



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년05월13일
 (11) 등록번호 10-0957941
 (24) 등록일자 2010년05월06일

(51) Int. Cl.

C09D 5/08 (2006.01) C23C 22/78 (2006.01)

C23C 22/80 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7004467

(22) 출원일자(국제출원일자) 2006년07월25일

심사청구일자 2008년02월25일

(85) 번역문제출일자 2008년02월25일

(65) 공개번호 10-2008-0033999

(43) 공개일자 2008년04월17일

(86) 국제출원번호 PCT/KR2006/002930

(87) 국제공개번호 WO 2007/013761

국제공개일자 2007년02월01일

(30) 우선권주장

1020050067392 2005년07월25일 대한민국(KR)

1020050067393 2005년07월25일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020040059131 A

KR1020050063979 A

KR100256326 B1

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 최영희

(54) 내식성 및 용접성이 우수한 프리실드 강판 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 내식성 및 용접성이 우수한 프리실드 강판 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따라서, (a) 금속기재; (b) 상기 금속기재의 적어도 일면에 크롬프리 전처리 용액을 도포하여 형성된 크롬프리 전처리 피막층; 및 (c) 상기 크롬프리 전처리 코팅의 적어도 일면에 용접성 수지용액을 도포하여 형성된 프리실드 수지 피막층;으로 이루어지는 내식성 및 용접성이 우수한 프리실드 강판이 제공된다. 본 발명에 따라 제공되는 프리실드 강판은 인체에 유해한 크롬 등의 중금속을 함유하지 않아 친환경적이며, 개선된 용접성은 물론 우수한 내식성, 내화학성, 가공성, 전착 도장성 및 가공 후 밀착성을 나타낸다.

(72) 발명자

이재룡

경북 포항시 남구 괴동동 1번지 (주)포스코내

최종우

경기 화성시 장안면 석포리 718-106번지 주식회사
비아이티범우연구소내

진석환

경기 화성시 장안면 석포리 718-106번지 주식회사
비아이티범우연구소내

김윤종

경기 화성시 장안면 석포리 718-106번지 주식회사
비아이티범우연구소내

특허청구의 범위

청구항 1

전체 용액을 기준으로, 수평균 분자량이 5,000~15,000인 수분산성 아크릴 또는 에폭시 수지로부터 선택된 1종 이상의 수지 1.0~15.0 중량%, 벤토나이트 또는 몬모릴로나이트계에서 선택된 1종 이상의 나노클레이 0.05~5.0 중량%, 경화제로서 멜라민 수지로부터 선택된 1종 이상의 수지 0.1~5.0 중량%, pH가 7.0 이상인 콜로이달 실리카 또는 금속 실리케이트 화합물로부터 선택된 1종 이상의 실리케이트 1.0~25.0 중량%, 유기 티타네이트 또는 유기 지르코네이트 계로부터 선택된 1종 이상의 유기-금속산화물 0.1~10.0 중량%, 및 잔부의 물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 프리실드 강판용 크롬프리 전처리 용액 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 크롬프리 전처리 용액 조성물은 폴리실록산계 또는 카르복시산계에서 선택된 1종 이상의 분산제를 3.0 중량% 이하로 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 프리실드 강판용 크롬프리 전처리 용액 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 크롬프리 전처리 용액 조성물은 Al-Zr계 화합물 또는 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란으로부터 선택된 1종 이상의 커플링제 3.0 중량% 이하를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 프리실드 강판용 크롬프리 전처리 용액 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 크롬프리 전처리 용액 조성물은 아미노카르복실레이트계 내식 향상제 5.0 중량% 이하를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 프리실드 강판용 크롬프리 전처리 용액 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

(a) 금속기재; 및

(b) 상기 금속기재의 적어도 일면에, 제 1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 크롬프리 전처리 용액을 도포하여 형성된 크롬프리 전처리 피막층;

을 포함하는 내식성 및 용접성이 우수한 프리실드 강판.

청구항 16

제 15항에 있어서, 상기 크롬프리 전처리 피막층의 적어도 일면에 용접성 수지용액을 도포하여 형성된 프리실드 수지피막층을 추가로 포함하는 내식성 및 용접성이 우수한 프리실드 강판.

청구항 17

제 15항에 있어서, 상기 금속기재는 냉연 강판, 아연도금 강판, 또는 아연합금도금 강판인 것을 특징으로 하는 내식성 및 용접성이 우수한 프리실드 강판.

