

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. <sup>7</sup> C08L 63/00 C23C 22/26	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년12월14일 10-0536811 2005년12월08일
----------------------------------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------------

(21) 출원번호	10-2003-0095238	(65) 공개번호	10-2005-0063979
(22) 출원일자	2003년12월23일	(43) 공개일자	2005년06월29일

(73) 특허권자

주식회사 포스코  
경북 포항시 남구 괴동동 1번지

학교법인 포항공과대학교  
경북 포항시 남구 효자동 산31번지

(72) 발명자

조재동  
경상북도포항시남구괴동1

노상걸  
경상북도포항시남구괴동1

이재룡  
경상북도포항시남구괴동1

박찬언  
경상북도포항시남구효자동포항공과대학교

(74) 대리인                      김익환

심사관 : 박환돈

(54) 고분자-클레이 복합체를 함유한 프리실드 강판용수지조성물 및 이를 프리실드강판에 피복하는 방법

요약

본 발명은 2 $\mu$ m이상의 두꺼운 수지도막 두께에도 불구하고 향상된 내식성, 용접성 및 전착도장성을 갖는 프리실드 강판용 수지조성물 및 이를 프리실드 강판에 피복하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 의하면, 수평균분자량이 15,000~60,000인 에폭시수지 100중량부, 고분자-클레이 나노복합체 5~30 중량부, 멜라민 수지 5~20중량부, 왁스 1~5중량부, 및 장축이 0.5~4 $\mu$ m인 Al, Cu, Ni등으로 구성되는 균으로부터 선택된 1종이상의 금속분말 80~300중량부로 구성된 프리실드 강판용 수지조성물이 제공된다. 또한, 본 발명에 의하면, 크로메이트 처리, 크롬피리 피막처리, 또는 SiO<sub>x</sub> 층 증착처리 중의 어느 하나의 처리가 된 아연 또는 아연합금 도금강판을 제공하는 단계, 상기와 같이 처리된 강판에 상기 수지조성물을 건조피막두께가 1.5~8 $\mu$ m 되도록 도포하는 단계, 및 상기 수지조성물이 도포된 강판을 200~250 °C 로 소부하고 냉각하는 단계로 구성된, 프리실드 강판에 수지조성물을 피복하는 방법이 제공된다.

본 발명에 의한 수지피막은 아연도금 혹은 아연합금도금 강판에 피복 시 우수한 내식성, 내화학적, 용접성, 전착도장성 및 가공성을 나타낸다.

**대표도**

도 2

**색인어**

내식성, 수지조성물, 고분자-클레이 나노복합체, 프리실드 강판

**명세서**

**도면의 간단한 설명**

도 1 은 박리형태의 고분자-클레이 나노복합체의 구조를 나타낸 도면,

도 2 는 본 발명의 수지조성물이 피복된 프리실드강판의 측단면도이다.

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 프리실드 강판용 수지조성물 및 이를 프리실드강판에 피복하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 통상 2 $\mu$ m 이상의 두꺼운 수지도막 두께에도 불구하고 향상된 내식성과 함께 용접성 및 전착도장성을 갖는 프리실드 강판용 수지조성물 및 이를 프리실드 강판에 피복하는 방법에 관한 것이다

철강사에서 제조된 강판은 자동차사에서 차체를 조립한 후 인산염처리와 도장을 거치게 된다. 이때 조립된 차체 중 강판이 겹치는 부위가 여러 곳 발생하게 되는데, 대표적으로는 자동차 문짝의 헴(Hem)부위 등을 예로 들 수 있다. 이와 같이 차체 중 강판이 겹쳐있는 부위에는 인산염처리 용액이나 도료가 침투하기가 어렵기 때문에 내식성이 취약하게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위해 자동차사에서는 강판이 겹치는 부위에 실링(Sealing)처리를 하여 부식인자가 그 부위에 접근하는 것을 차단하는 방법이 사용된다. 그러나 이는 생산성 하락 및 원가상승을 유발하기 때문에, 실링공정을 생략할 수 있는 표면 처리 강판이 요구된다.

이에 따라, 유럽의 철강사들은 강판에 아연도금을 한 후 크로메이트 처리를 하고 그 위에 약 4~10  $\mu$ m 두께의 유기피막을 도포한 강판을 생산하고 있으며, 이는 인산염 피막이나 도장처리가 되지 않는 부위도 내식성이 확보되어, 자동차에서의 차체 제조과정 중 실링공정이 생략가능하다. 이를 프리실드(Pre-sealed)강판이라 부른다. 그러나, 상기 프리실드 강판에는 내식성을 확보하기 위하여 두꺼운 수지피막이 형성되기 때문에 후속공정에서 필요한 전기 저항 용접 (스폿 용접)성이 저하된다. 이를 해결하기 위하여 수지피막 내에 전기전도성이 우수한 금속분말이 혼합사용 되고 있지만, 여전히 두꺼운 수지피막으로 인하여 전착 도장성이 불량해지는 문제를 갖고 있다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

본 발명의 목적은 고분자-클레이 나노 복합체를 함유함으로써 내식성, 내화학적이 향상되고 밀착성, 용접성 및 전착도장성이 확보되도록 하는 프리실드강판용 수지조성물 및 이를 프리실드 강판에 피복하는 방법을 제공하는 것이다.

