한 이들 수지를 다른 알키드 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지 등에 의해 변성시킨 수지를 사용해도 된다.
- [0111] (F8) 아크릴 실리콘 수지
- [0112] 아크릴 실리콘 수지로는, 예를 들어, 주제(主劑)로서 아크릴계 공중합체의 측사슬 또는 말단에 가수분해성 알콕시실릴기를 함유하고, 이것에 경화제를 첨가한 것 등을 들 수 있다. 이들의 아크릴 실리콘 수지를 사용한 경우, 우수한 내후성을 기대할 수 있다.
- [0113] (F9) 불소 수지계 공중합체
- [0114] 불소 수지계 공중합체로는, 플루오로올레핀계 공중합체가 있고, 이것에는 예를 들어, 모노머로서 알킬비닐에테르, 시클로알킬비닐에테르, 카르복실산 변성 비닐에스테르, 하이드록시알킬알릴에테르, 테트라플루오로프로필비닐에테르 등과 불소 모노머 (플루오로올레핀) 를 공중합시킨 공중합체가 있다. 이들 불소 수지계 공중합체를 사용한 경우에는, 우수한 내후성과 우수한 소수성을 기대할 수 있다.
- [0115] 또한, 본 발명의 유기 수지 (F) 로는 열경화성 수지가 바람직하고, 그 중에서도, 산소 등의 부식 인자에 대해 우수한 차단성을 갖는 열경화성 에폭시 수지나 변성 에폭시 수지가 최적이다. 이들의 유기 수지 (F) 를 함유하는 표면 처리액 (B) 를 사용하여 제 2 층 피막을 형성하는 경우, 그 막두께가 얇아도 원하는 내식성을 갖는 아연계 도금 강판을 얻을 수 있다. 그 때문에, 아연계 도금 강판의 도통성 및 스폿 용접성을 중시하고, 피막의 부착량을 저레벨로 억제하는 경우에는 특히 유리하다.
- [0116] 또, 내식성, 가공성, 도장성의 관점에서 말하면, 이상에서 서술한 유기 수지 (F) 중에서, (F1) 에폭시 수지, (F2) 변성 에폭시 수지, (F7) 에틸렌계 공중합체가 바람직하고, 특히, 산소 등의 부식 인자에 대해 우수한 차단성을 갖는 열경화성 에폭시 수지나 변성 에폭시 수지가 특히 바람직하다. 이들의 열경화성 수지로는, 열경화성 에폭시 수지, 열경화성 변성 에폭시 수지, 에폭시기 함유 모노머와 공중합한 아크릴계 공중합체 수지, 에폭시기를 갖는 폴리부타디엔 수지, 에폭시기를 갖는 폴리우레탄 수지, 및 이들 수지의 부가물 또는 축

합물 등을 들 수 있고, 이들 에폭시기 함유 수지의 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

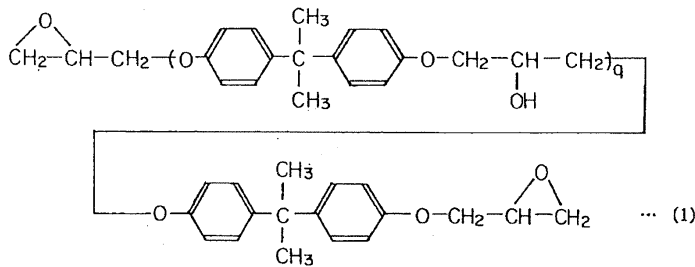
- [0117] 상기 (F1) ? (F9) 외에, 본 발명의 유기 수지 (h) 로는, 폴리부타디엔 수지, 페놀 수지, 폴리아민 수지, 폴리페닐렌 수지 등을 사용할 수 있다. 또, 이상에서 서술한 수지를 2 종 이상 혼합한 혼합물 또는 부가 중합물 등을 사용할 수도 있다.
- [0118] 또, 수지의 가열 건조 온도의 저온화를 목적으로 하여, 수지 입자의 코어 부분과 쉘 부분에서 상이한 수지 종류, 또는 상이한 유리 전이 온도의 수지로 이루어지는 코어?셸형 수분산성 수지를 사용할 수 있다.
- [0119] 또, 자기 가교성을 갖는 수분산성 수지를 사용하여, 예를 들어, 수지 입자에 알콕시실란기를 부여함으로써, 수지의 가열 건조시에 알콕시실란의 가수분해에 의한 실란올기의 생성과 수지 입자 간의 실란올기의 탈수 축합 반응을 이용한 입자 간 가교를 이용할 수 있다.
- [0120] 또한, 본 발명의 유기 수지 (h) 로는, 유기 수지를 실란 커플링제를 개재하여 실리카와 복합화시킨 유기 복합 실리케이트도 바람직하다.
- [0121] 또한, 제 2 층 피막의 내식성이나 가공성의 향상을 목표로 하여, 유기 수지 (F) 로서 특히 열경화성 수지가 바람직하게 사용되는 것은 상기 서술한 바와 같지만, 이러한 경우에 있어서는, 유기 수지 (F) 에, 우레아 수지 (부틸화우레아 수지 등), 멜라민 수지 (부틸화멜라민 수지), 부틸화우레아?멜라민 수지, 벤조구아나민 수지 등의 아미노 수지, 블록 이소시아네이트, 옥사졸린 화합물, 페놀 수지 등의 경화제를 배합할 수도 있다.
- [0122] 이상 서술한 유기 수지 (F) 를 함유하는 표면 처리액 (B) 를 사용하여 제 2 층 피막을 형성하면, 제 1 층 피막과 제 2 층 피막의 밀착성이 향상되고, 그 결과, 더욱 더 내식성이 우수한 아연계 도금 강판이 얻어진다. 이러한 효과가 얻어지는 이유는 확실하지는 않지만, OH 기 및/또는 COOH 기를 갖는 유기 수지 (F) (바람직하게는 열경화성 수지, 더욱 바람직하게는 에폭시 수지 및/또는 변성 에폭시 수지) 는, 경화제 (가교제) 와의 반응에 의해 치밀한 배리어 피막을 형성하고, 이 배리어 피막이, 산소 등의 부식 인자에 대해 우수한 투과 억제능을 발휘하는 것으로 추측된다. 또, 이 배리어 피막은, 분자 중의 OH 기나 COOH 기가 제 1 층 피막 성분의 알콕시실란이나 에폭시기를 갖는 화합물과 강고하게 결합하기 때문에, 제 1 층 피막과 제 2 층 피막의 밀착성 향상에 크게 기여하는 것으로 추측된다.
- [0123] <하이드라진 변성 유기 수지 (X)>
- [0124] 본 발명에 있어서는, 일부 또는 전부의 화합물이 활성 수소를 갖는 하이드라진 유도체 (E) 로 이루어지는 활성 수소 함유 화합물 (D) 와의 반응에 의해 생성된 하이드라진 변성 유기 수지 (X) 를 함유하는 표면 처리액 (B) 를 사용함으로써, 도통성의 저하를 최소한으로 억제하면서, 내식성이 매우 양호한 아연계 도금 강판을 얻을 수 있다.
- [0125] 하이드라진 변성 유기 수지 (X) 는, 소정의 유기 수지 (C) 와, 일부 또는 전부의 화합물이 활성 수소를 갖는 하이드라진 유도체 (E) 로 이루어지는 활성 수소 함유 화합물 (D) 의 반응에 의해 생성된다. 상기 유기 수지 (C) 의 종류로는, 하이드라진 유도체 (E) 로 이루어지는 활성 수소 함유 화합물 (D) 와 반응하여, 유기 수지에 활성 수소 함유 화합물 (D) 가 부가, 축합 등의 반응에 의해 결합할 수 있으며, 또한 피막을 적절히 형성할 수 있는 수지이면 특별히 제약은 없다. 상기 유기 수지 (C) 로는, 예를 들어, 에폭시 수지, 변성 에폭시 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 알키드 수지, 아크릴계 공중합체 수지, 폴리부타디엔 수지, 페놀 수지, 및 이들의 수지의 부가물 또는 축합물 등을 들 수 있고, 이들 중의 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0126] 또, 상기 유기 수지 (C) 로는, 반응성, 반응의 용이함, 방식성 등의 면에서, 수지 중에 에폭시기를 함유하는 에폭시기 함유 수지 (C1) 이 특히 바람직하다. 이러한 에폭시기 함유 수지 (C1) 로는, 에폭시 수지 (C1-1), 변성 에폭시 수지 (C1-2) 외에, 예를 들어 에폭시기 함유 모노머와 공중합한 아크릴계 공중합체 수지 (C1-3), 에폭시기를 갖는 폴리부타디엔 수지, 에폭시기를 갖는 폴리우레탄 수지, 및 이들 수지의 부가물 또는 축합물 등을 들 수 있고, 이들의 에폭시기 함유 수지의 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0127] 또, 이들의 에폭시기 함유 수지 (C1) 중에서도, 제 1 층 피막 (복합 산화물 피막) 표면과의 밀착성, 내식성 면에서 에폭시 수지 (C1-1), 변성 에폭시 수지 (C1-2) 가 특히 바람직하다. 또 그 중에서도, 산소 등의 부식 인자에 대해 우수한 차단성을 갖는 열경화성의 에폭시 수지나 변성 에폭시 수지가 최적이고, 이들의 에폭시기 함유 수지 (C1) 과, 일부 또는 전부의 화합물이 활성 수소를 갖는 하이드라진 유도체 (E) 로 이루어지

는 활성 수소 함유 화합물 (D) 의 반응에 의해 생성되는 하이드라진 변성 유기 수지 (X) 를 함유하는 표면 처리액 (B) 를 사용하여 제 2 층 피막을 형성함으로써, 막두께가 얇아도 내식성이 매우 양호한 아연계 도금 강판을 얻을 수 있다. 그 때문에, 아연계 도금 강판의 도통성 및 스폿 용접성을 증시하고, 피막의 부착량을 저레벨로 억제하고자 하는 경우에는 특히 유리하다.

[0128] 상기 에폭시 수지 (C1-1) 로는, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 노볼락형 페놀 등의 폴리페놀류와 에피클로로하이드린 등의 에피할로하이드린을 반응시켜 글리시딜 기를 도입하여 이루어지거나, 또는 이 글리시딜기 도입 반응 생성물에 추가로 폴리페놀류를 반응시켜 분자량을 증대시켜 이루어지는 방향족 에폭시 수지, 나아가서는 지방족 에폭시 수지, 지환족 에폭시 수지 등을 들 수 있고, 이들의 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또, 에폭시 수지 (C1-1) 과, 일부 또는 전부의 화합물이 활성 수소를 갖는 하이드라진 유도체로 이루어지는 활성 수소 함유 화합물 (D) 의 반응에 의해 생성되는 하이드라진 변성 유기 수지 (X) 를 함유하는 표면 처리액 (B) 를 가열 건조시켜 제 2 피막을 형성할 때, 특히 저온역에서의 피막 형성을 필요로 하는 경우에는, 수평균 분자량 1500 이상의 에폭시 수지 (C1-1) 이 바람직하다.

[0129] 상기 에폭시 수지 (C1-1) 로서 특히 바람직한 것은, 비스페놀 A 와 에피할로하이드린의 반응 생성물인 하기 식 (1) 에 나타내는 화학 구조를 갖는 수지이고, 이 에폭시 수지는 특히 내식성이 우수하기 때문에 바람직하다.

[0130] [화학식 1]



(q : 0 ~ 50)

[0131]

[0132] 이와 같은 비스페놀 A 형 에폭시 수지의 제조법은 당업계에 있어서 널리 알려져 있다. 또, 상기 화학 구조식에 있어서, q 는 0 ? 50, 바람직하게는 1 ? 40, 보다 바람직하게는 2 ? 20 이다.

[0133] 상기 변성 에폭시 수지 (C1-2) 로는, 상기 에폭시 수지 (C1-1) 중의 에폭시기 또는 수산기에 각종 변성제를 반응시킨 수지를 들 수 있고, 예를 들어, 건성유 지방산을 반응시킨 에폭시아스테르 수지, 아크릴산 또는 메타크릴산 등을 함유하는 중합성 불포화 모노머 성분으로 변성된 에폭시아크릴레이트 수지, 이소시아네이트 화합물을 반응시킨 우레탄 변성 에폭시 수지 등을 예시할 수 있다.

[0134] 또, 상기 에폭시기 함유 모노머와 공중합한 아크릴계 공중합체 수지 (C1-3) 으로는, 에폭시기를 갖는 불포화 모노머와 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르를 필수로 하는 중합성 불포화 모노머 성분을, 용액 중합법, 에멀전 중합법 또는 현탁 중합법 등에 의해 합성한 수지를 들 수 있다.

[0135] 상기 중합성 불포화 모노머 성분으로는, 예를 들어, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, n-, iso- 또는 tert-부틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 데실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트 등의 아크릴산 또는 메타크릴산의 C1 ? 24 알킬에스테르 ; 아크릴산, 메타크릴산, 스티렌, 비닐톨루엔, 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, N-메틸올(메트)아크릴아미드, N-메틸올(메트)아크릴아미드의 C1 ? 4 알킬에테르화물 ; N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0136] 또, 에폭시기를 갖는 불포화 모노머로는, 글리시딜메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트 등, 에폭시기와 중합성 불포화기를 갖는 것이면 특별한 제약은 없다.

[0137] 또한, 이 에폭시기 함유 모노머와 공중합한 아크릴계 공중합체 수지 (C1-3) 은, 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지 등에 의해 변성시킨 수지로 할 수도 있다.

[0138] 또한, 유기 수지 (C) 는, 유기 용제 용해형, 유기 용제 분산형, 수용해형, 수분산형 중 어느 것이어도 된다.