청구항 18

제 16항에 있어서, 상기 용접성 수지용액은 전체 용액을 기준으로, 수평균분자량이 150~500인 에폭시 수지 10.0~25.0 중량%, 경화제로서 멜라민 수지 5.0~10.0 중량%, 헥사메틸렌 블록디이소시아네이트 우레탄 수지 1.0~15.0 중량%, Ni, Al, Zn, Fe₂P, FeP, Ti 및 Sn로 구성되는 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 금속분말 40~60 중량%, 칼슘 이온교환 비정질 실리콘 디옥사이드 5.0~15.0 중량% 및 잔부의 용제로 이루어지는 것을 특징으로 하는 내식성 및 용접성이 우수한 프리실드 강판.

청구항 19

제 18항에 있어서, 상기 용접성 수지용액은 유기 티타네이트 또는 유기 지르코네이트계로부터 선택된 1종 이상의 유기 금속 산화물 0.1~10.0 중량%를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 내식성 및 용접성이 우수한 프리실드 강판.

청구항 20

제 18항에 있어서, 상기 용접성 수지용액은 분자량이 150~250인 솔비톨 폴리글리시딜 에테르계 부착 증진제 1.0~5.0 중량%를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 내식성 및 용접성이 우수한 프리실드 강판.

청구항 21

제 18항에 있어서, 상기 용접성 수지용액은 Al-Zr계 화합물 또는 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란으로부터 선택된 1종 이상의 커플링제 3.0 중량% 이하를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 내식성 및 용접성이 우수한 프리실드 강판.

청구항 22

제 18항에 있어서, 상기 용접성 수지용액에 폴리에틸렌, 폴리테트라플루오르에틸렌, 카누바계 왁스 및 PE-PTFE가 혼합 또는 변성된 왁스로 구성되는 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 왁스 1.0~3.0 중량%를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 내식성 및 용접성이 우수한 프리실드 강판.

청구항 23

제 18항에 있어서, 상기 용접성 수지용액은 p-톨루엔 술폰산, 또는 디부틸틴 디라우레이트 중에서 선택된 1종 이상의 경화촉진제 0.1~3.0 중량%를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 내식성 및 용접성이 우수한 프리실

드 강판.

청구항 24

제 18항에 있어서, 상기 용접성 수지 용액은 폴리실록산계 또는 카르복시산계에서 선택된 1종 이상의 분산제를 3.0 중량%이하로 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 내식성 및 용접성이 우수한 프리실드 강판.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 내식성 및 용접성이 우수한 프리실드 강판 및 이의 제조방법에 관한 것이며, 보다 상세하게는 용접성은 물론, 내식성, 가공성 및 전착 도정성이 우수한 프리실드 강판, 그 제조방법 및 상기 프리실드 강판에 도포되는 조성물들에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

철강사에서 제조된 강판은 자동차사에서 차체를 조립한 후 인산염 처리와 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 겹쳐 있는 부위에는 인산염 처리 용액이나 도료가 침투하기 어렵기 때문에 내식성이 취약하게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위해 자동차 사에서는 강판이 겹치는 부위에 실링(Sealing) 처리를 하여 부식 인자가 그 부위에 접근하는 것을 차단하는 방법이 사용된다. 그러나 이는 생산성 하락 및 원가상승을 유발하기 때문에 실링 공정을 생략할 수 있는 표면처리 강판이 요구된다.

[0003]

이에 따라, 유럽의 철강사들은 강판에 아연도금을 한 후 크로메이트 또는 크롬프리 전처리 용액을 처리하고 그 상부에 약 $2\sim8 \mu\text{m}$ 두께의 유기피막을 도포한 강판을 생산하고 있으며, 이는 인산염 피막이나 도장처리가 되지 않는 부위에도 내식성을 확보할 수 있는 것으로, 실링 공정이 생략가능하며, 따라서, 이를 프리실드(Pre-sealed) 강판이라 한다. 그러나, 상기 프리실드 강판에는 내식성을 확보하기 위하여 두꺼운 수지 피막이 형성되기 때문에 전기저항 용접성(스폿 용접)이 저하된다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 전기 전도성이 우수한 금속분말을 혼합하지만, 이로 인해 수지 피막이 두꺼워져 용접성이 불량해지는 문제가 발생한다.

[0004]

한편, 유럽연합 및 일본 등을 중심으로 자동차, 가전용 강판 등에 크롬, 납, 수은, 카드뮴 등의 중금속, 특히 6가 크롬과 같이 인체에 유해한 물질의 사용이 규제되고 있으며, 이러한 유해 중금속을 함유하지 않으면서 내식성, 용접성, 가공성, 밀착성, 및 도장성 등의 요구품질을 만족하는 환경 친화형 수지 피복 강판이 요구되고 있다.