**발명의 구성 및 작용**

본 발명에 의하면, 수평균분자량이 15,000~60,000인 에폭시수지(주제수지) 100중량부, 상기 에폭시 수지(주제수지) 100 중량부에 대하여 고분자-클레이 나노복합체 5~30 중량부, 멜라민 수지 5~20중량부, 왁스 1~5중량부, 및 장축이 0.5~4

$\mu\text{m}$ 인 Al, Cu, Ni, Zn,  $\text{Fe}_2\text{P}$ , Fe, Mn, Co, Ti 과 Sn으로 구성되는 균으로부터 선택된 1종이상의 금속분말 80~300중량부로 구성된 프리실드 강판용 수지조성물이 제공된다. 이때, 고분자-클레이 나노복합체는 탄소수 14~20인 아민계 클레이, 말단이 수산(OH-),벤질(Benzyl-),또는 메틸(Methyl-)기로 치환된 텔로 암모늄 클레이(tallow ammonium clay), 및 말단이 아민기로 치환된 폴리옥시메틸렌(Polyoxymethylene)클레이로 구성된 균으로부터 선택된 1종 이상의 클레이를 예폭시 또는 폐녹시 수지 내에 5~30중량부로 섞어서 박리형(exfoliation)으로 만든 것이다. 또한, 상기 수지 조성물에 실리카 흡이 5~20중량부 첨가되는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명에 의하면, 30~200mg/m<sup>2</sup>의 크롬이 부착되도록 크로메이트 처리, 건조피막두께 0.5~1.0 $\mu\text{m}$ 가 되도록 크롬 프리 피막처리, 또는 피막두께가 50~500 nm가 되도록 물리 또는 화학증착된 SiOx 층 처리 중의 어느 하나의 처리가 된 아연 또는 아연합금 도금강판을 제공하는 단계, 이 강판에 상기의 수지조성물을 건조피막두께가 1.5~8 $\mu\text{m}$  되도록 도포하는 단계, 및 상기 수지조성물이 도포된 강판을 200~250℃ 로 소부하고 냉각하는 단계로 구성된, 프리실드 강판에 수지조성물을 피복하는 방법이 제공된다.

이하에서는 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

프리실드강판의 물성은 주로 전처리층과 수지층에 의해 큰영향을 받으며 특히 강판 상층부에 있는 수지는 부식인자에 대한 1차적인 차폐효과와 하층 전처리층의 급격한 용출이나 소실을 방지하는 차폐효과로 인하여 프리실드강판의 내식성을 확보하는 역할을 한다. 상기 프리실드강판의 내식성이 확보되지 않으면, 자동차 차체에 사용시 차체 부식과 함께 강판의 부식구멍이 발생하여 차량이 손상될 수 있다.

프리실드강판의 상층부를 구성하는 수지피막은 하층의 전처리층 보호기능뿐만 아니라, 동시에 내알카리성과 내용제성이 우수한 견고한 피막으로 형성되어야 한다. 만약 수지피막이 견고하지 못하면 자동차 차체에 사용시, 자동차 차체공정중의 탈지 및 인산염처리 공정에서 알카리성인 탈지용액과 산성인 인산염용액에서 수지피막이 견디지 못하여 박리 또는 손상됨으로 인해 프리실드강판에서 의도하는 내식성과 같은 물성이 달성되지 않는다.

또한, 프리실드강판이 사용되는 자동차차체 중 전착도장이 되지 않는 험부위 등에서는 내식성이 발휘되어야 하나, 타 부위에서는 자동차용 도금강판이나 냉연강판과 같이 전착도장이 손조롭게 이루어질 수 있어야 한다.