- [0139] 본 발명의 하이드라진 변성 유기 수지 (X) 에서는, 상기한 유기 수지 (C) 의 분자 중에 하이드라진 유도체 (E) 를 부여하는 것을 목적으로 하고 있고, 이 때문에 활성 수소 함유 화합물 (D) 중 적어도 일부 (바람직하게는 전부) 는, 활성 수소를 갖는 하이드라진 유도체 (E) 인 것이 필요하다.
- [0140] 유기 수지 (C) 가 에폭시기 함유 수지 (C1) 인 경우, 그 에폭시기와 반응하는 활성 수소 함유 화합물 (D) 로는 이하와 같은 것을 예시할 수 있고, 이들의 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다. 이 경우에도 활성 수소 함유 화합물 (D) 의 적어도 일부 (바람직하게는 전부) 는, 활성 수소를 갖는 하이드라진 유도체 (E) 인 것이 필요하다.
- [0141] ?활성 수소를 갖는 하이드라진 유도체 (D1/E)
- [0142] ?활성 수소를 갖는 제 1 급 또는 제 2 급의 아민 화합물 (D2)
- [0143] ?암모니아, 카르복실산 등의 유기산 (D3)
- [0144] ?염화수소 등의 할로겐화수소 (D4)
- [0145] ?알코올류, 티올류 (D5)
- [0146] ?활성 수소를 갖지 않는 하이드라진 유도체 또는 제 3 급 아민과 산의 혼합물인 4 급 염화제 (D6)
- [0147] 상기 활성 수소를 갖는 하이드라진 유도체 (E) 로는, 예를 들어, 이하의 것을 들 수 있다.
- [0148] (1) 카르보하이드라지드, 프로피온산하이드라지드, 살리실산하이드라지드, 아디프산디하이드라지드, 세바스산 디하이드라지드, 도데칸이산디하이드라지드, 이소프탈산디하이드라지드, 티오키르보하이드라지드, 4,4'-옥시 비스벤젠술폰하이드라지드, 벤조페논하이드라존, N-아미노폴리아크릴아미드 등의 하이드라지드 화합물 ;
- [0149] (2) 피라졸, 3,5-디메틸피라졸, 3-메틸-5-피라졸론, 3-아미노-5-메틸피라졸 등의 피라졸 화합물 ;
- [0150] (3) 1,2,4-트리아졸, 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 4-아미노-1,2,4-트리아졸, 3-메르캅토-1,2,4-트리아졸, 3-아미노-5-메르캅토-1,2,4-트리아졸, 2,3-디하이드로-3-옥소-1,2,4-트리아졸, 1H-벤조트리아졸, 1-하이드록시벤조트리아졸 (1 수화물), 6-메틸-8-하이드록시트리아졸로피리다진, 6-페닐-8-하이드록시트리아졸로피리다진, 5-하이드록시-7-메틸-1,3,8-트리아자인돌리딘 등의 트리아졸 화합물 ;
- [0151] (4) 5-페닐-1,2,3,4-테트라졸 5-메르캅토-1-페닐-1,2,3,4-테트라졸 등의 테트라졸 화합물 ;
- [0152] (5) 2-아미노-5-메르캅토-1,3,4-티아디아졸, 2,5-디메르캅토-1,3,4-티아디아졸 등의 티아디아졸 화합물 ;
- [0153] (6) 말레산하이드라지드, 6-메틸-3-피리다존, 4,5-디클로로-3-피리다존, 4,5-디브로모-3-피리다존, 6-메틸-4,5-디하이드로-3-피리다존 등의 피리다진 화합물
- [0154] 또, 이들 중에서도, 5 원자 고리 또는 6 원자 고리의 고리형 구조를 갖고, 고리형 구조 중에 질소 원자를 갖는 피라졸 화합물, 트리아졸 화합물이 특히 바람직하다.
- [0155] 이들의 하이드라진 유도체 (E) 는 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0156] 활성 수소 함유 화합물 (D) 의 일부로서 사용할 수 있는 상기 활성 수소를 갖는 아민 화합물 (D2) 의 대표예로는 예를 들어, 이하의 것을 들 수 있다.
- [0157] (1) 디에틸렌트리아민, 하이드록시에틸아미노에틸아민, 에틸아미노에틸아민, 메틸아미노프로필아민 등의 1 개의 2 급 아미노기와 1 개 이상의 1 급 아미노기를 함유하는 아민 화합물의 1 급 아미노기를, 케톤, 알데히드 또는 카르복실산과 예를 들어 100 ~ 230 °C 정도의 온도에서 가열 반응시켜 알디민, 케티민, 옥사졸린 또는 이미다졸린으로 변성한 화합물 ;
- [0158] (2) 디에틸아민, 디에탄올아민, 디-n- 또는 -iso-프로판올아민, N-메틸에탄올아민, N-에틸에탄올아민 등의 제 2 급 모노아민 ;
- [0159] (3) 모노에탄올아민과 같은 모노알칸올아민과 디알킬(메트)아크릴아미드를 미카엘 부가 반응에 의해 부가시켜 얻어진 제 2 급 아민 함유 화합물 ;
- [0160] (4) 모노에탄올아민, 네오펜탄올아민, 2-아미노프로판올, 3-아미노프로판올, 2-하이드록시-2'(아미노프로폭시)에틸에테르 등의 알칸올아민의 1 급 아미노기를 케티민으로 변성한 화합물 ;
- [0161] 활성 수소 함유 화합물 (D) 의 일부로서 사용할 수 있는 상기 유기산 (D3) 으로는, 포름산, 아세트산, 프로피

온산, 부티르산, 카프로산, 라우르산, 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 리놀렌산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 벤조산, 프탈산, 갈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 살리실산, 락트산, 시트르산, 말레산, 아디프산 등을 들 수 있다.

- [0162] 활성 수소 함유 화합물 (D) 의 일부로서 사용할 수 있는 상기 할로겐화수소 (D4) 로는, 불화수소, 브롬화수소, 요오드화수소 등을 들 수 있다.
- [0163] 활성 수소 함유 화합물 (D) 의 일부로서 사용할 수 있는 상기 알코올류, 티올류 (D5) 로는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 프로판-2-올, 부탄올, 페닐메탄올, 프로판-1,2-디올, 에탄티올, 부탄-2,3-디티올, 3-메르캅토-2-부탄올 등을 들 수 있다.
- [0164] 활성 수소 함유 화합물 (D) 의 일부로서 사용할 수 있는 상기 4 급 염화제 (D6) 은, 활성 수소를 갖지 않는 하이드라진 유도체 또는 제 3 급 아민은 그 자체로는 에폭시기와 반응성을 갖지 않기 때문에, 이들을 에폭시기와 반응할 수 있게 하기 위하여 산과의 혼합물로 한 것이다. 4 급 염화제는, 필요에 따라 물의 존재 하에서 에폭시기와 반응시켜, 에폭시기 함유 수지와 4 급 염을 형성한다. 4 급 염화제를 얻기 위해 사용되는 산은, 아세트산, 락트산 등의 유기산, 염산 등의 무기산 중 어느 것이어도 된다.
- [0165] 또한, 4 급 염화제를 얻기 위해 사용되는 활성 수소를 갖지 않는 하이드라진 유도체로는, 예를 들어 3,6-디클로로피리다진 등을, 또, 제 3 급 아민으로는, 예를 들어, 디메틸에탄올아민, 트리에틸아민, 트리메틸아민, 트리아소프로필아민, 메틸디에탄올아민 등을 들 수 있다.
- [0166] 유기 수지 (C) 와 일부 또는 전부의 화합물이 활성 수소를 갖는 하이드라진 유도체 (E) 로 이루어지는 활성 수소 함유 화합물 (D) 의 반응에 의해 생성된 하이드라진 변성 유기 수지 (X) 는, 유기 수지 (C) 와 활성 수소 함유 화합물 (D) 를 10 ? 300 °C, 바람직하게는 50 ? 150 °C 에서 약 1 ? 8 시간 정도 반응시킴으로써 얻어진다. 이 반응은 유기 용제를 첨가하여 실시해도 된다. 사용하는 유기 용제의 종류는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류 ; 에탄올, 부탄올, 2-에틸헥실알코올, 벤질알코올, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노헥실에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르 등의 수산기를 함유하는 알코올류나 에테르류 ; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트 등의 에스테르류 ; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 등을 예시할 수 있고, 이들의 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다. 또, 이들 중에서, 에폭시 수지와와의 용해성, 도막 형성성 등의 면으로부터는 케톤계 또는 에테르계의 용제가 특히 바람직하다.
- [0167] 유기 수지 (C) 와, 일부 또는 전부의 화합물이 활성 수소를 갖는 하이드라진 유도체 (E) 로 이루어지는 활성 수소 함유 화합물 (D) 의 배합 비율은, 고형분의 비율로 유기 수지 (C) 100 질량부에 대해, 활성 수소 함유 화합물 (D) 를 0.5 ? 20 질량부, 특히 바람직하게는 1.0 ? 10 질량부로 하는 것이 바람직하다. 또, 유기 수지 (C) 가 에폭시기 함유 수지 (C1) 인 경우에는, 에폭시기 함유 수지 (C1) 과 활성 수소 함유 화합물 (D) 의 배합 비율은, 활성 수소 함유 화합물 (D) 의 활성 수소기의 수와 에폭시기 함유 수지 (C1) 의 에폭시기의 수의 비율 [활성 수소기수/에폭시기수] 이 0.01 ? 10, 보다 바람직하게는 0.1 ? 8, 더욱 바람직하게는 0.2 ? 4 로 하는 것이 내식성 등의 면에서 적당하다.
- [0168] 활성 수소 함유 화합물 (D) 중에 있어서의 활성 수소를 갖는 하이드라진 유도체 (E) 의 비율은 10 ? 100 몰% 로 하는 것이 바람직하고, 30 ? 100 몰%, 더욱 바람직하게는 40 ? 100 몰% 로 하는 것이 보다 바람직하다. 활성 수소를 갖는 하이드라진 유도체 (E) 의 비율이 10 몰% 미만에서는 제 2 층 피막 (유기 수지 피막) 에 충분한 녹 방지 기능을 부여할 수 없고, 얻어지는 녹 방지 효과는 피막 형성 유기 수지와 하이드라진 유도체를 단순히 혼합하여 사용한 경우와 큰 차이가 보이지 않는다.
- [0169] 이상 서술한 제 2 층 피막 (유기 수지 피막) 의 방식 기구에 대해서는, 다음과 같이 생각된다.
- [0170] 즉, 유기 수지 (C) 에, 활성 수소를 갖는 하이드라진 유도체 (E) 를 부여함으로써, 하이드라진 유도체가 유기 수지 (C) 의 분자 중에 삽입되어,
- [0171] (1) 치밀한 유기 수지 피막 (제 2 층 피막) 을 형성하고, 이러한 유기 수지 피막이 산소나 염소 이온 등의 부식 인자를 차단하는 효과를 발휘하는 것,
- [0172] (2) 상기 하이드라진 유도체 (E) 가 제 1 층 피막의 표면과 안정적이고 강고하게 결합되어 부동태화층을 형성

하는 것,

- [0173] (3) 부식 반응에 의해 용출된 아연 이온을 제 2 층 피막 중의 프리의 하이드라진 유도체기 (E) 가 트랩하여, 안정적인 불용성 킬레이트 화합물층을 형성하기 때문에, 제 1 층 피막과 아연 도금층의 계면에서의 이온 전도층의 형성이 억제되어 부식의 진행이 억제되는 것,
- [0174] 등의 작용 효과에 의해 부식의 진행이 효과적으로 억제되어 우수한 내식성이 얻어지는 것으로 생각된다.
- [0175] 또, 유기 수지 (C) 로서, 특히 에폭시기 함유 수지 (C1) 을 사용한 경우에는, 에폭시기 함유 수지 (C1) 과 경화제 (가교제) 의 반응에 의해 치밀한 배리어 피막이 형성되고, 이 배리어 피막이, 산소 등의 부식 인자에 대해 우수한 투과 억제능을 발현한다. 또, 분자 중의 수산기에 의해 제 1 층 피막과의 우수한 결합력이 얻어지기 때문에, 특히 우수한 내식성 (배리어성) 이 얻어진다. 또한, 활성 수소를 갖는 하이드라진 유도체 (E) 로서, 특히 활성 수소를 갖는 피라졸 화합물 또는/및 활성 수소를 갖는 트리아졸 화합물을 사용함으로써, 보다 우수한 내식성 (배리어성) 이 얻어진다.
- [0176] 종래 기술로서 피막 형성 유기 수지에 하이드라진 유도체를 혼합한 조성물을 사용하는 방법이 알려져 있지만, 이 종래 기술과 같이 피막 형성 유기 수지에 단지 하이드라진 유도체를 혼합한 것만으로는, 부식 억제의 향상 효과는 거의 관찰되지 않는다. 그 이유는, 종래 기술에서는, 하이드라진 유도체가 피막 형성 유기 수지의 분자 중에 삽입되어 있지 않기 때문이다. 피막 형성 유기 수지의 분자 중에 삽입되어 있지 않은 하이드라진 유도체는, 제 1 층 피막 중의 금속과 킬레이트 화합물을 형성하지만, 그 킬레이트 화합물은 저분자량이기 때문에 치밀한 배리어층은 되지 않는 것으로 추측된다. 이에 대하여, 본 발명과 같이 피막 형성 유기 수지의 분자 중에 하이드라진 유도체를 삽입함으로써, 현격히 우수한 부식 억제 효과가 얻어진다. 따라서, 아연계 도금 강판의 도통성을 확보하기 위하여 유기 수지 피막인 제 2 층 피막의 막두께를 얇게 한 경우라도, 하이드라진 변성 유기 수지 (X) 를 함유하는 표면 처리액 (B) 를 사용하여 형성된 제 2 층 피막이면, 아연계 도금 강판에 원하는 내식성을 부여할 수 있다.
- [0177] 본 발명에서는, 유기 수지 (h) 를 함유하는 표면 처리액 (B) 중에, 추가로 녹 방지 첨가 성분 (Y) 를 함유시킬 수 있다.
- [0178] < 녹 방지 첨가 성분 (Y) >
- [0179] 본 발명의 표면 처리액 (B) 를 사용하여 제 2 층 피막을 형성하면, 내식성이 매우 양호한 아연계 도금 강판이 얻어지는 것은 상기 서술한 바와 같지만, 추가로 녹 발생을 억제하고, 아연계 도금 강판의 내식성을 더욱 더 높이는 데에 있어서는, 녹 방지 첨가 성분 (Y) 를 배합하는 것이 유효하다. 또한, 표면 처리액 (B) 에 있어서의 녹 방지 첨가 성분 (Y) 의 함유량은, 고형분 비율로 20 ? 30 질량% 정도가 바람직하다.
- [0180] 상기 녹 방지 첨가 성분 (Y) 의 종류는 특별히 한정되지 않고, 공지된 녹 방지제 등, 어느 녹 방지 첨가 성분이어도 상기 효과를 충분히 발현시키지만, 자기 보수성 발현 물질인 하기 (i), (j) 의 1 종 이상을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0181] 기
- [0182] (i) Ca 이온 교환 실리카
- [0183] (j) 산화규소
- [0184] 상기 성분 (i) 의 Ca 이온 교환 실리카는, 칼슘 이온을 다공질 실리카 겔 분말의 표면에 고정시킨 것이다. 이 Ca 이온 교환 실리카는, 부식 환경 하에서 Ca 이온을 방출하여 침전막을 형성함으로써 녹 방지 효과를 발현한다.
- [0185] Ca 이온 교환 실리카로는 임의의 것을 사용할 수 있지만, 평균 입자경이 6 μm 이하, 보다 바람직하게는 4 μm 이하이고, 예를 들어, 평균 입자경이 2 ? 4 μm 인 것을 바람직하게 사용할 수 있다. Ca 이온 교환 실리카의 평균 입자경이 6 μm 를 초과하면 내식성의 저하와 함께, 표면 처리액 (B) 중에서의 분산 안정성의 저하가 염려된다.
- [0186] Ca 이온 교환 실리카 중의 Ca 농도는 1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 2 ? 8 질량% 인 것이 보다 바람직하다. Ca 농도가 1 질량% 미만에서는 Ca 방출에 의한 녹 방지 효과가 불충분해질 우려가 있다. 또한, Ca 이온 교환 실리카의 표면적, pH, 흡유량 등에 대해서는 특별히 한정되지 않는다.
- [0187] 이상과 같은 Ca 이온 교환 실리카로는, W.R. Grace & Co. 제조의 SHIELDDEX C303 (평균 입자경 : 2.5 ? 3.5

μm , Ca 농도 : 3 질량%), SHIELDEX AC3 (평균 입자경 : 2.3 ? 3.1 μm , Ca 농도 : 6 질량%), SHIELDEX AC5 (평균 입자경 : 3.8 ? 5.2 μm , Ca 농도 : 6 질량%) (이상, 모두 상품명), 후지 실리시아 화학 (주) 제조의 SHIELDEX (평균 입자경 : 3 μm , Ca 농도 : 6 ? 8 질량%), SHIELDEX SY710 (평균 입자경 : 2.2 ? 2.5 μm , Ca 농도 : 6.6 ? 7.5 질량%) (이상, 모두 상품명) 등을 사용할 수 있다.