[0005]

일반적으로 수지를 강판에 직접 피복하는 경우에는 강판과 수지층과의 친화력 저하로 인해 내식성 및 수지 밀착성이 저하되므로 강판과 수지를 밀착시키기 위해서는 수지를 피복하기 전에 도금강판의 상부에 전처리 층의 처리가 요구되며, 이러한 전처리 층에 요구되는 특성으로는 내식성, 수지 밀착성, 강판 밀착성 및 용접성 등의 물성이 요구되며 현재 환경규제 추세에 따라서 크롬이 함유되지 않은 전처리 층의 적용이 요구된다. 현재 유럽 등에서 개발된 프리실드 강판용 전처리 용액은 PMT 80°C의 저온 소부 무수세형(no-rinse)으로서 대부분 산성 용액이며 화학적 불안정성에 기인하여 2액형으로 구성되며, 제조 전 생산라인에서 혼합되어 사용되고 있다.

발명의 상세한 설명

[0006]

기술적 과제

[0007]

이에 본 발명의 목적은 내식성은 물론 용접성, 수지밀착성, 가공성 및 전착 도장성이 개선된 프리실드 강판 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008]

또한, 본 발명의 목적은 크롬을 함유하지 않은 전처리 용액 및 용접성 수지 용액을 제공하는 것이다.

[0009]

기술적 해결방법

[0010]

본 발명에 의하면,

[0011]

전체 용액을 기준으로, 수평균 분자량이 5,000~15,000인 수분산성 아크릴 또는 에폭시 수지로부터 선택된 1종 이상의 수지 1.0~15.0 중량%, 벤토나이트 또는 몬모릴로나이트 계에서 선택된 1종 이상의 나노클레이 0.05~5.0 중량%, 경화제로서 멜라민 수지로부터 선택된 1종 이상의 수지 0.1~5.0 중량%, pH가 7.0 이상인 콜로이달

실리카 또는 금속 실리케이트 화합물로부터 선택된 1종 이상의 실리케이트 1.0~25.0 중량%, 유기 티타네이트 또는 유기 지르코네이트 계로부터 선택된 1종 이상의 유기-금속산화물 0.1~10.0 중량%, 및 잔부의 물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 프리실드 강판용 크롬프리 전처리 용액 조성물이 제공된다.

[0012] 또한, 본 발명에 의하여,

[0013] 전체 용액을 기준으로, 수평균분자량이 150~500인 에폭시 수지 10.0~25.0 중량%, 경화제로서 멜라민 경화제 5.0~10.0 중량%, 헥사메틸렌 블록디이소시아네이트 우레탄 수지 1.0~15.0 중량%, Ni, Al, Zn, Fe₂P, FeP, Ti 및 Sn로 구성되는 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 금속분말 40~60 중량%, 칼슘 이온교환 비정질 실리콘 디옥사이드 5.0~15.0 중량% 및 잔부의 용제로 이루어지는 것을 특징으로 하는 프리실드 강판용 용접성 수지용액이 제공된다.

[0014] 나아가, 본 발명에 의하여,

[0015] 금속기재의 적어도 일면에 본 발명에 의한 크롬프리 전처리 용액을 건조피막두께가 0.05~1.0 μm이 되도록 도포하는 단계;

[0016] 상기 도포된 크롬프리 전처리 용액을 60~298°C의 온도에서 소부하고 냉각하여 크롬프리 전처리 피막층을 형성하는 단계;

[0017] 를 포함하는 프리실드 강판의 제조방법이 제공되며, 여기에

[0018] 상기 건조된 크롬프리 전처리 피막층 위에 본 발명에 의한 용접성 수지 용액을 건조 피막의 두께가 2.0~5.0 μm이 되도록 도포하는 단계; 및

[0019] 상기 용접성 수지 용액이 도포된 강판을 220~298°C로 소부한 다음 공냉 또는 수냉하여 프리실드 수지피막층을 형성하는 단계;

[0020] 가 추가적으로 포함되는 프리실드 강판의 제조방법이 제공된다.

[0021] 나아가, 본 발명에 의하여,

[0022] (a) 금속기재; 및

[0023] (b) 상기 금속기재의 적어도 일면에 본 발명에 의한 크롬프리 전처리 용액을 도포하여 형성된 크롬프리 전처리 피막층;

[0024] 을 포함하는 내식성 및 용접성이 우수한 프리실드 강판이 제공되며, 여기에

[0025] (c) 상기 크롬프리 전처리 피막층의 적어도 일면에 본 발명에 의한 용접성 수지용액을 도포하여 형성된 프리실드 수지피막층;

[0026] 이 추가적으로 포함되는 내식성 및 용접성이 우수한 프리실드 강판이 제공된다.