자동차 차체는 탈지 및 인산염처리 조(bath)를 거친 다음 전착도료조에 들어가게 되며, 전착도료조에서는 양극의 성질을 갖는 도료입자가 음극을 갖는 자동차 차체에 부착된다. 초기에 전착도료가 강판에 부착될 때는 강판표면에서의 수소가스의 발생에 의해 PH가 중성에서 알카리성으로 급격히 변화하면서 전착도료가 강판에 부착된다. 이러한 과정에 의해 형성되는 전착도막은 두께가 늘어나면서 증가하는 전기저항 때문에 더 이상 전착도료 입자가 부착되지 않고 전착도장이 종료된다. 그러나 프리실드 수지가 전착도장에 유리한 친수성 구조를 가지고 있지 못하면 전착도장 시 물이나 이온의 교환이 활발하게 일어나지 못하게 되어 국부적인 전류 집중 현상에 의한 특정 부위의 과도한 수소가스 발생이 나타나게 된다. 이에 의해 형성된 전착도막은 수소 기포 자국이 도막 표면에 형성되어 도장면이 거칠어질 뿐 아니라, 이후 공정인 중도 및 상도 도장시에도 불균일한 형상이 그대로 발현되어 도장불량을 유발하게 된다. 이같이 수지피막이 상기 전착도장에 유리한 구조를 가지기 위해서는 수지피막을 구성하고 있는 수지의 구조가 친수성기를 가지는 구조, 즉, 수산기(-OH), 아미드기(-NH3)를 다량 함유하고 있는 것이 좋다. 따라서, 본 발명에서는 전착도장에 유리한 예폭시 또는 예폭시-폐녹시 혼합수지가 주제수지로 사용될 수 있다.

상기 예폭시 수지로는 평균 분자량이 15,000~50,000인 예폭시 수지, 특히 디그리시딜에테르 타입의 예폭시 수지가 사용된다. 예폭시수지는 평균분자량이 15,000미만이면, 경화제인 멜라민수지와 반응하기 보다는 아민이나 아미드와 반응하며 금속입자를 부유시키기 어렵고 수지의 침강이 발생하게 된다. 평균분자량이 50,000 이상인 경우 역시, 아민이나 아미드와 반응을 하나, 조성물의 점도가 상승하여 균일한 피복이 어렵고 생산설비의 청소비용이 증가할 뿐만 아니라 제조원가가 상승한다. 따라서 경제적으로 필요한 물성을 확보하기 위해 예폭시 수지의 평균 분자량은 상기 범위로 제한한다.

고분자-클레이 나노복합체는 탄소수 14~20인 아민계 클레이, 말단이 수산(OH-), 벤질(Benzyl-),또는 메틸(Methyl-)기로 치환된 텔로 암모늄 클레이(tallow ammonium clay), 및 말단이 아민기로 치환된 폴리옥시메틸렌(Polyoxymethylene) 클레이 중에서 선택된 1종 이상의 클레이를 사용하되, 예폭시 수지내에 5~30중량부로 섞어서 내부형태가 박리형(exfoliation)으로 되도록 분말을 만든다. 이 분말을 예폭시수지(주제수지)에 대하여 5~30 중량부로 투입한다. 클레이가 박리형으로 되지 않으면 부식인자에 대한 방어역할이 감소되며, 5 중량부 미만으로 사용하면 부식성 향상에 큰 효과가 없고, 30중량부 이상 사용하면 전체 수지의 경도가 상승하여 도막 부풀음 현상을 유발하고 피막이 불균일해지며, 불완전하게 피복된 반점이 발생하며, 수지피막이 탄성을 잃어 탈리되기 때문에 바람직하지 않다.

상기 에폭시 수지에 경화제로는 멜라민수지가 사용된다. 멜라민 수지는 에폭시수지(주제수지)에 대하여 5 ~ 20중량부로 투입된다. 경화제 함량이 5중량부 미만이면, 도막의 경화반응이 충분치 않아 원하는 물성을 확보할 수가 없게 된다. 20중량부를 초과하면, 추가 첨가에 의한 경화반응 증대 효과가 없을 뿐만 아니라 다량 투입된 경화제는 오히려 용액안정성과 수지피막의 물성을 저하시킬 우려가 있다.

강판의 윤활성 향상을 위하여 왁스가 사용된다. 왁스로는 폴리아미드계, 폴리올레핀계, 카누버계, 테프론계 및 실리콘계 왁스등 다양한 종류의 왁스가 사용될 수 있으나, 소량 투입하여도 효과가 뛰어난 테프론계 왁스 또는 금속분말의 용액 내 균일 분산을 위해 폴리아미드계 왁스를 사용하는 것이 바람직하다. 상기에서 선택된 왁스는 단독으로 혹은 혼합으로 첨가될 수 있다. 왁스는 에폭시수지에 대하여 1~5중량부로 첨가된다. 테프론계 왁스는 함량이 1중량부 미만이면 윤활성능이 부족하고, 5중량부를 초과하면 상부에 도포되는 전착도막과의 밀착성을 저해하기 때문에 바람직하지 않다. 폴리아미드계 왁스는 에폭시수지에 대하여 1~5중량부로 첨가된다. 함량이 1중량부 미만이면, 윤활성능이 부족하고 금속분말의 침강방지가 힘들고, 5중량부를 초과하면 상온에서 에폭시수지와 반응을 통해 경화되어 저장안정성을 저해하므로 바람직하지 않다.