[0188] 상기 성분 (j) 의 산화규소는, 콜로이달 실리카, 건식 실리카 중 어느 것이어도 된다. 수계 피막 형성 수지를 베이스로 하는 경우에는, 콜로이달 실리카로서 예를 들어, 닛산 화학 공업 (주) 제조의 스노우텍스 0, 스노우텍스 N, 스노우텍스 20, 스노우텍스 30, 스노우텍스 40, 스노우텍스 C, 스노우텍스 S (이상, 모두 상품명), 쇼쿠바이 화성 공업 (주) 제조의 카탈로이드 S, 카탈로이드 SI-350, 카탈로이드 SI-40, 카탈로이드 SA, 카탈로이드 SN (이상, 모두 상품명), (주) ADEKA 제조의 아테라이트 AT-20 ? 50, 아테라이트 AT-20N, 아테라이트 AT-300, 아테라이트 AT-300S, 아테라이트 AT20Q (이상, 모두 상품명) 등을 사용할 수 있다.

[0189] 또, 용제계 피막 형성 수지를 베이스로 하는 경우에는, 콜로이달 실리카로서 예를 들어, 닛산 화학 공업 (주) 제조의 오르가노실리카졸 MA-ST-MS, 오르가노실리카졸 IPA-ST, 오르가노실리카졸 EG-ST, 오르가노실리카졸 IPA-ST-ZL, 오르가노실리카졸 NPC-ST-30, 오르가노실리카졸 DMAC-ST, 오르가노실리카졸 MEK-ST-L, 오르가노실리카졸 XBA-ST, 오르가노실리카졸 MIBK-ST (이상, 모두 상품명), 쇼쿠바이 화성 공업 (주) 제조의 OSCAL-1132, OSCAL-1232, OSCAL-1332, OSCAL-1432, OSCAL-1532, OSCAL-1632, OSCAL-1722 (이상, 모두 상품명) 등을 사용할 수 있다.

[0190] 특히, 유기 용제 분산형 실리카졸은, 분산성이 우수하고, 흙드 실리카 (건식 실리카) 보다 내식성이 우수하다.

[0191] 또, 흙드 실리카 (건식 실리카) 로는, 예를 들어, 닛폰 에어로질 (주) 제조의 AEROSIL R812, AEROSIL R974, AEROSIL R202, AEROSIL R805, AEROSIL 130, AEROSIL 200, AEROSIL 300 (이상, 모두 상품명) 등을 사용할 수 있다.

[0192] 상기와 같은 미립자 실리카는, 부식 환경 하에 있어서 치밀하고 안정적인 아연의 부식 생성물의 생성에 기여하고, 이 부식 생성물이 도금 표면에 치밀하게 형성됨으로써, 부식의 축진을 억제할 수 있는 것으로 생각되고 있다.

[0193] 내식성의 관점에서는, 미립자 실리카의 입자경은 5 ? 50 nm 인 것이 바람직하고, 5 ? 20 nm, 나아가서는 5 ? 15 nm 인 것이 보다 바람직하다.

[0194] 또한, 상기 성분 (i), (j) 외에, 녹 방지 첨가 성분 (Y) 로서 하기의 자기 보수성 발현 물질의 1 종 이상을 사용한 경우라도, 상기 성분 (i), (j) 와 동일한 효과를 발휘한다.

[0195] 기

[0196] (l) 인산염

[0197] (m) 폴리브덴산염

[0198] (n) 트리아졸류, 티올류, 티아디아졸류, 티아졸류, 티우람류 중에서 선택되는 1 종 이상의 유기 화합물

[0199] 상기 성분 (l) 인 인산염은, 단염, 복염 등의 모든 종류의 염을 포함한다. 또, 그것을 구성하는 금속 카티온에 한정은 없으며, 인산아연, 인산마그네슘, 인산칼슘, 인산알루미늄 등 어느 금속 카티온이더라도 된다. 또, 인산 이온의 골격이나 축합도 등에도 한정은 없으며, 정염(正鹽), 이수소염, 일수소염 또는 아인산염 중 어느 것이어도 되고, 또한 정염은 오르토인산염 외에, 폴리인산염 등의 모든 축합 인산염을 포함한다.

[0200] 또, 상기 성분 (l) 인 인산염과 함께 칼슘 화합물을 복합하여 첨가함으로써, 내식성을 더욱 향상시킬 수 있다. 칼슘 화합물은, 칼슘 산화물, 칼슘 수산화물, 칼슘염 중 어느 것이어도 되고, 이들의 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다. 또, 칼슘염의 종류에도 특별히 제한되지 않고, 규산칼슘, 탄산칼슘, 인산칼슘 등과 같은 카티온으로서 칼슘만을 함유하는 단염 외에, 인산칼슘?아연, 인산칼슘?마그네슘 등과 같은 칼슘과 칼슘 이외의 카티온을 함유하는 복염을 사용해도 된다.

[0201] 상기 성분 (m) 인 폴리브덴산염은, 그 골격, 축합도에 한정은 없으며, 예를 들어, 오르토폴리브덴산염, 파라폴리브덴산염, 메타폴리브덴산염 등을 들 수 있다. 또, 단염, 복염 등의 모든 염을 포함하고, 복염으로는 인산폴리브덴산염 등을 들 수 있다.

[0202] 상기 성분 (n) 의 유기 화합물 중, 트리아졸류로는, 1,2,4-트리아졸, 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 3-메르캅토-

1,2,4-트리아졸, 5-아미노-3-메르캅토-1,2,4-트리아졸, 1H-벤조트리아졸 등을, 또 티올류로는, 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리티올, 2-메르캅토벤즈이미다졸 등을, 또 티아디아졸류로는, 5-아미노-2-메르캅토-1,3,4-티아디아졸, 2,5-디메르캅토-1,3,4-티아디아졸 등을, 또 티아졸류로는, 2-N,N-디에틸티오벤조티아졸, 2-메르캅토벤조티아졸류 등을, 또 티우람류로는, 테트라에틸티우람디술파이드 등을 각각 들 수 있다.

- [0203] 제 2 층 피막 중에 있어서의 상기 녹 방지 첨가 성분 (Y) 의 합계의 배합량 (상기 성분 (i), (j), 나아가서는 (1) ? (n) 중에서 선택되는 1 종 이상의 자기 보수성 발현 물질의 합계의 배합량) 은, 표면 처리액 (B) 중의 유기 수지 : 100 질량부 (고형분) 에 대해, 1 ? 100 질량부 (고형분) 로 하는 것이 바람직하고, 5 ? 80 질량부 (고형분), 나아가서는 10 ? 50 질량부 (고형분) 로 하는 것이 보다 바람직하다. 녹 방지 첨가 성분 (Y) 의 배합량이 1 질량부 미만 또는 100 질량부 초과인 경우, 내식성이 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0204] 본 발명에서는, 제 2 층 피막 중에, 녹 방지 첨가 성분 (Y) 로서 자기 보수성 발현 물질 (1) ? (n) 을 적당량 배합함으로써, 특히 우수한 방식 성능 (자기 수복 효과) 을 얻을 수 있다. 또한, 제 2 층 피막 중에 녹 방지 첨가 성분 (Y) 를 배합함으로써 얻어지는 방식 기구는 이하와 같이 생각된다.
- [0205] 제 2 층 피막 중에, 녹 방지 첨가 성분 (Y) 중, 상기 (i) 의 성분을 배합한 경우, 부식 환경 하에서 Na 이온 등의 카티온이 (제 2 층 피막에) 침입하면, 이온 교환 작용에 의해 실리카 표면의 Ca 이온이 방출되고, 또한, 부식 환경 하에서의 캐소드 반응에 의해 OH 이온이 생성된다. 이것에 수반하여 도금 계면 근방의 pH 가 상승하면, Ca 이온 교환 실리카로부터 방출된 Ca 이온이 Ca(OH)₂ 로서 도금 계면 근방에 침전되어, 치밀하고 난용성인 생성물로서 결합을 붕괴하고, 부식 반응을 억제한다. 또, 용출된 아연 이온은 Ca 이온과 교환되어 실리카 표면에 고정되는 효과도 생각할 수 있다.
- [0206] 또, 상기 (j) 의 성분은, 부식 환경 하에 있어서 치밀하고 안정적인 아연의 부식 생성물의 생성에 기여하고, 이 부식 생성물이 도금 표면에 치밀하게 형성됨으로써, 부식의 촉진을 억제한다.
- [0207] 또, 상기 (1) 의 성분은, 부식 환경화에 있어서 가수분해에 의해 인산 이온으로 해리되어, 용출 금속과 착물 형성 반응을 일으킴으로써 보호 피막을 형성한다.
- [0208] 또, 상기 (m) 의 성분은, 부동태화 효과에 의해 자기 보수성을 발현한다. 즉, 부식 환경 하에서 용존 산소와 함께 도금 피막 표면에 치밀한 산화물을 형성하고, 이것이 부식 기점을 붕괴함으로써 부식 반응을 억제한다.
- [0209] 또, 상기 (n) 의 성분은 흡착 효과에 의해 자기 보수성을 발현한다. 즉, 부식에 의해 용출된 아연이나 알루미늄이, 상기 (n) 의 성분이 갖는 질소나 황을 함유하는 극성기에 흡착하여 불활성 피막을 형성하고, 이것이 부식 기점을 붕괴함으로써 부식 반응을 억제한다.
- [0210] 또한, 본 발명에 있어서는, 일반의 유기 피막 중에 상기 (i), (j), 또는 이것에 더하여 (1) ? (n) 의 성분을 배합한 경우라도, 어느 정도의 방식 효과는 얻어지지만, 특정한 유기 수지 (OH 기 및/또는 COOH 기를 갖는 유기 수지 (F), 또는 하이드라진 변성 유기 수지 (X)) 를 함유하는 배리어성이 우수한 제 2 층 피막 중에, 상기 (i), (j), 또는 이것에 더하여 (1) ? (n) 의 자기 보수성 발현 물질을 배합하면, 양자의 효과 (배리어성과 자기 보수성) 가 복합화되어, 매우 우수한 방식 효과가 발휘되는 것으로 생각된다.
- [0211] 또, 상기 (1) 의 성분과 함께 칼슘 화합물을 복합 첨가한 경우에는, 칼슘 화합물은, 부식 환경 하에 있어서 도금 금속보다 우선적으로 용출됨으로써, 도금 금속의 용출을 트리거로 하지 않고, 인산 이온과 착물 형성 반응을 일으켜 치밀하고 난용성인 보호 피막을 형성하여, 부식 반응을 억제한다.
- [0212] 또한, 이상 서술한 (i), (j), 또는 이것에 더하여 (1) ? (n) 의 성분 중 2 종 이상을 복합 첨가하면, 각각의 성분 에 의한 부식 억제 작용이 복합화되기 때문에, 보다 우수한 내식성이 얻어진다.
- [0213] 또한, 유기 피막 중에는 상기의 녹 방지 첨가 성분에 더하여, 부식 억제제로서 다른 산화물 미립자, 인몰리브덴산염, 유기 인산 및 그 염, 유기 인히비터 등의 1 종 또는 2 종 이상을 첨가할 수 있다.
- [0214] 또, 본 발명에 있어서는, 추가로 필요에 따라, 피막의 가공성을 향상시킬 목적으로 표면 처리액 (B) 에 윤활제 (k) 를 배합할 수 있다. 본 발명에 적용할 수 있는 윤활제 (k) 로는, 예를 들어, 이하와 같은 것을 들 수 있고, 이들의 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다.
- [0215] <윤활제 (k)>