본 발명의 수지에는 용접성 향상을 위하여 금속분말이 투입된다. 금속분말의 형태는 수지용액내에 분산되어 있을 경우, 수지용액내에 침강방지를 위해 그리고 부식인자 침투 방어효과를 위해 구형보다는 판상이나 침상인 것이 좋으며, 입자크기도 건조되는 수지피막의 두께보다 금속분말의 크기가 적은 것으로서 판상구조에서 장축이 0.5~4 $\mu$ m인 것이 좋다. 동일한 수지 점도하에서는 수지의 부력을 받기 때문에 구상은 그만큼 침상이나 판상에 비해 부력이 훨씬 덜 작용하므로 침상이나 판상이 좋으며, 금속입자의 장축의 크기가 0.5 $\mu$ m 미만이면, 수지피막내에서 금속분말끼리 연결되는 환상구조를 형성하기 어려워 용접시 전류의 흐름이 용이하게 되지 않고, 입자크기가 4 $\mu$ m를 초과하면, 수지도막위로 입자가 돌출하여 표면외관이 손상될 뿐만 아니라, 가공시 금형의 손상 등 여러가지 품질문제를 발생시키기 때문에 바람직하지 않다.

금속분말로는 Al, Cu, Ni, Zn, Fe<sub>2</sub>P, Fe, Mn, Co, Ti 및 Sn으로 구성되는 균으로부터 선택된 금속분말이 단독으로 혹은 혼합으로 첨가된다. 금속분말로는 무른 금속 보다는 단단한 금속이 좋다. 단단한 금속이 용접성에 유리한 이유는 용접시 가압력이 가해지면 무른 금속의 경우는 원형 그대로 유지하지 못하고 같은 금속끼리 혹은 수지와 뭉쳐져서 전류를 분산시키는 성질이 있는데 반하여 단단한 금속들은 압력이 가해져도 금속분말 그대로의 형태를 유지하여 전류를 통전시키는 효율이 크기 때문이다.

금속분말의 함량은 에폭시 수지(주제수지) 100 중량부에 대하여 80~300중량부이다. 금속분말의 함량이 80중량부 미만이면 금속분말의 함량이 너무 적어 용접이 되지 않으며, 300중량부를 초과하면, 수지피막내에 금속량이 너무 많아 피막이 조급한 가공을 받게 되면 금속분말의 입자들이 파우더(Powder)형태로 박리되어 나오기 때문이다.

또한, 내식성 및 소지 강판과의 밀착성을 향상시키기 위해 실리카 흙이 에폭시수지에 대하여 5 ~ 20중량부로 첨가될 수 있다. 20중량부를 초과하는 경우 실리카 투입에 의한 내식성 및 밀착성 향상의 효과가 거의 없는 것으로 밝혀졌다.

이하에서는 상기 수지조성물을 프리실드용 강판에 피복하는 방법에 대하여 상세히 설명한다.

도금강판위에 반응형 또는 도포형 크로메이트 처리를 하거나, 크롬프리 피막 처리를 하거나, 물리 또는 화학적 증착을 이용한 SiO<sub>x</sub> 층을 전처리한 도금강판 위에 본 발명의 수지조성물을 도포함으로써 내식성, 전착도장성 및 용접성이 우수한 클레이-고분자 나노복합체를 함유한 프리실드용 수지피복강판이 제조된다.

도금강판으로는 아연도금강판 혹은 아연합금도금강판이 사용될 수 있다. 소지 강판에 아연 혹은 아연에 철이나 니켈, 코발트 등과 같이 다른 금속이 혼합된 아연합금을 도금하는 방법으로는 전기도금, 용융도금 및 진공증착 등 다양한 방법이 사용가능하다.

상기 도금강판에 내식성 향상을 목적으로 크로메이트 용액 또는 크롬프리 피막으로 하지처리하거나, 물리 또는 화학적 증착을 이용한 SiO<sub>x</sub> 층을 전처리한다. 크로메이트 처리로는 반응형 또는 도포형 크로메이트 처리가 이용될 수 있으며, 내식성 향상 측면에서는 도포형 크로메이트가 바람직하다. 도포형 크로메이트처리 용액은 통상 물에 용해된 무수크롬산, 인산, 실리카 및 실란으로 구성되나, 크로메이트 용액의 안정성 때문에 크롬용액과 실란의 2액형으로 사용하는 것이 바람직하다. 상기 크로메이트 처리시 강판상의 크롬부착량은 30 ~ 200mg/m<sup>2</sup> 수준인 것이 바람직하다. 30 mg/m<sup>2</sup> 미만인 경우에는 내식성이 충분하지 못하며, 200mg/m<sup>2</sup> 를 초과하는 경우에는 도막밀착성 및 가공성이 열화되기 때문이다. 크롬프리 피막은 환경유해물질인 크롬을 함유하지 않는 유-무기계화합물로서 소부된 건조도막의 두께가 0.5~1.0 $\mu$ m이 되도록 도포한

후 80~120℃의 강판온도로 소부한 후 공냉한다. 건조도막의 두께가 0.5 μm미만일 경우에는 내식성등의 물성이 저하하며, 1.0μm을 초과하는 경우에는 내식성 향상 없이 생산비가 상승하기 때문이다. SiOx 층의 경우는 50-500nm 두께가 바람직 한데, 이 범위내가 내식성과 경제성면에서 가장 효율적이기 때문이다.

상기 크로메이트, 크롬프리, 또는 SiOx 층이 전처리된 도금강판에 본 발명에 의한 수지조성물이 소부(curing)된 건조도막 두께가 1.5 ~ 8.0μm (수지양 2.0 ~ 10.0g/m<sup>2</sup>)이 되도록 도포된다. 건조도막두께가 1.5 μm미만일 경우에는 내식성등의 물성이 저하하며, 8.0μm을 초과하는 경우에는 수지두께가 높아 용접에 문제가 있기 때문이다.

수지조성물을 도포한 후, 200~250℃의 강판온도로 소부한다. 소부온도가 200℃미만이면 수지의 경화반응이 충분치 못하여 도막의 물성이 저하되며, 250℃을 초과하면, 소지강판의 재질상의 변화와 함께 경화반응이 더 이상 진행하지 않고 열량만 소비하기 때문에 바람직하지 않다. 소부 후, 수냉 혹은 공냉등 통상의 방법으로 냉각함으로써 프리실드강판에 상기 수지조성물이 완전하게 피복된다.

이하에서는 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다.

실시예 1

본 실시예에서는 에폭시수지의 함량과 경화제의 함량 변화 및 고분자-클레이 나노복합체의 함량에 따른 수지용액의 용액안정성, 수지코팅물의 물성을 평가하였다.

주제수지로서 에폭시 수지, 경화제로서 아미드 수지와 멜라민 수지를 사용하였고 탄소수 18인 아민계 고분자-클레이 나노복합체를 하기 표 1에 나타난 함량으로 배합하고, 주제수지에 대해 실리카 흙 10 중량부, 테프론 왁스 5중량부, Fe<sub>2</sub>P 및 아연분말 200중량부를 배합하여 발명에 1 내지 5 및 비교예 1-16의 수지 조성물을 제조하였다.

그 후, 상기 수지 조성물에 대한 용액안정성, 내화학적, 전착도장성, 내식성을 평가하였다. 용액안정성은 실제 사용할 수 있는 충분한 시간을 고려하여 상온에서 30일동안 경과한 후 수지조성물에서의 겔형성 유무에 따라 평가하였다.

겔이 형성되지 않는 경우를 ○, 겔이 형성는 경우를 △, 부분적으로 형성되는 경우를 □로 나타내었다.

내화학적과 전착도장성은 발명에 및 비교예의 수지조성물을 강판에 피복하여 시편을 제조하고 시편에 형성된 수지코팅에 대하여 평가하였다. 두께가 0.7mm인 강판에 30g/m<sup>2</sup>의 도금부착량으로 아연합금도금되고 50mg/m<sup>2</sup>의 Cr부착량으로 크로메이트 처리된 아연합금 전기도금강판(소지강판)에 상기 수지조성물을 각각 4.0 μm의 건조피막두께가 되도록 바코터(Bar coater)를 이용하여 도포한 후 240℃의 강판온도에서 소부한 다음 수냉하여 수지피복강판 시편을 제조하였다.

내화학적과 전착도장성을 평가하기 위한 처리조건은 자동차 차체 처리공정을 모사하여 예비탈지(약품명: Pyroclean 442, 농도: 5중량%, 처리시간: 150초, 온도: 50℃, Spray) → 본탈지(약품명: 크린가드 Pyroclean 442, 농도: 5중량%, 처리시간: 150초, 온도: 50℃, 침지(Dipping)) → 수세(순수, 처리시간: 150초, 온도: 상온, 분무) → 인산염처리(약품명: Bonderite 699D, 온도: 45℃, 전산도: 20.5, 유리산도: 1.05, 축진도: 2.5) → 전착도장(약품명: ED-1800Gray, 고형분: 20%, 온도: 28℃, 처리시간: 180초, 전압: 50V) → 소부(165℃ × 20분)로 실시하였다.

자동차의 도장공정은 상기 공정으로 이루어지기 때문에 내화학적 평가는 전착도장 중간의 탈지(예비탈지 + 본탈지, 알칼리용액으로써 PH가 13이상임)까지 행한 후, 수지코팅(도막)의 변색 및 박리 정도를 5단계로 나누어 평가하였다. 평가기준은 다음과 같다.