- [0216] (k1) 폴리올레핀 왁스, 파라핀 왁스 : 예를 들어, 폴리에틸렌 왁스
- [0217] (k1-1) 합성 파라핀, 천연 파라핀, 마이크로 왁스, 염소화 탄화수소 등
- [0218] (k2) 불소 수지 미립자 : 예를 들어, 폴리플루오로에틸렌 수지 (폴리사불화에틸렌 수지 등), 폴리불화비닐 수지, 폴리불화비닐리텐 수지 등.
- [0219] 또, 상기 이외에도, 지방산 아마이드계 화합물 (예를 들어, 스테아르산아미드, 팔미트산아미드, 메틸렌비스스테아로아미드, 에틸렌비스스테아로아미드, 올레산아미드, 에실산아미드, 알킬렌비스 지방산 아마이드 등), 금속 비누류 (예를 들어, 스테아르산칼슘, 스테아르산납, 라우르산칼슘, 팔미트산칼슘 등), 금속 황화물 (예를 들어, 이황화몰리브덴, 이황화텅스텐 등), 그래파이트, 불화흑연, 질화붕소, 폴리알킬렌글리콜, 알칼리 금속 황산염 등의 1 종 또는 2 종 이상을 사용해도 된다.
- [0220] 이상의 윤활제 중에서도, 특히, 폴리에틸렌 왁스 (k1), 불소 수지 미립자 (k2), 그 중에서도, 폴리사불화에틸렌 수지 미립자가 바람직하다.
- [0221] 폴리에틸렌 왁스 (k1) 로는, 예를 들어, 클라리언트 저팬 (주) 제조의 세리더스트 9615A, 세리더스트 3715, 세리더스트 3620, 세리더스트 3910 (이상, 모두 상품명), 산요 화성 (주) 제조의 선왁스 131-P, 선왁스 161-P (이상, 모두 상품명), 미즈이 화학 (주) 제조의 케미필 W-100, 케미필 W-200, 케미필 W-500, 케미필 W-800, 케미필 W-950 (이상, 모두 상품명) 등을 사용할 수 있다.
- [0222] 불소 수지 미립자 (k2) 로는, 테트라플루오로에틸렌 미립자가 가장 바람직하고, 예를 들어, 다이킨 공업 (주) 제조의 루블론 L-2, 루블론 L-5 (이상, 모두 상품명), 미즈이?듀퐁 (주) 제조의 MP1100, MP1200 (이상, 모두 상품명), 아사히 아이시아이 플로로폴리머즈 (주) 제조의 플루온 디스퍼전 AD1, 플루온 디스퍼전 AD2, 플루온 L141J, 플루온 L150J, 플루온 L155J (이상, 모두 상품명) 등이 바람직하다.
- [0223] 또, 이들 중에서, 폴리올레핀 왁스와 테트라플루오로에틸렌 미립자의 병용에 의해 특히 우수한 윤활 효과를 기대할 수 있다.
- [0224] 제 2 층 피막 중에서의 윤활제 (k) 의 배합량은, 표면 처리액 (B) 중의 유기 수지 : 100 질량부 (고형분) 에 대해 1 ? 80 질량부 (고형분) 로 하는 것이 바람직하고, 3 ? 40 질량부 (고형분) 로 하는 것이 보다 바람직하다. 윤활제 (k) 의 배합량을 1 질량부 이상으로 하면 윤활 효과가 충분해지고, 한편, 배합량을 80 질량부 이하로 하면 도장성의 저하가 염려되는 경우가 없다.
- [0225] 또한, 본 발명에서는, 제 2 층 피막을 치밀한 배리어 피막으로서 형성시킬 목적에서, 표면 처리액 (B) 에 경화제를 배합하고, 제 2 층 피막을 가열 경화시켜도 된다.
- [0226] 제 2 층 피막을 치밀한 배리어 피막으로서 형성시키는 경우의 경화 방법으로는, (1) 이소시아네이트와 기체 수지 중의 수산기의 우레탄화 반응을 이용하는 경화 방법, (2) 알킬에테르화아미노 수지와 기체 수지 중의 수산기 사이의 에테르화 반응을 이용하는 경화 방법 (알킬에테르화아미노 수지는 멜라민, 우레아 및 벤조구아나민 중에서 선택된 1 종 이상으로 포름알데히드를 반응시켜 이루어지는 메틸올 화합물의 일부 또는 전부에, 탄소수 1 ? 5 의 1 가 알코올을 반응시켜 얻어진다) 이 적당하지만, 이 중 이소시아네이트와 기체 수지 중의 수산기의 우레탄화 반응을 주반응으로 하는 것이 특히 바람직하다.
- [0227] 또, 본 발명에서는, 필요에 따라 표면 처리액 (B) 에, 유기 착색 안료 (예를 들어, 축합 다환계 유기 안료, 프탈로시아닌계 유기 안료 등), 착색 염료 (예를 들어, 유기 용제 가용성 아조계 염료, 수용성 아조계 금속 염료 등), 무기 안료 (예를 들어, 산화티탄 등), 킬레이트제 (예를 들어, 티올 등), 도전성 안료 (예를 들어, 아연, 알루미늄, 니켈 등의 금속 분말, 인화철, 안티몬 도프형 산화주석 등), 커플링제 (예를 들어, 실란 커플링제, 티탄 커플링제 등), 멜라민?시아누르산 부가물 등의 1 종 또는 2 종 이상을 첨가할 수 있다.
- [0228] <그 밖의 유기 수지>
- [0229] OH 기 및/또는 COOH 기를 갖는 유기 수지 (F), 또는, 하이드라진 변성 유기 수지 (X) 를 함유하는 표면 처리액 (B) 를 사용함으로써, 특히 밀착성이나 도통성이 우수한 아연계 도금 강판이 얻어지는 것은 상기 서술한 바와 같다. 이에 대해, 예를 들어 아연계 도금 강판의 가공성을 중시하는 경우에는, 유기 수지 (h) 로서 (o) 수용성 우레탄 변성 아크릴 수지 또는/및 수분산성 우레탄 변성 아크릴 수지와, (p) 경화제와, (j) 산화 규소와, (k) 윤활제를 특정한 비율로 함유하는 표면 처리액 (B) 를 사용하는 것이 추장(推奨)된다.
- [0230] 상기 (o) 의 수용성 우레탄 변성 아크릴 수지는, 수용성, 수분산성 중 어느 것이어도 되고, 양자를 병용해도

된다. 또, 아크릴 수지를 우레탄 변성하는 방법은 특별히 한정되지 않는다.

- [0231] 수용성 또는 수분산성의 우레탄 변성 아크릴 수지 (o) 는, 수지 고형분 중에서의 우레탄 성분의 고형분 질량 비율이 10 ? 50 질량% 인 것이 바람직하고, 10 ? 30 질량% 인 것이 보다 바람직하다.
- [0232] 경화제 (p) 는 피막을 충분히 가교시키기 위하여 첨가하는 것이고, 그 가교 에 의해 우수한 내식성과 내용제 성을 얻을 수 있다. 사용하는 경화제의 종류에 특별한 제한되지는 않지만, 친수기인 아미노기, 수산기, 카르복실기 등을 갖는 아민류, 다가 알코올, 다염기산 등보다 친수기가 아닌 에폭시기, 옥사졸린기, 이소시아 네이트기, 아지리디닐기 중에서 선택되는 적어도 1 종의 관능기를 갖는 화합물을 사용하는 것이 특히 바람직 하다.
- [0233] 산화규소 (j) 는, 내식성의 향상을 위하여 첨가한다. 산화규소 (j) 의 종류는 특별히 제한되지는 않고, 예를 들어, 상기 서술한 콜로이드 실리카, 흡드 실리카 등의 1 종 이상을 사용할 수 있다. 또한, 실리카 의 입경 및 종류에 대해서는, 본 발명에서는 특별히 한정되지 않는다.
- [0234] 윤활제 (k) 는 윤활 성분으로서 내스크래치성을 향상시킨다. 윤활제 (k) 의 종류에 특별히 제한은 없으며, 예를 들어, 카나우바 왁스, 라이스 왁스, 라놀린 왁스, 몬탄 왁스, 파라핀 왁스, 마이크로크리스탈린 왁스, 지방산 에스테르 왁스, 지방산 아미드 왁스 또는 이들의 부분 비누화물, 폴리에틸렌 왁스, 폴리올레핀 왁스, 염소화 탄화수소, 불소화 탄화수소, 에틸렌아크릴 코폴리머 왁스 등을 들 수 있고, 이들의 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다.
- [0235] 윤활제 (k) 의 평균 입경은 0.05 ? 3.0 μm 가 바람직하다. 또, 윤활제 (k) 의 융점은 50 ? 160 $^{\circ}\text{C}$ 가 바 람직하다. 또한, 윤활제 입자의 형상으로는, 진구상인 것이 고도의 가공성을 얻기 위해 보다 바람직하다.
- [0236] 수용성 우레탄 변성 아크릴 수지 또는/및 수분산성 우레탄 변성 아크릴 수지 (o)+경화제 (p)+산화규소 (j) +윤활제 (k) 의 합계 고형분 질량 (이하, 「(o)+(p)+(j)+(k)」라고 기재한다) 에 대하여, 상기 (o) 와 (p) 를 합제한 고형분 질량 비율은 50 ? 95 질량% 로 하는 것이 바람직하고, 55 ? 75 질량% 로 하는 것이 보 다 바람직하다.
- [0237] 경화제 (p) 는, 수용성 우레탄 변성 아크릴 수지 또는/및 수분산성 우레탄 변성 아크릴 수지 (o) 의 고형분 질량비가 (o)/(p)=4 ? 49 가 되도록 배합하는 것이 바람직하다.
- [0238] 산화규소 (j) 의 배합량은, (o)+(p)+(j)+(k) 에 대한 고형분 질량 비율로 3 ? 40 질량% 로 하는 것이 바람 직하다.
- [0239] 윤활제 (k) 의 배합량은, (o)+(p)+(j)+(k) 에 대한 고형분 질량 비율로 2 ? 20 질량% 로 하는 것이 바람직 하고, 5 ? 15 질량% 로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0240] 또한, 본 발명에서 사용하는 제 2 층 피막용의 표면 처리액 (B) 에는, 피도포면에 균일한 피막을 형성하기 위 한 젖음성 향상제로 불리는 계면활성제나 증점제, 도전성을 향상시키기 위한 도전성 물질, 의장성 향상을 위 한 착색 안료, 조막성 향상을 위한 용제 등을 필요에 따라 적절히 첨가해도 된다.
- [0241] <제 2 층 피막의 형성>
- [0242] 상기 서술한 바와 같이, 본 발명에 있어서는, 제 1 층 피막의 표면에 표면 처리액 (B) 를 도포하고, 가열 건 조시킴으로써, 제 2 층 피막을 형성한다.
- [0243] 표면 처리액 (B) 를 제 1 층 피막의 표면에 도포하는 방법으로는, 롤 코트법, 바 코트법, 침지법, 스프레이 도포법 등을 들 수 있고, 처리되는 아연계 도금 강판의 형상 등에 따라 적절히 최적인 방법이 선택된다. 보다 구체적으로는, 예를 들어, 처리되는 아연계 도금 강판이 시트상이면 롤 코트법, 바 코트법이나, 표면 처 리액 (B) 를 아연계 도금 강판에 스프레이하여 롤 스퀴징이나 기체를 고압으로 내뿜어 도포량을 조정한다. 아연계 도금 강판이 성형품으로 되어 있는 경우이면, 표면 처리액 (B) 에 침지하여 끌어올리고, 경우에 따라 서는 압축 에어로 여분의 표면 처리제를 불어날려 도포량을 조정하는 방법 등이 선택된다.
- [0244] 표면 처리액 (B) 의 도포 후, 통상적으로는 수세하는 일 없이 가열 건조를 실시하지만, 표면 처리액 (B) 의 도포 후에 수세 공정을 실시해도 상관없다. 표면 처리액 (B) 를 건조시킬 때의 가열 온도 (최고 도달 판 온도) 는, 통상적으로 50 ? 350 $^{\circ}\text{C}$ 이고, 80 ? 250 $^{\circ}\text{C}$ 인 것이 보다 바람직하다. 가열 온도가 50 $^{\circ}\text{C}$ 이상 이면 제 2 층 피막 중에 용매가 잔존하지 않기 때문에, 또, 가열 온도가 350 $^{\circ}\text{C}$ 이하이면 제 2 층 피막의 크 랙 발생이 억제되기 때문에, 아연계 도금 강판의 내식성 저하 등의 문제를 일으키는 경우가 없다. 가열

건조 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 열풍이나 인덕션 히터, 적외선, 근적외선 등에 의해 가열하여, 표면 처리액 (B) 를 건조시키면 된다.

[0245] 또, 가열 시간은, 사용되는 아연계 도금 강판의 종류 등에 따라 적절히 최적인 조건이 선택된다. 또한, 생산성 등의 관점에서는 0.1 ? 60 초가 바람직하고, 1 ? 30 초가 보다 바람직하다.

[0246] 제 2 층 피막의 가열 건조 후의 막두께는, 바람직하게는 0.01 μm 이상 3 μm 미만, 보다 바람직하게는 0.1 ? 2 μm 로 하는 것이 바람직하다. 가열 건조 후의 막두께를 0.01 μm 이상으로 하면 내식성이나 내지문성이 충분해지고, 한편 3 μm 미만으로 하면 도통성 저하의 염려가 없다.

[0247] 또한, 제 2 층 피막의 유기 수지 (h) 로서 특히 하이드라진 변성 유기 수지 (X) 를 사용한 경우에는, 막두께가 얇아도 균일하고 내식성이 우수한 피막이 얻어지기 때문에, 내식성의 저하를 초래하는 일 없이 도통성을 향상시키고자 하는 경우에 특히 유리하다.

[0248] <합계 피막의 막두께>

[0249] 제 1 층 피막 (복합 산화물 피막) 과, 그 상층의 제 2 층 피막 (유기 수지 피막) 의 편면당 합계 피막의 막두께는 0.1 ? 3 μm , 바람직하게는 0.1 ? 2 μm 로 한다. 합계 피막의 막두께가 0.1 μm 미만에서는 내식성이 불충분해지고, 한편, 막두께가 3 μm 를 초과하면 도통성이 저하된다.

[0250] 또한, 내식성과 도통성의 양립을 도모하는 데에 있어서는, 제 1 층 피막 (복합 산화물 피막) 의 막두께는 0.05 μm 이상, 제 2 층 피막 (유기 수지 피막) 의 막두께는 1.0 μm 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0251] 본 발명은, 이상 서술한 바와 같은 피막을 양면 또는 편면에 갖는 강판을 포함하는 것이다. 따라서, 본 발명 강판의 형태로는, 예를 들어, 이하와 같은 것이 있다.

[0252] (1) 편면 : 도금층-제 1 층 피막-제 2 층 피막, 편면 : 도금층

[0253] (2) 편면 : 도금층-제 1 층 피막-제 2 층 피막, 편면 : 도금층-공지된 인산염 처리 피막 등

[0254] (3) 양면 : 도금층-제 1 층 피막-제 2 층 피막

[0255] (4) 편면 : 도금층-제 1 층 피막-제 2 층 피막, 편면 : 도금층-제 1 층 피막

[0256] (5) 편면 : 도금층-제 1 층 피막-제 2 층 피막, 편면 : 도금층-제 2 층 피막

[0257] 또한, 상기 제 1 층 피막 및 상기 제 2 층 피막의 막두께의 측정 방법에 대해서는, 각각의 피막의 막두께를 확실하게 측정할 수 있는 방법이면 특별히 한정은 하지 않는다. 예를 들어, FIB 가공을 실시한 피막의 단면을 SEM 으로 관찰하여, 각 피막 중에 존재하는 대표 원소를, EDX 등의 방법에 의해 측정함으로써 피막 계면을 특정하여, 각각의 피막의 막두께를 산출할 수 있다. 예를 들어, SEM 관찰한 단면 1 시야에 대해 임의의 3 지점에 대해 막두께를 측정하고, 그 평균치를 막두께로 한다.

[0258] 본 발명에 의하면, 내식성, 및 밀착성의 제성능을 갖고, 특히 내식성을 저하시키는 일 없이, 낮은 압력에서 강판이 접촉하는 엄격한 조건에서도 도통성이 우수한 아연계 도금 강판을 제공할 수 있다. 본 발명의 아연계 도금 강판은 여러 가지 용도에 적용할 수 있고, 예를 들어, 건축, 전기, 자동차 등의 각종 분야에서 사용되는 재료 등에 바람직하게 사용된다.

[0259] 실시예

[0260] 다음으로, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명의 효과를 설명하지만, 본 실시예는 어디까지나 본 발명을 설명하는 일례에 지나지 않고, 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[0261] 1. 시험판의 제작 방법

[0262] (1) 공시판 (소재)

[0263] 이하의 시판되는 재료를 공시판으로서 사용하였다.

[0264] (i) 전기 아연 도금 강판 (EG) : 판두께 0.8 mm, 단위면적당 중량 20/20 (g/m^2)

[0265] (ii) 용융 아연 도금 강판 (GI) : 판두께 0.8 mm, 단위면적당 중량 60/60 (g/m^2)

[0266] (iii) 합금화 용융 아연 도금 강판 (GA) : 판두께 0.8 mm, 단위면적당 중량 40/40 (g/m^2)

[0267] 또한, 단위면적당 중량은 각각의 강판의 단위면적당 중량을 나타내고 있다. 예를 들어, 전기 아연 도금

강판의 경우 (20/20 (g/m²)) 에는, 강판의 양면의 각각에 20 g/m² 의 도금층을 갖는 것을 의미한다.

[0268] (2) 전처리 (세정)

[0269] 시험편의 제작 방법으로는, 먼저 상기의 공시판의 표면을, 닛폰 파커라이징 (주) 제조 펠크린 N364S 를 사용하여 처리하여, 표면 상의 유분이나 오염을 제거하였다. 다음으로, 수돗물로 수세하여 공시판이 물로 100 % 젖는 것을 확인한 후, 추가로 순수 (탈이온수) 를 흘려, 100 °C 분위기의 오븐에서 수분을 건조시킨 것을 시험편으로서 사용하였다.