- : 수지도막의 박리가 없고 색차 (처리전의 색차대비) E 1 이하
- : 수지도막의 박리가 없고 색차 (처리전의 색차대비) E 2 ~ 3
- : 수지도막의 박리가 없고 색차 (처리전의 색차대비) E 5 이상
- △: 수지도막이 부분박리 (박리부분이 수지 전도포면의 30%이하)
- ×: 수지도막이 완전박리 (박리부분이 수지 전도포면의 50%이상)

전착도장성은 상기 처리조건의 마지막 공정까지 행한 후, 전착도막의 면상태에 따라 3가지로 평가하였는데 전착도장면이 육안으로 보아 거칠은 정도가 심하면 "×" 이고, 전착도장면이 육안으로 보아 매끄럽게 보이고 잡티가 없으면 "◎"이며 그 중간 정도를 "□"로 평가하였다.

내식성은 염수분무시험기 (SST : Saltwater Spray Tester)를 이용하여 35℃에서 실시한 후 경과시간에 따른 백청 및 적청 발생 시간을 측정하여 부식상태를 조사하였으며, 평가기준은 다음과 같다.

◎ : 500 시간 이상에서 적청발생

○ : 300~500 시간에서 적청발생

□ : 100~300 시간에서 적청발생, 100~300 시간에서 백청발생

△ : 100~300 시간에서 적청발생, 100시간 이내에 백청발생

× : 100시간 이내에서 백청발생

[표 1]

구 분	수 지					품 질 평 가				
	주 제 (에폭시수지)		경화제		나노 복합체	내화학성	용액 안정성	전착 도장성	내식성	
	분자량	합량	종류	합량	합량					
비교예 1	5000	100	아미드 수지	20	0	×	◎	◎	×	
비교예 2	10000					△	◎	◎	△	
비교예 3	15000					□	◎	◎	□	
비교예 4	30000					□	◎	◎	□	
비교예 5	30000				0	15	□	◎	◎	□
비교예 6	40000						□	◎	◎	□
비교예 7	70000						□	□	◎	□
비교예 8	80000						□	△	◎	□
비교예 9	5000	100	멜라민 수지	10	15	△	◎	◎	△	
비교예 10	10000					△	◎	◎	△	
비교예 11	15000					□	◎	◎	□	
비교예 12	30000					3	20	□	◎	◎
발명예 1				5	◎	◎		◎	◎	
발명예 2				10	◎	◎		◎	◎	
발명예 3				15	◎	◎		◎	◎	
발명예 4	20			◎	◎	◎	◎			
비교예 13	50000	20	0	◎	◎	◎	□			
비교예 14		25	◎	△	□	◎				
발명예 5		10	20	◎	◎	◎	◎			
비교예 15		70000	◎	□	◎	□				
비교예 16	80000	◎	△	◎	□					

표1에서 나노복합체를 사용하고 경화제로는 멜라민 수지를 5-20중량부를 사용한 본 발명의 경우 내화학성, 용액안정성, 전착도장성, 및 내식성면에서 가장 우수한 효과를 나타내는 것을 알 수 있다. 한편, 나노복합체를 사용하더라도 경화제로 아미드 수지를 사용하는 경우(비교예 5 참조)는 멜라민 수지를 사용하는 경우에 비해 내화학성, 내식성면에서 불량함을 알 수 있다.

실시예2

실시에 2에서는 사용한 고분자-클레이 나노복합체, 금속분말, 왁스의 함량변화(주제수지에 대한 변화량)에 따른 수지조성물의 물성을 평가하였다. 분자량 30,000인 에폭시 수지(주제수지)에 경화제로 멜라민 수지(메틸화 멜라민 포름알데히드; 미국 사이텍 제품), 금속분말(침상형, 입자크기 2~4  $\mu\text{m}$ , 구형, 입자크기 2~10 $\mu\text{m}$ ), 테프론 왁스를하기 표 2에 나타난 함량으로 각각 배합하여(부틸셀룰로솔브 용제 사용) 수지조성물을 제조하였다. 이 수지 조성물을 상기 실시예 1과 같은 방법으로 강판에 코팅한 후, 내식성, 가공성, 전착도장성 및 용접성에 대하여 평가하였다.

가공성은 평면 마찰계수로 평가하였으며 평면 마찰계수 평가 조건은 인출속도 1m/min, 가압력 0.5 kgf/mm<sup>2</sup>로 하였고 평가 기준은 다음과 같다.

◎ : 마찰계수가 0.15이하

□ : 마찰계수가 0.15~0.2

× : 마찰계수가 0.2이상

전착도장성은 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 평가하였다.

용접성을 평가하기 위해 AC 공압식 점 용접기를 사용하여 용접전류 8kA에서 가압력 250kgf, 통전시간 16 사이클의 조건으로 각 시편을 용접하였다. 용접전극으로는 Cu-Cr합금의 RWMA Class II를 사용하였다. 용접성은 연속 타점성으로 평가하였다. 평가용 시편은 길이 80mm, 너비 20mm로 절단된 시편 두장을 끝에서 20mm되는 지점까지 겹친 후, 겹친 부위의 가운데에 한 점 용접을 한 후 인장시험기를 이용해 용접부가 떨어지는 타점수를 조사하였다. 이 타점수를 연속 타점수로하여 평가하였으며, 평가기준은 다음과 같다.

◎ : 연속타점수 1000~1500

○ : 연속 타점 수 500~1000

□ : 연속 타점 수 300~500

△ : 연속 타점 수 100~300

× : 용접 불가

밀착성을 평가하기 위해 시편을 30mm X 50 mm 크기로 채취 후 비등수에 30분간 침지 후 건조시켜 Scotch Tape을 사용하여 박리정도를 측정하였다. Tape에 묻어나온 수지의 정도에 따라 평가하였으며, 평가 기준은 다음과 같다.

◎ : Tape면에 박리가 전혀 없음

□ : Tape면에 면적비 대비 5% 이내의 박리 발생

△ : Tape면에 면적비 대비 5% 이상의 박리 발생

× : Tape면에 전면 박리 발생

[표2]

구 분	수지	첨 가 제			품질 평가					
		금속분말		테프론 왁스	나노 복합 체	내식 성	가공성	전착 도장 성	용접 성	밀착성
		종류	함량							
비교예 13	에 폭 시 수 지  분 자 량 30000  (함량 100 중량 부)  +  멜 라 민 수 지  (함량 20중량 부)	Ni	200	0	20	○	×	○	○	○
발명예 6				1		○	○	○	○	○
발명예 7				3		○	○	○	○	○
발명예 8				5		○	○	○	○	○
비교예 17				6		○	○	□	○	○
비교예 18				0		△	○	○	○	□
비교예 19				9	○	○	○	○	□	
발명예 9				13	○	○	○	○	○	
발명예 10				20	○	○	○	○	○	
발명예 11				25	○	○	○	○	○	
발명예 12				30	○	○	○	○	○	
비교예 20				40	○	□	○	○	×	
비교예 21				50	○	○	○	×	○	
발명예 13				80	○	○	○	○	○	
발명예 14				120	○	○	○	○	○	
발명예 15				200	○	○	○	○	○	
발명예 16				250	○	○	○	○	○	
발명예 17				300	○	○	○	○	○	
비교예 22				350	○	□	○	○	△	
발명예 18				Fe2P	120	1.5	20	○	○	○
발명예 19	Al	○	○	○				○	○	
발명예 20	Cu	○	○	○				○	○	
발명예 21	Fe	○	○	○				○	○	
발명예 22	Co	○	○	○				○	○	
발명예 23	Ti	○	○	○				○	○	
발명예 24	Zn	○	○	○				○	○	
비교예 23	구형 Zn	□	○	○				○	○	
발명예 25	Sn	○	○	○				○	○	

표 2로부터 고분자-클레이 나노복합체 5-30중량부, 왁스 1-5중량부, 금속분말 80-300중량부를 포함할 때 측정된 여러 물성치가 가장 우수함을 알 수있으며, 이 범위를 벗어나면 물성치가 나빠지는 것을 알 수 있다.

**실시예 3**

본 실시예에서는 상기 실시예 2의 발명예 24의 조성에 의해 제조된 수지를 사용하여 수지코팅 형성시 소부온도 및 건조도막 두께 변화에 따른 물성에 대하여 평가하였다.

비교재 및 발명재를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 0.6 μm 두께로 크롬프리처리 또는 크로메이트 처리된 아연합금 도금강판에 하기 표 3에 나타난 소부온도 및 건조도막 두께로 수지코팅한 후, 전착도장성, 용접성, 내식성 및 밀착성을 평가하였다. 표에 사용된 기호는 앞에서 설명한 것과 동일한 의미를 갖는다.

[표 3]



구분	제조조건		품질평가			
	소부온도 (°C)	도막두께 (μm)	전착도장성	용접성	내식성	밀착성
비교재	160	4	◎	◎	△	×
“	180		◎	◎	△	△
발명재	210		◎	◎	◎	◎
“	250		◎	◎	◎	◎
비교재	260		□	◎	□	◎
“	240	1	◎	◎	△	◎
발명재		1.5	◎	◎	◎	◎
“		3	◎	◎	◎	◎
“		6	◎	◎	◎	◎
“		8	◎	◎	◎	◎
비교재		10	◎	△	◎	□

표3으로부터 소부온도가 200 °C 이하에서는 내식성 및 밀착성에 문제가 있으며, 250 °C를 초과하는 때는 전착도장성 및 내식성에 문제가 발생함을 알 수 있다. 또한, 도막 두께가 1.5μm 미만이거나 8μm를 넘는 경우는 용접성, 밀착성 등에서 문제가 발생하였다. 즉, 본 발명의 수지조성물은 프리실드 강판에 피복시 1.5-8μm 두께, 소부온도는 200~250 °C가 가장 바람직한 것을 알 수 있다.