[0270] (3) 표면 처리액 (A) 의 조성

[0271] 각 성분을 표 1 ? 표 5 에 나타내는 조성 (질량비) 으로 탈이온수 중에서 혼합하여, 표면 처리액 (A) 를 얻었다. 또한, pH 는 암모니아, 아세트산, 또는 질산에 의해, pH : 8.0 ? 11.0 으로 조정하였다.

[0272] 또, 표 1 ? 표 5 중의 성분 (g) 의 배합량은, 표면 처리액 (A) 에서 차지하는 성분 (g) 의 비율 (고형분 비율) 로 나타낸다.

표 1

시험 수순	표면 처리액(A) 조성												pH
	성분(a)		성분(b)		성분(c)		성분(d)		성분(e)		성분(f)		
	종류	배합량	종류	배합량	종류	배합량	종류	배합량	종류	배합량	종류	배합량	
시험편 1	a2	0	b1	0	c1	1.40	d1	0.34	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 2	a1	0	b1	0	c2	1.68	d1	0.43	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 3	a1+a2(*)	0	b1	0	c2	1.68	d1	0.43	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 4	a2	0	b1	0	c2	1.68	d1	0.43	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 5	a1	0	b1	0	c2	3.03	d1	0.43	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 6	a2	0	b1	0	c2	3.03	d1	0.43	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 7	a2	0	b1	0	c2	3.03	d2	0.43	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 8	a2	0	b1	0	c2	3.97	d1	0.43	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 9	a1	0	b1	0	c2	3.97	d1	0.43	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 10	a1	0	b1	0	c2	3.97	d1	0.43	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 11	a1	0	b2	0	c2	2.94	d1	0.20	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 12	a1	0	b2	0	c2	2.94	d1	0.20	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 13	a1	0	b1	0	c2	1.47	d1	0.43	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 14	a1	0	b1	0	c2	1.47	d1	0.43	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 15	a1	0	b1	0	c2	1.47	d1	0.43	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 16	a1	0	b1	0	c2	1.47	d1	0.43	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 17	a1	0	b1	0	c2	1.47	d1	0.43	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 18	a1	0	b1	0	c2	1.47	d1	0.43	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 19	a1	0	b1	0	c2	1.47	d1	0.43	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 20	a1	0	b1	0	c2	1.47	d1	0.43	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 21	a1	0	b1	0	c1	1.49	d1	0.35	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 22	a1	0	b1	0	c1	1.35	d1	1.06	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 23	a1	0	b1	0	c2	1.35	d1	1.06	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 24	a1	0	b1	0	c2	1.28	d1	1.11	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 25	a1	0	b1	0	c2	1.47	d1	1.05	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 26	a1	0	b1	0	c2	1.47	d1	1.05	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 27	a1	0	b1	0	c2	1.47	d1	1.05	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 28	a1	0	b1	0	c2	1.47	d1	1.05	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 29	a1	0	b1	0	c2	1.47	d1	1.05	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 30	a1	0	b1	0	c2	1.47	d1	1.05	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 31	a1	0	b1	0	c2	1.47	d1	1.05	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 32	a2	0	b2	0	c1	1.47	d1	0.63	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 33	a2	0	b2	0	c1	1.47	d1	0.63	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 34	a2	0	b2	0	c1	1.47	d1	0.63	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 35	a2	0	b2	0	c1	1.47	d1	0.63	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 36	a2	0	b2	0	c1	1.47	d1	0.63	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 37	a2	0	b2	0	c1	1.47	d1	0.63	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 38	a2	0	b2	0	c1	1.47	d1	0.63	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 39	a2	0	b2	0	c1	1.47	d1	0.63	e1	0.07	f1	0	8.4
시험편 40	a2	0	b2	0	c1	1.47	d1	0.63	e1	0.07	f1	0	8.4

(*) ~ (*)의 배합비 (질량비) (*1)a1:a2=1:1 (*2)c1:d1:d2=8:1 (*3)d1:d2=8:1 (*4)a1:e2=1:1 (*5)g1:g2=1:1 (*6)h1:g3=1:1 (*7)은, 성분 (a), (z) 원산, 질량) 의 표면 처리액 (A) 에서 차지하는 비율 (고형분 비율) 을 나타낸다. (*8) 은, 표면 처리액 (A) 에서 차지하는 성분 (g) 의 비율 (고형분 비율) 을 나타낸다.

[0273]

표 2

표면 처리액(A)

시험 수순	조성										pH					
	성분(a) 중량%	성분(b) 중량%	성분(c) 중량%	성분(d) 중량%	성분(e) 중량%	성분(f) 중량%	성분(g) 중량%	성분(h) 중량%	성분(i) 중량%	성분(j) 중량%						
실시예 41	a2	b2	c1	d1	e2	f1	-	0	18	1.47	0.43	1.69	0.48	0.10	0	8.4
실시예 42	a2	b2	c1	d1	e2	f1	-	0	18	1.47	0.43	1.69	0.48	0.10	0	8.4
실시예 43	a2	b2	c1	d1	e2	f1	-	0	18	1.47	0.43	1.69	0.48	0.10	0	8.4
실시예 44	a2	b2	c1	d1	e2	f1+Z1(*5)	-	0	18	1.47	0.43	1.69	0.48	0.10	0	8.4
실시예 45	a2	b2	c1	d1	e2	f2	-	0	18	1.47	0.43	1.69	0.48	0.10	0	8.4
실시예 46	a2	b2	c1	d1	e2	f3	-	0	18	1.47	0.43	1.69	0.48	0.10	0	8.4
실시예 47	a2	b2	c1	d1	e2	f3	-	0	19	1.47	0.43	1.76	0.51	0.11	0	8.4
실시예 48	a2	b2	c1	d1	e2	f3	-	0	19	1.47	0.43	2.00	0.58	0.12	0	8.4
실시예 49	a2	b2	c1	d1	e2	f1+Z1(*5)	-	0	19	1.47	0.43	1.22	0.05	0.07	0	8.4
실시예 50	a2	b2	c1+e2(*2)	d1	e1	f1+Z1(*5)	-	0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0	8.4
실시예 51	a2	b2	c1+e2(*2)	d1	e1	f1+Z1(*5)	-	0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0	8.4
실시예 52	a2	b2	c1+e2(*2)	d1	e1	f1+Z1(*5)	-	0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0	8.4
실시예 53	a2	b2	c1+e2(*2)	d1	e1	f1+Z1(*5)	-	0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0	8.4
실시예 54	a2	b2	c1+e2(*2)	d1	e1	f1+Z1(*5)	-	0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0	8.4
실시예 55	a2	b2	c1+e2(*2)	d1	e1	f1+Z1(*5)	-	0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0	8.4
실시예 56	a2	b2	c1+e2(*2)	d1	e1	f1+Z1(*5)	-	0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0	8.4
실시예 57	a2	b2	c1+e2(*2)	d1	e1	f1+Z1(*5)	-	0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0	8.4
실시예 58	a2	b2	c1+e2(*2)	d1	e1	f1+Z1(*5)	-	0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0	8.4
실시예 59	a2	b2	c1+e2(*2)	d1	e1	f1+Z1(*5)	-	0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0	8.4
실시예 60	a2	b2	c1+e2(*2)	d1	e1	f1+Z1(*5)	-	0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0	8.4
실시예 61	a2	b2	c1	d2	e2	f1+Z1(*5)	-	0	20	2.94	0.20	1.18	0.03	0.14	0	8.4
실시예 62	a2	b2	c1	d2	e2	f1+Z1(*5)	-	0	20	2.94	0.20	1.18	0.18	0.14	0	8.4
실시예 63	a2	b2	c1	d2	e2	f1+Z1(*5)	-	0	20	2.94	0.20	1.18	0.18	0.14	0	8.4
실시예 64	a2	b2	c1	d2	e2	f1+Z1(*5)	-	0	19	2.94	0.20	1.18	0.71	0.14	0	8.4
실시예 65	a2	b2	c1	d1	e2	f1+Z1(*5)	-	0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.05	0	8.4
실시예 66	a2	b2	c1	d1	e2	f1+Z1(*5)	-	0	17	1.47	0.43	1.22	0.34	0.17	0	8.4
실시예 67	a2	b2	c1	d1	e2	f1+Z1(*5)	-	0	16	1.47	0.43	1.22	0.34	0.34	0	8.4
실시예 68	a2	b2	c1	d1	e2	f1+Z1(*5)	-	0	14	1.47	0.43	1.22	0.34	0.80	0	8.4
실시예 69	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1	g1	1.3	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0.5	8.4
실시예 70	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1	g1	1.3	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0.5	8.4
실시예 71	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1	g1	1.3	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0.5	8.4
실시예 72	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1	g1	1.3	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0.5	8.4
실시예 73	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1	g1	1.3	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0.5	8.4
실시예 74	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1	g1	1.3	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0.5	8.4
실시예 75	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1	g1	3.3	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	1.5	8.4
실시예 76	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1	g1	3.3	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	1.5	8.4
실시예 77	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1	g1	3.3	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	1.5	8.4
실시예 78	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1	g1	3.3	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	1.5	8.4
실시예 79	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1	g1	3.3	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	1.5	8.4
실시예 80	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1	g1	3.3	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	1.5	8.4

(*)~(*6)의 배열비(중량비) (*1)a1:a2=1:1 (*2)b1:c2=1:1 (*3)d1:d2=1:1 (*4)g1:g2=1:1 (*5)h1:h2=1:1 (*6)h1:h3=1:1
 (*7)은 성분 (a) (Zr 원산 질량)의 표면 처리액 (A)에서 차지하는 비율 (고형분 비율)을 나타낸다.
 (*8)은 표면 처리액 (A)에서 차지하는 성분 (g)의 비율 (고형분 비율)을 나타낸다.

[0274]

표 3

표면 처리액(A)

시료 수	조건										pH										
	성분(a) 종류	성분(b) 종류	성분(c) 종류	성분(d) 종류	성분(e) 종류	성분(f) 종류	성분(g) 종류	성분(h) 종류	성분(i) 종류	성분(j) 종류											
실시예 81	a2	b1	c1	d1+e2(*3)	e1	f1	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0	8.4	
실시예 82	a2	b1	c1	d1+e2(*3)	e1	f1	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0	8.4	
실시예 83	a2	b1	c1	d1+e2(*3)	e1	f1	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0	8.4	
실시예 84	a2	b1	c1	d1+e2(*3)	e1	f1	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0	8.4	
실시예 85	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0	8.4	
실시예 86	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0	8.4	
실시예 87	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	30.0	17	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0	8.4	
실시예 88	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	300.0	9	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0	8.4	
실시예 89	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1+g2(*5)	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	2.5	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	1.0	8.4	
실시예 90	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1+g2(*5)	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	10.0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	3.0	8.4	
실시예 91	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1+g2(*5)	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	10.0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	3.0	8.4	
실시예 92	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1+g2(*5)	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	10.0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	3.0	8.4	
실시예 93	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1+g2(*5)	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	10.0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	3.0	8.4	
실시예 94	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1+g2(*5)	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	10.0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	3.0	8.4	
실시예 95	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1+g2(*5)	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	10.0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	3.0	8.4	
실시예 96	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1+g2(*5)	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	10.0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	3.0	8.4	
실시예 97	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1+g2(*5)	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	10.0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	3.0	8.4	
실시예 98	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1+g2(*5)	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	25.0	17	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	7.0	8.4	
실시예 99	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1+g2(*5)	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	37.5	16	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	10.0	8.4	
실시예 100	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1+g2(*5)	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	50.0	15	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	12.0	8.4	
실시예 101	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1+g2(*5)	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	100.0	12	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	23.4	8.4	
실시예 102	a2	b2	c1	d1+e2(*3)	e2	f1+g2(*5)	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	300.0	9	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	48.6	8.4	
비교예 103	a2	b1	e2	d1+e2(*3)	e2	f1	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	0	12	0.84	1.22	0.34	0.07	0	8.4		
비교예 104	a2	b1	e2	d1+e2(*3)	e1	f1	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	0	38	7.57	0.43	1.22	0.34	0.07	0	8.4	
비교예 105	a1	b1	e2	d1+e2(*3)	e1	f2	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	0	19	11.77	0.05	0.15	0.34	0.07	0	8.4	
비교예 106	a1	b1	e2	d1+e2(*3)	e1	f2	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	0	14	0.29	2.12	6.09	0.34	0.07	0	8.4	
비교예 107	a2	b2	c1	d1	e2	f3	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	0	14	0.29	2.12	6.09	0.34	0.07	0	8.4	
비교예 108	a2	b2	c1	d1	e2	f3	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	0	19	1.47	0.43	2.00	0.68	0.01	0	8.4	
비교예 109	a2	b2	c1	d1	e2	f1+g2(*5)	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	0	19	1.47	0.43	2.51	0.72	0.15	0	8.4	
비교예 110	a2	b2	c1	d2	e2	f1+g2(*5)	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	0	20	2.94	2.04	1.18	1.18	0.01	0	8.4	
비교예 111	a2	b2	c1	d2	e2	f1+g2(*5)	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	0	18	2.94	2.04	1.18	1.18	0.01	0	8.4	
비교예 112	a2	b2	c1	d1	e2	f1+g3(*6)	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	0	19	1.47	0.43	1.22	0.34	0.002	0	8.4	
비교예 113	a1	b1	e2	d1+e2(*3)	e1	f2	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	0	13	1.47	0.43	1.22	0.34	1.01	0	8.4	
비교예 114	a1	b1	e2	d1+e2(*3)	e1	f2	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	0	18	1.47	0.43	1.22	0.34	0.07	0	11.0	
비교예 115	a2	b1	e1	d1+e2(*3)	e1	f1	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	0	20	—	—	0.43	2.37	0.68	0.14	0	8.4
비교예 116	a2	b1	e1	d1+e2(*3)	e1	f1	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	0	20	—	—	—	—	0.68	0.14	0	8.4
비교예 117	a2	b1	e1	d1+e2(*3)	e1	f1	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	0	27	1.47	—	—	2.37	0.68	0.14	0	8.4
비교예 118	a2	b1	e1	d1+e2(*3)	e1	f1	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	0	19	1.47	0.43	2.37	0.68	—	0	8.4	
비교예 119	a2	b1	e1	d1+e2(*3)	e1	f1	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	0	20	1.47	0.43	2.37	0.68	—	0	8.4	
비교예 120	a2	b1	e1	d1+e2(*3)	e1	f1	g1	h1	i1	j1	(a)(%)	0	19	1.47	0.43	—	—	—	0	8.4	

(*)~(6)의 배합비(결합비) (*1)a1:a2=1:1 (*2)b1:d2=8:1 (*3)d1:d2=8:1 (*4)e1:e2=1:1 (*5)g1:g2=1:1 (*6)h1:h2=1:1 (*7)은, 성분(a) (Zr 원산 결합)의 표면 처리액(A)에서 차지하는 비율 (고형분 비율)을 나타낸다. (*8)은, 표면 처리액(A)에서 차지하는 성분(g)의 비율 (고형분 비율)을 나타낸다.

- [0291] <바나드산 화합물 (e)>
- [0292] e1 : 메타바나드산암모늄
- [0293] e2 : 메타바나드산나트륨
- [0294] <금속 화합물 (f)>
- [0295] f1 : 티탄불화암모늄
- [0296] f2 : 질산알루미늄₂₆ 수화물
- [0297] f3 : 탄산아연
- [0298] <논이온계 아크릴 수지 에멀전 (g)>
- [0299] g1 : 스티렌-에틸메타아크릴레이트-n-부틸아크릴레이트-아크릴산 공중합체
- [0300] (4) 표면 처리액 (B) 의 조정
- [0301] 하기에 나타낸 유기 수지 (h1 ? h7) 에, 표 6 ? 표 10 에 나타내는 첨가제를 적절히 배합한 표면 처리액 (B) 를 조제하였다.
- [0302] 또한, 표 6 ? 표 10 중의 유기 수지 (h) 의 함유량은, 표면 처리액 (B) 중 농도 : 4 ? 10 g/l 로 하였다. 또, (i), (j), (k) 는, 기체 수지 (h) 와의 배합비로 나타낸다.

표 6

표면 처리액 (B)						
시험 수준	유기 수지		첨가량	배합량 (질량비)		
	종류	농도(*9)	종류	h:(i+j)	h:k	
실시예 1	1	h6	10	-	-	-
실시예 2	2	h6	10	-	-	-
실시예 3	3	h6	10	-	-	-
실시예 4	4	h6	10	-	-	-
실시예 5	5	h6	10	-	-	-
실시예 6	6	h6	10	-	-	-
실시예 7	7	h6	10	-	-	-
실시예 8	8	h6	10	-	-	-
실시예 9	9	h6	10	-	-	-
실시예 10	10	h6	10	-	-	-
실시예 11	11	h6	10	-	-	-
실시예 12	12	h6	10	-	-	-
실시예 13	13	h6	10	-	-	-
실시예 14	14	h6	8	i1+j1(*10)	100:30	-
실시예 15	15	h6	8	j2	100:30	-
실시예 16	16	h4	10	-	-	-
실시예 17	17	h5	10	-	-	-
실시예 18	18	h6	10	-	-	-
실시예 19	19	h6	10	-	-	-
실시예 20	20	h6	10	-	-	-
실시예 21	21	h6	10	-	-	-
실시예 22	22	h6	10	-	-	-
실시예 23	23	h6	10	-	-	-
실시예 24	24	h6	10	-	-	-
실시예 25	25	h6	10	-	-	-
실시예 26	26	h6	10	-	-	-
실시예 27	27	h6	10	-	-	-
실시예 28	28	h6	10	-	-	-
실시예 29	29	h6	10	-	-	-
실시예 30	30	h6	10	-	-	-
실시예 31	31	h6	10	-	-	-
실시예 32	32	h6	10	-	-	-
실시예 33	33	h6	10	-	-	-
실시예 34	34	h6	10	-	-	-
실시예 35	35	h6	10	-	-	-
실시예 36	36	h6	10	-	-	-
실시예 37	37	h6	10	-	-	-
실시예 38	38	h6	10	-	-	-
실시예 39	39	h6	10	-	-	-
실시예 40	40	h6	8	i1+j1(*10)	100:30	-

(*9)는, 기초 수지의 표면 처리액 (B) 중 농도 (g/l) 를 나타낸다.
 (*10)의 배합비 (질량비)i1:j1=1:1 (*11)의 배합비 (질량비)i1:j1:l1=1:1:0.1
 (*12)의 배합비 (질량비)i1:j1:l1:m1=1:1:0.1 (*13)의 배합비 (질량비)i1:j1:l1:m1=1:1:0.1:0.1

[0303]

표 7

표면 처리액 (B)						
시험 수준	유기 수지			첨가량	배합량 (질량비)	
	종류	농도(*9)	종류	h:(i+j)	h:k	
실시예 41	h6	8	j2	100:30	-	
실시예 42	h4	10	-	-	-	
실시예 43	h5	10	-	-	-	
실시예 44	h6	10	-	-	-	
실시예 45	h6	10	-	-	-	
실시예 46	h6	10	-	-	-	
실시예 47	h6	10	-	-	-	
실시예 48	h6	10	-	-	-	
실시예 49	h6	10	-	-	-	
실시예 50	h6	10	-	-	-	
실시예 51	h6	10	-	-	-	
실시예 52	h6	10	-	-	-	
실시예 53	h6	10	-	-	-	
실시예 54	h6	10	-	-	-	
실시예 55	h6	8	i+j1(*10)	100:30	-	
실시예 56	h6	8	j2	100:30	-	
실시예 57	h4	10	-	-	-	
실시예 58	h5	10	-	-	-	
실시예 59	h6	10	-	-	-	
실시예 60	h6	10	-	-	-	
실시예 61	h6	10	-	-	-	
실시예 62	h6	10	-	-	-	
실시예 63	h6	10	-	-	-	
실시예 64	h6	10	-	-	-	
실시예 65	h6	10	-	-	-	
실시예 66	h6	10	-	-	-	
실시예 67	h6	10	-	-	-	
실시예 68	h6	10	-	-	-	
실시예 69	h6	10	-	-	-	
실시예 70	h6	8	i+j1(*10)	100:30	-	
실시예 71	h6	8	j2	100:30	-	
실시예 72	h4	10	-	-	-	
실시예 73	h5	10	-	-	-	
실시예 74	h6	10	-	-	-	
실시예 75	h6	10	-	-	-	
실시예 76	h6	10	-	-	-	
실시예 77	h6	10	-	-	-	
실시예 78	h6	10	-	-	-	
실시예 79	h6	10	-	-	-	
실시예 80	h6	10	-	-	-	

(*9)는, 기초 수지의 표면 처리액 (B) 중 농도 (g/l) 를 나타낸다.
 (*10)의 배합비 (질량비) i:j=1:1 (*11)의 배합비 (질량비) i:j1:l1=1:1:0.1
 (*12)의 배합비 (질량비) i:j1:m1=1:1:0.1 (*13)의 배합비 (질량비) i:j1:l1:m1=1:1:0.1:0.1

[0304]

표 8

표면 처리액 (B)						
시험 수준		유기 수지		첨가량	배합량 (질량비)	
		종류	농도 (*9)	종류	h:(i+j)	h:k
실시예	81	h6	10	-	-	-
실시예	82	h6	8	i1+j1(*10)	100:30	-
실시예	83	h6	8	j2	100:30	-
실시예	84	h4	10	-	-	-
실시예	85	h5	10	-	-	-
실시예	86	h6	10	-	-	-
실시예	87	h6	10	-	-	-
실시예	88	h6	10	-	-	-
실시예	89	h6	10	-	-	-
실시예	90	h6	10	-	-	-
실시예	91	h6	8	i1+j1(*10)	100:30	-
실시예	92	h6	8	j2	100:30	-
실시예	93	h4	10	-	-	-
실시예	94	h5	10	-	-	-
실시예	95	h6	10	-	-	-
실시예	96	h6	10	-	-	-
실시예	97	h6	10	-	-	-
실시예	98	h4	10	-	-	-
실시예	99	h5	10	-	-	-
실시예	100	h6	10	-	-	-
실시예	101	h6	10	-	-	-
실시예	102	h6	10	-	-	-
비교예	103	h6	10	-	-	-
비교예	104	h6	10	-	-	-
비교예	105	h6	10	-	-	-
비교예	106	h6	10	-	-	-
비교예	107	h6	10	-	-	-
비교예	108	h6	10	-	-	-
비교예	109	h6	10	-	-	-
비교예	110	h6	10	-	-	-
비교예	111	h6	10	-	-	-
비교예	112	h6	10	-	-	-
비교예	113	h6	10	-	-	-
비교예	114	h6	10	-	-	-
비교예	115	h6	10	-	-	-
비교예	116	h6	10	-	-	-
비교예	117	h6	10	-	-	-
비교예	118	h6	10	-	-	-
비교예	119	h6	10	-	-	-
비교예	120	h6	10	-	-	-

(*9)는, 기초 수지의 표면 처리액 (B) 중 농도 (g/l) 를 나타낸다.
 (*10)의 배합비 (질량비) i:j=1:1 (*11)의 배합비 (질량비) i:j1:i1=1:1:0.1
 (*12)의 배합비 (질량비) i:j1:m1=1:1:0.1 (*13)의 배합비 (질량비) i:j1:i1:m1=1:1:0.1:0.1

[0305]

표 9

표면 처리액 (B)						
시험 수준		유기 수지		첨가량	배합량 (질량비)	
		종류	농도 (*9)	종류	h(i+j)	h·k
실시예	121	h1	10	-	-	-
실시예	122	h2	10	-	-	-
실시예	123	h3	10	-	-	-
실시예	124	h7	10	-	-	-
실시예	125	h3	8	j2	100:30	-
실시예	126	h3	8	i1+j1(*10)	100:30	-
실시예	127	h3	8	i1+j1+i1(*11)	100:30	-
실시예	128	h3	8	i1+j1+m1(*12)	100:30	-
실시예	129	h3	8	i1+j1+i1+m1(*13)	100:30	-
실시예	130	h3	10	k1	-	100:3
실시예	131	h3	8	j2+k1	100:30	100:3
실시예	132	h3	8	i1+j1(*10)+k1	100:30	100:3
실시예	133	h3	8	j3	100:30	-
실시예	134	h3	8	j3+k1	100:30	100:3
실시예	135	h3	10	-	-	-
실시예	136	h3	10	-	-	-
실시예	137	h3	10	-	-	-
실시예	138	h3	10	-	-	-
실시예	139	h3	10	-	-	-
실시예	140	h3	10	-	-	-
실시예	141	h3	10	-	-	-
실시예	142	h3	10	-	-	-
실시예	143	h3	10	-	-	-
실시예	144	h3	10	-	-	-
실시예	145	h3	10	-	-	-
실시예	146	h3	10	-	-	-
실시예	147	h3	10	-	-	-
실시예	148	h3	10	-	-	-
실시예	149	h3	10	-	-	-
실시예	150	h3	10	-	-	-
실시예	151	h3	10	-	-	-
실시예	152	h3	10	-	-	-
실시예	153	h3	10	-	-	-
실시예	154	h4	10	-	-	-
실시예	155	h4	10	-	-	-
실시예	156	h4	10	-	-	-
실시예	157	h4	10	-	-	-
실시예	158	h4	10	-	-	-
실시예	159	h4	10	-	-	-
비교예	160	-	0	-	-	-

(*9)는, 기초 수지의 표면 처리액 (B) 중 농도 (g/l) 를 나타낸다.
 (*10)의 배합비 (질량비) i:j=1:1 (*11)의 배합비 (질량비) i1:j1:i1=1:1:0.1
 (*12)의 배합비 (질량비) i1:j1:m1=1:1:0.1 (*13)의 배합비 (질량비) i1:j1:i1:m1=1:1:0.1:0.1

[0306]

표 10

표면 처리액 (B)						
시험 수준	유기 수지		첨가량	배합량 (질량비)		
	종류	농도 (*9)	종류	h:(f)	hk	
비교예	161	h3	10	-	-	
비교예	162	h4	10	-	-	
비교예	163	h3	10	-	-	
비교예	164	h4	10	-	-	
실시예	165	h6	10	j2	100:5	
실시예	166	h6	9	j2	100:10	
실시예	167	h6	6	j2	100:70	
실시예	168	h6	5	j2	100:100	
실시예	169	h7	9	j2	100:10	
실시예	170	h7	8	j2	100:30	
실시예	171	h7	6	j2	100:70	
실시예	172	h6	8	i1	100:30	
실시예	173	h6	8	j1	100:30	
실시예	174	h6	9	i1+j1(*10)	100:10	
실시예	175	h6	8	i1+j1(*10)	100:30	
실시예	176	h6	6	i1+j1(*10)	100:70	
실시예	177	h7	9	i1+j1(*10)	100:10	
실시예	178	h7	8	i1+j1(*10)	100:30	
실시예	179	h7	6	i1+j1(*10)	100:70	
실시예	180	h6	10	j1	100:5	
실시예	181	h7	10	j1	100:5	
실시예	182	h6	8	j2	100:30	
실시예	183	h6	8	j2	100:30	
실시예	184	h6	8	j2	100:30	
실시예	185	h6	8	j2	100:30	
실시예	186	h6	8	j2	100:30	
실시예	187	h6	8	j2	100:30	
실시예	188	h6	8	j2	100:30	
실시예	189	h6	8	j2	100:30	
실시예	190	h6	8	j2	100:30	
실시예	191	h6	8	j2	100:30	
실시예	192	h6	8	j2	100:30	
실시예	193	h6	8	j2	100:30	
실시예	194	h6	8	j2	100:30	
실시예	195	h6	8	j2	100:30	
실시예	196	h6	8	j2	100:30	
실시예	197	h6	8	j2	100:30	
실시예	198	h6	8	j2	100:30	
실시예	199	h6	8	j2	100:30	
실시예	200	h6	8	j2	100:30	
실시예	201	h6	4	j2	100:150	
비교예	202	-	0	j2	0:30	
비교예	203	-	0	i1+j1(*10)	0:30	

(*9)는, 기초 수지의 표면 처리액 (B) 중 농도 (g/l) 를 나타낸다.
 (*10)의 배합비 (질량비) i1:j1=1:1 (*11)의 배합비 (질량비) i1:j1:l1=1:1:0.1
 (*12)의 배합비 (질량비) i1:j1:m1=1:1:0.1 (*13)의 배합비 (질량비) i1:j1:l1:m1=1:1:0.1:0.1

[0307]

[0308]

이하에, 표 6 ? 표 10 에서 사용된 화합물에 대해 설명한다.

[0309]

<유기 수지 : OH 기 및/또는 COOH 기를 갖지 않는 유기 수지 >

[0310]

h1 : 폴리오레핀 수지 (메이커명 : 토호 화학 공업 (주) 제조 형번 : HYTEC S-3121)

[0311]

h2 : 불소 수지 (메이커명 : 아사히 유리 (주) 제조 형번 : 루미플론 LF552)

[0312]

<유기 수지 : OH 기 및/또는 COOH 기를 갖는 유기 수지 (F) >

[0313]

h3 : 에폭시 수지 (메이커명 : 재팬 에폭시 레진 (주) 제조 형번 : jER1009)

[0314]

h4 : 우레탄 수지 (메이커명 : 다이이치 공업 제약 (주) 제조 형번 : 슈퍼 플렉스 E-2000)

[0315]

h5 : 알키드 수지 (메이커명 : 히타치 화성 공업 (주) 제조 형번 : 프탈키드 W2343)

[0316]

<유기 수지 : 하이드라진 변성 유기 수지 (X) >

[0317]

h6 : [합성에 1]

[0318]

EP828 (유화 셀 에폭시 (주) 제조, 에폭시 당량 187) 1870 질량부와 비스페놀 A 91 질량 2부, 테트라에틸암모늄브로마이드 2 질량부, 메틸이소부틸케톤 300 질량부를 4 구 플라스크에 주입하고, 140 °C 까지 승온하여 4 시간 반응시키고, 에폭시 당량 1391, 고형분 90 질량% 의 에폭시 수지를 얻었다. 이것에 에틸렌글리콜모노부틸에테르 1500 질량부를 첨가하고 나서 100 °C 로 냉각시키고, 3,5-디메틸피라졸 (분자량 96) 을 96 질량

부와 디부틸아민 (분자량 129) 을 129 질량부 첨가하여, 에폭시기가 소실될 때까지 6 시간 반응시킨 후, 냉각시키면서 메틸이소부틸케톤 205 질량부를 첨가하여, 고형분 60 질량% 의 피라졸 변성 에폭시 수지를 얻었다. 이것을 유기 수지 (h6) 으로 한다. 이 유기 수지 (h6) 은, 유기 수지 (C) 와, 활성 수소를 갖는 하이드라진 유도체 (E) 를 50 mol% 함유하는 활성 수소 함유 화합물 (D) 와의 생성물이다.