**발명의 효과**

본 발명의 수지조성물 및 처리조건으로 아연도금강판 혹은 아연합금도금강판에 코팅된 수지피막은 우수한 내식성, 내화학성, 용접성, 전착도장성 및 가공성을 나타내며, 이 같은 피막은 자동차차체 중 후미진 곳이나, 햄 부위와 같이 인산염피막 혹은 전착도막을 형성하기 어려운 부위에 적용하기에 적합하다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**

수평균분자량이 15,000~60,000인 에폭시수지(주체수지) 100중량부, 상기 에폭시 수지(주체수지)100중량부에 대하여 고분자-클레이 나노복합체 5~30 중량부, 멜라민 수지 5~20중량부, 왁스 1~5중량부, 및 장축이 0.5~4 μm인 Al, Cu, Ni, Zn, Fe<sub>2</sub>P, Fe, Mn, Co, Ti 과 Sn으로 구성되는 균으로부터 선택된 1종이상의 금속분말 80~300중량부로 구성됨을 특징으로 하는 프리실드 강판용 수지조성물.

**청구항 2.**

제 1항에 있어서, 고분자-클레이 나노복합체는 탄소수 14~20인 아민계 클레이, 말단이 수산, 벤질, 또는 메틸기로 치환된 텔로 암모늄 클레이 및 말단이 아민기로 치환된 폴리옥시메틸렌 클레이로 구성된 균으로부터 선택된 1종 이상의 클레이를 에폭시 수지내에 5~30중량부로 섞어서 박리형으로 만든 것임을 특징으로 하는 프리실드 강판용 수지조성물

**청구항 3.**

제 1항에 있어서, 상기 수지조성물이 실리카 함 5~20중량부를 포함함을 특징으로 하는 프리실드 강판용 수지조성물.

청구항 4.

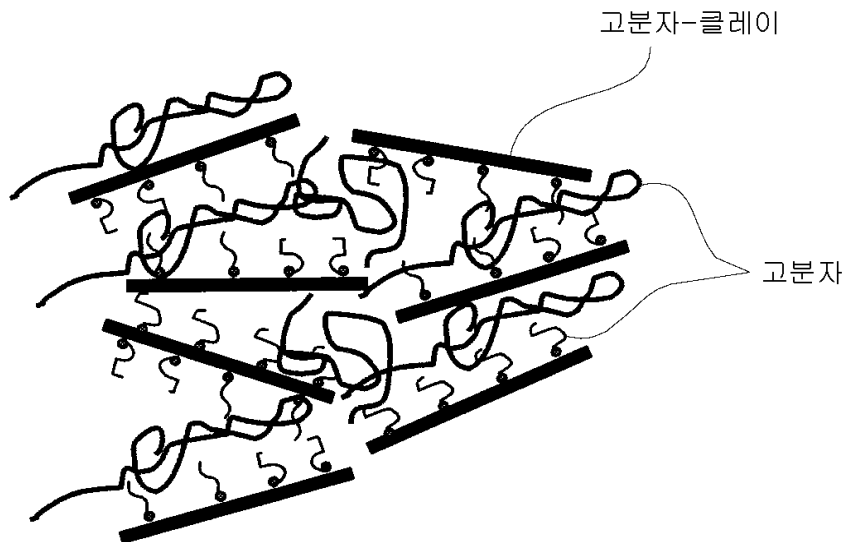
30~200mg/m<sup>2</sup>의 크롬이 부착되도록 크로메이트 처리, 건조피막두께가 0.5~1.0 $\mu$ m 되도록 크롬프리 피막처리, 또는 피막 두께가 50~500 nm가 되도록 물리 또는 화학증착된 SiO<sub>x</sub> 층 처리 중의 어느 하나의 처리가 된 아연 또는 아연합금 도금강판을 제공하는 단계;

상기와 같이 처리된 강판에 청구항 제1 내지 3항 중의 어느 하나의 수지조성물을 건조피막두께가 1.5~8  $\mu$ m 되도록 도포하는 단계;

상기 수지조성물이 도포된 강판을 200~250  $^{\circ}$ C로 소부하고 냉각하는 단계로 구성됨을 특징으로 하는 프리실드 강판에 수지조성물을 피복하는 방법.

도면

도면1



도면2