- [0319] h7 : [합성에 2]
- [0320] EP1007 (재팬 에폭시 레진 (주) 제조, 에폭시 당량 2000) 4000 질량부와 에틸렌글리콜모노부틸에테르 2239 질량부를 4 구 플라스크에 주입하고, 120 °C 까지 승온하여 1 시간으로 완전히 에폭시 수지를 용해시켰다. 이것을 100 °C 로 냉각시키고, 3-아미노-1,2,4-트리아졸 (분자량 84) 을 168 질량부 첨가하여, 에폭시기가 소실될 때까지 6 시간 반응시킨 후, 냉각시키면서 메틸이소부틸케톤 540 질량부를 첨가하여, 고형분 60 질량% 의 트리아졸 변성 에폭시 수지를 얻었다. 이것을 유기 수지 (h7) 로 한다. 이 유기 수지 (h7) 은, 유기 수지 (C) 와 활성 수소를 갖는 하이드라진 유도체 (E) 를 100 mol% 함유하는 활성 수소 함유 화합물 (D) 와의 생성물이다.
- [0321] <Ca 이온 교환 실리카 (i)>
- [0322] i1 : Ca 이온 교환 실리카 (메이커명 : W.R. Grace & Co. 제조 형번 : SHIELDXC303)
- [0323] <산화규소 (j)>
- [0324] j1 : 흡드 실리카 (메이커명 : 닛폰 에어로질 (주) 제조 형번 : AEROSIL200)
- [0325] j2 : 오르가노실리카졸 (메이커명 : 닛산 화학 공업 (주) 제조 형번 : 오르가노실리카졸 MA-ST-MS)
- [0326] j3 : 콜로이드 실리카 (메이커명 : 닛산 화학 공업 (주) 제조 형번 : 스노우텍스 30)
- [0327] <운활제 (k)>
- [0328] k1 : 폴리에틸렌 왁스 (메이커명 : 클라리언트 저팬 (주) 제조 형번 : 세리더스트 3620)
- [0329] <인산염 (l)>
- [0330] l1 : 인산아연
- [0331] <몰리브덴산염 (m)>
- [0332] m1 : 몰리브덴산알루미늄
- [0333] (5) 아연계 도금 강관의 제조 방법
- [0334] 상기의 표면 처리액 (A) 를 사용하여, 바 코트 도장으로 각 시험편의 편측의 표면 상에 도장하고, 그 후, 수세하는 일 없이, 그대로 유도 가열로에 넣고, 표 11 ? 표 15 에 나타내는 건조 온도가 되도록 가열 건조시켜, 표 11 ? 표 15 에 나타내는 피막 두께 (μm) 인 피막을 형성하였다. 이어서, 이 피막 표면에 상기 제 2 층 피막 형성용의 표면 처리액 (B) 를 도포하고, 유도 가열로에 넣고, 표 6 ? 표 10 에 나타내는 건조 온도가 되도록 가열 건조시켜, 표 11 ? 표 15 에 나타나는 피막 두께 (μm) 의 피막을 형성함으로써, 발명에 및 비교예의 아연계 도금 강관을 제조하였다.
- [0335] 가열 건조 온도는, 유도 가열의 출력으로 조절하였다. 또한, 가열 건조 온도란, 시험편 표면의 최고 도달 온도를 의미한다.
- [0336] 바 코트 도장의 구체적인 방법은, 이하와 같다.
- [0337] 표면 처리액을 시험편에 적하하여, #3 ? 5 바 코터로 도장하였다. 사용한 바 코터 번수(番手)와 표면 처리액의 농도에 의해, 표 11 ? 표 15 에 나타내는 피막 두께가 되도록 조정하였다.

표 11

시험 수준	시험편		표면 처리액 (A) 의 처리 방법			표면 처리액 (B) 의 처리 방법			합계 피막 두께
			도장 방법	피막 두께	건조 온도	도장 방법	피막 두께	건조 온도	
	종류	종류	μm	°C	종류	μm	°C	μm	
실시예 1	1	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 2	2	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 3	3	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 4	4	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 5	5	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 6	6	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 7	7	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 8	8	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 9	9	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 10	10	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 11	11	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 12	12	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 13	13	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 14	14	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 15	15	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 16	16	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 17	17	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 18	18	(ii)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 19	19	(iii)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 20	20	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 21	21	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 22	22	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 23	23	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 24	24	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 25	25	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 26	26	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 27	27	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 28	28	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 29	29	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 30	30	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 31	31	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 32	32	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 33	33	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 34	34	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 35	35	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 36	36	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 37	37	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 38	38	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 39	39	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 40	40	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65

[0338]

표 12

시험 수준	시험편		표면 처리액 (A) 의 처리 방법			표면 처리액 (B) 의 처리 방법			합계 피막 두께
	종류	(i)	도장 방법	피막 두께	건조 온도	도장 방법	피막 두께	건조 온도	
			종류	μm	$^{\circ}C$	종류	μm	$^{\circ}C$	
실시예 41	41	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 42	42	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 43	43	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 44	44	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 45	45	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 46	46	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 47	47	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 48	48	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 49	49	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 50	50	(i)	바 코트	0.01	140	바 코트	0.5	140	0.51
실시예 51	51	(i)	바 코트	0.05	140	바 코트	0.5	140	0.55
실시예 52	52	(i)	바 코트	0.10	140	바 코트	0.5	140	0.60
실시예 53	53	(i)	바 코트	0.20	140	바 코트	0.5	140	0.70
실시예 54	54	(i)	바 코트	0.30	140	바 코트	0.5	140	0.80
실시예 55	55	(i)	바 코트	0.30	140	바 코트	0.5	140	0.80
실시예 56	56	(i)	바 코트	0.30	140	바 코트	0.5	140	0.80
실시예 57	57	(i)	바 코트	0.30	140	바 코트	0.5	140	0.80
실시예 58	58	(i)	바 코트	0.30	140	바 코트	0.5	140	0.80
실시예 59	59	(i)	바 코트	0.50	140	바 코트	0.5	140	1.00
실시예 60	60	(i)	바 코트	0.80	140	바 코트	0.5	140	1.80
실시예 61	61	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 62	62	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 63	63	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 64	64	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 65	65	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 66	66	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 67	67	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 68	68	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 69	69	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 70	70	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 71	71	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 72	72	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 73	73	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 74	74	(i)	바 코트	0.15	40	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 75	75	(i)	바 코트	0.15	60	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 76	76	(i)	바 코트	0.15	60	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 77	77	(i)	바 코트	0.15	80	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 78	78	(i)	바 코트	0.15	180	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 79	79	(i)	바 코트	0.15	200	바 코트	0.5	140	0.65
실시예 80	80	(i)	바 코트	0.15	250	바 코트	0.5	140	0.65

[0339]

표 13

시험 수준	시험편		표면 처리액 (A) 의 처리 방법			표면 처리액 (B) 의 처리 방법			합계 피막 두께
			도장 방법	피막 두께	건조 온도	도장 방법	피막 두께	건조 온도	
	종류	종류	μm	$^{\circ}C$	종류	μm	$^{\circ}C$	μm	
실시예	81	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예	82	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예	83	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예	84	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예	85	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예	86	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예	87	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예	88	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예	89	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예	90	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예	91	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예	92	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예	93	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예	94	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예	95	(i)	바 코트	0.30	140	바 코트	0.5	140	0.80
실시예	96	(i)	바 코트	0.50	140	바 코트	0.5	140	1.00
실시예	97	(i)	바 코트	0.80	140	바 코트	0.5	140	1.30
실시예	98	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예	99	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예	100	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예	101	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
실시예	102	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
비교예	103	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
비교예	104	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
비교예	105	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
비교예	106	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
비교예	107	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
비교예	108	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
비교예	109	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
비교예	110	(i)	바 코트	—	140	바 코트	—	140	—
비교예	111	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
비교예	112	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
비교예	113	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
비교예	114	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
비교예	115	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
비교예	116	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
비교예	117	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
비교예	118	(i)	바 코트	—	140	바 코트	—	140	—
비교예	119	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65
비교예	120	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65

[0340]

표 14

시험 수준	시형판		표면 처리액 (A) 의 처리 방법			표면 처리액 (B) 의 처리 방법			합계 피막 두께
			도장 방법	피막 두께	건조 온도	도장 방법	피막 두께	건조 온도	
	종류	종류	μm	°C	종류	μm	°C	μm	
실시예 121	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65	
실시예 122	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65	
실시예 123	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65	
실시예 124	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65	
실시예 125	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65	
실시예 126	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65	
실시예 127	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.5	140	0.65	
실시예 128	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65	
실시예 129	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65	
실시예 130	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65	
실시예 131	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65	
실시예 132	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65	
실시예 133	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65	
실시예 134	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65	
실시예 135	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.01	140	0.16	
실시예 136	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.05	140	0.20	
실시예 137	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.10	140	0.25	
실시예 138	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.30	140	0.45	
실시예 139	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	1.00	140	1.15	
실시예 140	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	2.00	140	2.15	
실시예 141	(i)	바 코트	0.10	140	바 코트	0.30	140	0.40	
실시예 142	(i)	바 코트	0.10	140	바 코트	1.00	140	1.10	
실시예 143	(i)	바 코트	0.20	140	바 코트	0.30	140	0.50	
실시예 144	(i)	바 코트	0.20	140	바 코트	1.00	140	1.20	
실시예 145	(i)	바 코트	0.05	140	바 코트	2.50	140	2.55	
실시예 146	(i)	바 코트	0.50	140	바 코트	0.01	140	0.51	
실시예 147	(i)	바 코트	0.50	140	바 코트	2.50	140	3.00	
실시예 148	(i)	바 코트	0.01	140	바 코트	0.01	140	0.02	
실시예 149	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	50	0.65	
실시예 150	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	100	0.65	
실시예 151	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	200	0.65	
실시예 152	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	250	0.65	
실시예 153	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	350	0.65	
실시예 154	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.30	140	0.45	
실시예 155	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	1.00	140	1.15	
실시예 156	(i)	바 코트	0.10	140	바 코트	0.30	140	0.40	
실시예 157	(i)	바 코트	0.10	140	바 코트	1.00	140	1.10	
실시예 158	(i)	바 코트	0.20	140	바 코트	0.30	140	0.50	
실시예 159	(i)	바 코트	0.20	140	바 코트	1.00	140	1.20	
비교예	(i)	바 코트	0.15	140	-	0	-	0.15	

[0341]

표 15

시험 수준	시험편	표면 처리액 (A) 의 처리 방법			표면 처리액 (B) 의 처리 방법			합계 피막 두께	
		도장 방법	피막 두께	건조 온도	도장 방법	피막 두께	건조 온도		
		종류	종류	μm	°C	종류	μm		°C
비교예	161	(i)	-	0	-	바 코트	0.50	140	0.50
비교예	162	(i)	-	0	-	바 코트	0.50	140	0.50
비교예	163	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	3.00	140	3.15
비교예	164	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	3.00	140	3.15
실시예	165	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65
실시예	166	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65
실시예	167	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65
실시예	168	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65
실시예	169	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65
실시예	170	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65
실시예	171	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65
실시예	172	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65
실시예	173	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65
실시예	174	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65
실시예	175	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65
실시예	176	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65
실시예	177	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65
실시예	178	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65
실시예	179	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65
실시예	180	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65
실시예	181	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65
실시예	182	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.01	140	0.16
실시예	183	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.05	140	0.20
실시예	184	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.10	140	0.25
실시예	185	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.30	140	0.45
실시예	186	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	1.00	140	1.15
실시예	187	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	2.00	140	2.15
실시예	188	(i)	바 코트	0.10	140	바 코트	0.30	140	0.40
실시예	189	(i)	바 코트	0.10	140	바 코트	1.00	140	1.10
실시예	190	(i)	바 코트	0.20	140	바 코트	0.30	140	0.50
실시예	191	(i)	바 코트	0.20	140	바 코트	1.00	140	1.20
실시예	192	(i)	바 코트	0.05	140	바 코트	2.50	140	2.55
실시예	193	(i)	바 코트	0.50	140	바 코트	0.01	140	0.51
실시예	194	(i)	바 코트	0.50	140	바 코트	2.50	140	3.00
실시예	195	(i)	바 코트	0.01	140	바 코트	0.01	140	0.02
실시예	196	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	50	0.65
실시예	197	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	100	0.65
실시예	198	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	200	0.65
실시예	199	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	250	0.65
실시예	200	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	350	0.65
실시예	201	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65
비교예	202	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65
비교예	203	(i)	바 코트	0.15	140	바 코트	0.50	140	0.65

[0342]

[0343] (6) 평가 시험의 방법

[0344] (6-1) 내식성의 평가

[0345] 상기 2 층의 피막을 형성한 각 공시판으로부터 사이즈 70×150 mm 의 시험편을 잘라내고, 잘라낸 각 시험편의 이면과 단부(端部)를 비닐 테이프로 시일하여, JIS-Z-2371-2000 에 준거하는 염수 분무 시험 (SST) 을 실시하였다. 내식성의 평가는, 염수 분무 시험에 있어서의 백청 발생 면적율이 5 % 가 되는 시간에 의해 실시했다. 평가 기준은 이하와 같다.

[0346] 판정 기준 :

[0347] ◎ : 백청 5 % 발생 시간이 192 시간 이상

[0348] ○ : 백청 5 % 발생 시간이 156 시간 이상 192 시간 미만

[0349] ○- : 백청 5 % 발생 시간이 132 시간 이상 156 시간 미만

[0350] △ : 백청 5 % 발생 시간이 72 시간 이상 132 시간 미만

[0351] × : 백청 5 % 발생 시간이 72 시간 미만

[0352] (6-2) 피니시 코팅 도장성 (밀착성) 의 평가

[0353] 상기와 동일 사이즈의 시험편 상에 시판되는 멜라민 알키드 도료를 도장하고, 140 °C 에서 30 분간 베이킹한

후의 도막 두께가 30 μm 가 되도록 하였다. 그 후, 끓는 물에 2 시간 침지시킨 후, 시험편의 표면에 NT 커터로 소지강까지 도달하는 칼집을 넣고 가로세로 1 mm 의 바둑판 눈금을 100 개 형성하고, 칼집을 넣은 부분이 외(표)측이 되도록 에릭센 압출기로 5 mm 압출하였다. 에릭센 압출 조건은, JIS-Z-2247-2006 (에릭센치 기호 : IE) 에 준거하여, 펀치 직경 : 20 mm, 다이스 직경 : 27 mm, 드로잉 폭 : 27 mm 로 하였다. 에릭센 압출 후, 테이프 박리 시험을 실시하여, 도막의 잔존 상황의 판정에 의해 피니시 코팅 도장성 (밀착성) 을 평가하였다. 판정 기준은 이하대로이다.

- [0354] 판정 기준 :
- [0355] ◎ : 박리 면적 5 % 미만 및 박리 없음
- [0356] ○ : 박리 면적 10 % 미만 5 % 이상
- [0357] △ : 박리 면적 20 % 미만 이상 10 % 이상
- [0358] × : 박리 면적 20 % 이상
- [0359] (6-3) 도통성의 평가
- [0360] 상기의 시험편에 대해, 미즈비시 화학 애널리테크 (주) 제조 로레스타 GP, ESP 단자를 사용하여 표면 저항치를 측정하였다. 표면 저항치는, 단자에 가해지는 하중을 50 g 피치로 증가시켜 측정하고, 표면 저항치를 10^{-4} Ω 이하로 할 수 있는 최소 하중의 판정에 의해, 도통성을 평가하였다.
- [0361] ◎ : 10 점 측정의 평균 하중이 350 g 미만
- [0362] ○ : 10 점 측정의 평균 하중이 350 g 이상, 600 g 미만
- [0363] ○- : 10 점 측정의 평균 하중이 600 g 이상, 800 g 미만
- [0364] △ : 10 점 측정의 평균 하중이 800 g 이상, 950 g 미만
- [0365] × : 10 점 측정의 평균 하중이 950 g 이상
- [0366] (6-4) 보관 안정성 (저장 안정성) 의 평가
- [0367] 표 1 ? 표 5 에 나타난 성분 조성을 갖는 표면 처리액 (A) 에 대해, 40 $^{\circ}\text{C}$ 의 항온조에 30 일간 보관하고, 표면 처리액의 외관을 육안에 의해 평가하였다.
- [0368] ◎ : 변화 없음
- [0369] ○ : 극미량의 침전을 볼 수 있다.
- [0370] △ : 미량의 침전을 볼 수 있다. 또는, 점도가 약간 높아졌다.
- [0371] × : 대량의 침전을 볼 수 있다. 또는, 겔화되었다.
- [0372] (6-5) 윤활성의 평가
- [0373] 상기 2 층의 피막을 형성한 각 공시판으로부터 직경 100 mm 의 원판상의 시험편을 잘라내고, 펀치 직경 : 50 mm, 다이스 직경 51.91 mm, 주름 역지력 : 1 톤의 조건에서, 꺾상으로 성형하였다. 성형품의 드로잉 가공을 받은 면 (꺾의 측면 외측) 의 외관을 육안에 의해 조사하여 스크래치 정도 및 흑화 정도를 평가하였다. 평가 기준은 다음과 같다.
- [0374] ◎ : 외관이 균일 (전체면에 걸쳐 거의 변화없거나, 또는 아주 약간 흑화가 발생)
- [0375] ○ : 스크래치 및 흑화가 발생하여, 외관이 분명하게 불균일
- [0376] △ : 코너부를 중심으로 스크래치 및 흑화가 심하게 발생
- [0377] × : 성형되지 못하고 깨졌다
- [0378] 실시예 및 비교예에 기재된 표면 처리액을 사용하여 얻어진 아연계 도금 강판에 관하여, 상기의 (6-1) ? (6-5) 의 평가를 실시한 결과를, 표 16 ? 표 20 에 나타낸다.

표 16

시험 수준	내식성	밀착성	도통성	보관 안정성	유효성
실시예 1	○	◎	◎	◎	○
실시예 2	◎	◎	◎	◎	○
실시예 3	◎	◎	◎	◎	○
실시예 4	◎	◎	◎	◎	○
실시예 5	◎	◎	◎	◎	○
실시예 6	◎	◎	◎	◎	○
실시예 7	◎	◎	◎	◎	○
실시예 8	◎	◎	○	◎	○
실시예 9	○	◎	◎	◎	○
실시예 10	◎	◎	◎	◎	○
실시예 11	◎	◎	◎	◎	○
실시예 12	◎	◎	◎	◎	○
실시예 13	◎	◎	◎	◎	○
실시예 14	◎	◎	◎	◎	○
실시예 15	◎	◎	◎	◎	○
실시예 16	○	◎	◎	◎	○
실시예 17	○	◎	◎	◎	○
실시예 18	◎	◎	◎	◎	○
실시예 19	◎	◎	◎	◎	○
실시예 20	◎	◎	◎	◎	○
실시예 21	◎	◎	◎	◎	○
실시예 22	◎	◎	◎	◎	○
실시예 23	◎	◎	◎	◎	○
실시예 24	◎	◎	◎	◎	○
실시예 25	◎	◎	◎	◎	○
실시예 26	○	○	◎	◎	○
실시예 27	◎	◎	◎	◎	○
실시예 28	◎	◎	◎	◎	○
실시예 29	○	◎	○	◎	○
실시예 30	◎	◎	◎	◎	○
실시예 31	◎	○	◎	◎	○
실시예 32	○	◎	◎	◎	○
실시예 33	◎	◎	◎	◎	○
실시예 34	◎	◎	◎	◎	○
실시예 35	◎	◎	◎	◎	○
실시예 36	◎	◎	◎	◎	○
실시예 37	◎	◎	◎	◎	○
실시예 38	◎	◎	◎	◎	○
실시예 39	◎	◎	◎	◎	○
실시예 40	◎	◎	◎	◎	○

[0379]

표 17

시험 수준	내식성	밀착성	도통성	보관 안정성	유활성
실시예 41	◎	◎	◎	◎	○
실시예 42	○	◎	◎	◎	○
실시예 43	○	◎	◎	◎	○
실시예 44	◎	◎	◎	◎	○
실시예 45	◎	◎	◎	◎	○
실시예 46	◎	◎	◎	◎	○
실시예 47	◎	◎	◎	◎	○
실시예 48	○	◎	◎	◎	○
실시예 49	◎	◎	◎	◎	○
실시예 50	○	◎	◎	◎	○
실시예 51	◎	◎	◎	◎	○
실시예 52	◎	◎	◎	◎	○
실시예 53	◎	◎	◎	◎	○
실시예 54	◎	◎	◎	◎	○
실시예 55	◎	◎	◎	◎	○
실시예 56	◎	◎	◎	◎	○
실시예 57	◎	◎	◎	◎	○
실시예 58	◎	◎	◎	◎	○
실시예 59	◎	◎	○	◎	◎
실시예 60	◎	◎	○-	◎	◎
실시예 61	○	◎	◎	◎	○
실시예 62	◎	◎	◎	◎	○
실시예 63	◎	◎	◎	◎	○
실시예 64	◎	◎	◎	◎	○
실시예 65	○	◎	◎	◎	○
실시예 66	◎	◎	◎	◎	○
실시예 67	◎	◎	◎	◎	○
실시예 68	◎	◎	○	◎	○
실시예 69	◎	◎	◎	◎	○
실시예 70	◎	◎	◎	◎	○
실시예 71	◎	◎	◎	◎	○
실시예 72	○	◎	◎	◎	○
실시예 73	○	◎	◎	◎	○
실시예 74	△	◎	◎	◎	○
실시예 75	◎	◎	◎	◎	○
실시예 76	○	◎	◎	◎	○
실시예 77	◎	◎	◎	◎	○
실시예 78	◎	◎	◎	◎	○
실시예 79	○	◎	◎	◎	○
실시예 80	○-	◎	○-	◎	○

[0380]

표 18

시험 수준	내식성	밀착성	도통성	보관 안정성	융활성
실시에 81	◎	◎	◎	◎	○
실시에 82	◎	◎	◎	◎	○
실시에 83	◎	◎	◎	◎	○
실시에 84	○	◎	◎	◎	○
실시에 85	○	◎	◎	◎	○
실시에 86	◎	◎	◎	◎	○
실시에 87	○	◎	◎	◎	○
실시에 88	○	◎	△	◎	◎
실시에 89	◎	◎	◎	◎	○
실시에 90	◎	◎	◎	◎	○
실시에 91	◎	◎	◎	◎	○
실시에 92	◎	◎	◎	◎	○
실시에 93	○	◎	◎	◎	○
실시에 94	○	◎	◎	◎	○
실시에 95	◎	◎	◎	◎	○
실시에 96	◎	◎	○	◎	◎
실시에 97	◎	◎	○-	◎	◎
실시에 98	◎	◎	◎	◎	○
실시에 99	◎	◎	◎	◎	◎
실시에 100	○	◎	○	◎	◎
실시에 101	○	◎	○	○	◎
실시에 102	○	◎	○-	○	◎
비교예 103	x	△	○	○	○
비교예 104	○	△	x	○	○
비교예 105	x	△	x	◎	○
비교예 106	△	x	○	△	○
비교예 107	x	△	○	△	○
비교예 108	x	△	○	△	○
비교예 109	x	△	○	◎	○
비교예 110	-	-	-	x	-
비교예 111	x	△	○	◎	○
비교예 112	○	△	x	△	○
비교예 113	x	x	x	◎	○
비교예 114	x	x	x	◎	○
비교예 115	x	△	△	△	○
비교예 116	x	△	△	◎	○
비교예 117	x	x	○-	△	○
비교예 118	-	-	-	x	-
비교예 119	x	△	△	◎	○
비교예 120	x	△	△	○	○

[0381]

표 19

시험 수준	내식성	밀착성	도통성	보관 안정성	윤활성
실시예 121	○-	○	◎	◎	○
실시예 122	○-	○	◎	◎	○
실시예 123	○	◎	◎	◎	○
실시예 124	◎	◎	◎	◎	○
실시예 125	○	◎	◎	◎	○
실시예 126	○	◎	◎	◎	○
실시예 127	○	◎	◎	◎	○
실시예 128	○	◎	◎	◎	○
실시예 129	○	◎	◎	◎	○
실시예 130	○	◎	◎	◎	◎
실시예 131	○	◎	◎	◎	◎
실시예 132	○	◎	◎	◎	◎
실시예 133	○	◎	◎	◎	○
실시예 134	○	◎	◎	◎	◎
실시예 135	○-	◎	◎	◎	○
실시예 136	○	◎	◎	◎	○
실시예 137	○	◎	◎	◎	○
실시예 138	○	◎	◎	◎	○
실시예 139	◎	◎	○	◎	◎
실시예 140	◎	◎	○-	◎	◎
실시예 141	○	◎	◎	◎	○
실시예 142	◎	◎	◎	◎	◎
실시예 143	◎	◎	◎	◎	○
실시예 144	◎	◎	○	◎	◎
실시예 145	◎	◎	○	◎	◎
실시예 146	◎	◎	◎	◎	○
실시예 147	◎	◎	○-	◎	◎
실시예 148	△	◎	◎	◎	△
실시예 149	○-	◎	◎	◎	○
실시예 150	○	◎	◎	◎	○
실시예 151	○	◎	◎	◎	○
실시예 152	○	◎	◎	◎	○
실시예 153	○-	◎	◎	◎	○
실시예 154	○	◎	◎	◎	○
실시예 155	◎	◎	○	◎	◎
실시예 156	○	◎	◎	◎	○
실시예 157	◎	◎	○	◎	◎
실시예 158	◎	◎	◎	◎	○
실시예 159	◎	○	○	◎	◎
비교예 160	△	◎	◎	◎	×

[0382]

표 20

시험 수준	내식성	밀착성	도통성	보관 안정성	윤활성
비교예 161	x	△	◎	◎	○
비교예 162	x	△	◎	◎	○
비교예 163	◎	○	x	◎	◎
비교예 164	◎	○	x	◎	◎
실시예 165	◎	◎	◎	◎	○
실시예 166	◎	◎	◎	◎	○
실시예 167	◎	◎	◎	◎	○
실시예 168	○	◎	◎	◎	○
실시예 169	◎	◎	◎	◎	○
실시예 170	◎	◎	◎	◎	○
실시예 171	◎	◎	◎	◎	○
실시예 172	◎	◎	◎	◎	○
실시예 173	◎	◎	◎	◎	○
실시예 174	◎	◎	◎	◎	○
실시예 175	◎	◎	◎	◎	○
실시예 176	◎	◎	○	◎	○
실시예 177	◎	◎	◎	◎	○
실시예 178	◎	◎	◎	◎	○
실시예 179	◎	◎	○	◎	○
실시예 180	◎	◎	◎	◎	○
실시예 181	◎	◎	◎	◎	○
실시예 182	○	◎	◎	◎	○
실시예 183	○	◎	◎	◎	○
실시예 184	○	◎	◎	◎	○
실시예 185	◎	◎	◎	◎	○
실시예 186	◎	◎	○	◎	◎
실시예 187	◎	◎	○-	◎	◎
실시예 188	○	◎	◎	◎	○
실시예 189	◎	◎	◎	◎	◎
실시예 190	◎	◎	◎	◎	○
실시예 191	◎	◎	○	◎	◎
실시예 192	◎	◎	○	◎	◎
실시예 193	◎	◎	◎	◎	○
실시예 194	◎	◎	○-	◎	◎
실시예 195	○-	◎	◎	◎	△
실시예 196	○-	◎	◎	◎	○
실시예 197	○	◎	◎	◎	○
실시예 198	◎	◎	◎	◎	○
실시예 199	◎	◎	◎	◎	○
실시예 200	○	◎	◎	◎	○
실시예 201	○-	△	○-	◎	○
비교예 202	x	x	○	◎	○
비교예 203	x	x	△	◎	○

[0383]

[0384]

표 16 ? 표 20 에 나타내는 바와 같이, 본 발명에 따르는 아연계 도금 강판은 모두, 내식성, 및 밀착성이 우수할 뿐만 아니라, 낮은 접촉 압력에서 개스킷 등과 접촉할 때에도 우수한 도통성이 얻어졌다. 이에 반하여, 어느 요건이 본 발명의 적정 범위를 일탈한 비교예는, 내식성, 밀착성, 도통성 및 보관 안정성 중 어느 것이 불충분하였다.

[0385]

또한, 비교예 110, 및 비교예 118 에 있어서는, 표면 처리액이 불안정하여 피막을 형성할 수 없어, 각종 평가를 실시할 수 없었다.

[0386]

산업상 이용가능성

[0387]

피막 중에 6 가 크롬 등의 공해 규제 물질을 전혀 함유하는 일 없이, 내식성, 및 밀착성의 제성능을 갖고, 특히 내식성을 저하시키는 일 없이, 낮은 접촉 압력으로 개스킷 등과 강판이 접촉하는 엄격한 조건에서도 도통성이 우수한 아연계 도금 강판을 제공할 수 있다. 따라서, 본 발명의 아연계 도금 강판은, 자동차, 가전, OA 기기 등의 부품으로서 매우 유용하다.