[0027] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

[0028] 프리실드강판의 물성은 주로 전처리층과 수지층에 의해 큰 영향을 받으며 강판 상층부에 있는 수지는 부식인자에 대한 1차적인 차폐효과와 하층 전처리층의 급격한 용출이나 손실을 방지하는 차폐효과로 인하여 수지피복강판의 내식성을 확보하는 역할을 한다. 강판의 하층부를 구성하는 전처리층 피막은 부식인자에 대한 차폐효과로 강판의 내식성을 확보하고 강판과의 밀착력 확보 및 상부 수지 층과의 밀착력을 확보 효과로 인하여 내식성을 향상시키고 가공시 수지층의 탈막을 방지하는 역할을 하므로 전처리 층이 이러한 요구특성을 확보하지 못하면 강판에서 의도하는 내식성과 가공성 같은 물성이 달성되지 않는다.

[0029] 전처리층 피막이 상기 열거한 밀착력 확보에 유리한 구조를 가지기 위해서는 에폭시 또는 아크릴 수지 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 수지가 첨가되어, 이러한 수지는 수산화기 (-OH) 등의 친수성을 가지기 때문에 전처리층 상부에 수지층의 도장이 유리하며 건조 온도를 낮추고 타 첨가제를 결합시키는 바인더 역할을 한다. 이와 같은 수지는 전체 용액을 기준으로 1.0~15.0 중량%로 첨가될 수 있다. 이때, 수지가 1.0 중량% 미만이면 강판 및 상부에 피복되는 수지피복층과의 밀착력을 확보할 수 없고 그외의 첨가제들을 효과적으로 결속시키지 못하며 수지가 15.0 중량%를 초과하면 내식성과 밀착성은 향상되나 용접성이 저하된다.

[0030] 본 발명의 전처리 용액에 사용되는 수지는 수평균 분자량이 5,000~15,000인 것으로서, 수지의 수평균 분자량이 5,000 미만이면 경화제인 멜라민 수지와 반응하기 보다는 아민과 반응하여 수지의 침강이 발생하게 되거나 도막

이 너무 치밀하게 되어 탈막되기 쉽고, 수평균 분자량이 15,000을 초과하는 경우에는 조성물의 점도가 상승하여 균일한 편밀성이 어려우며 건조 온도가 상승하여 생산 시 작업성이 저하되고 생산설비의 청소비용이 증가할 뿐만 아니라 제조원가도 상승한다는 문제가 있다. 또한, 원활한 작업성을 확보하기 위해서는 상기 수지를 단독으로 사용하기 보다는 물에 10~30 중량%로 분산시킨 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0031] 상기 에폭시 또는 아크릴 수지의 경화제로는 멜라민 수지가 사용될 수 있다. 특히 바람직한 멜라민 수지는 말단이 알킬기로 치환된 멜라민-포름알데히드 수지가 바람직하며, 이는 전체 용액을 기준으로 0.1~5.0 중량%로 투입된다. 경화제 함량이 0.1 중량% 미만이면 도막의 경화반응이 충분치 않아 원하는 물성을 확보할 수가 없고 5.0 중량%를 초과하면 추가 첨가에 의한 경화반응의 증대 효과가 없을 뿐만 아니라 다량 투입된 경화제는 자체 축합 반응으로 인해 오히려 용액안정성과 수지피막의 물성을 저하시킬 우려가 있다.

[0032] 또한 전처리층의 내식성 향상을 위하여 벤토나이트계 또는 몬모릴로나이트계에서 선택된 1종 이상의 수분산성 나노클레이가 첨가될 수 있다. 이러한 나노클레이는 높은 알칼리성을 가지며 물을 흡수하는 경우 원래 체적의 수배 이상으로 팽창해 강력한 점성을 발휘하며, 장시간 방치해도 침전이 없고, 매끈한 막을 만들기 쉬운 성질을 가지고 있어 페인트나 코팅제에 이용되고 있다. 또한 나노클레이 수분산체는 규산-알루미늄-규산의 3중 판상 구조를 이루고 있으므로 산소나 이산화탄소, 염소화합물 등과 같은 가스에 대한 소재의 차단 기능성을 향상시켜 우수한 내식성을 달성할 수 있으며 아울러 강한 흡습성을 가지므로 전체 용액의 분산성을 향상시킬 수 있다.

[0033] 나노클레이는 전체 전처리 용액에 대해 0.05~5.0 중량%로 투입된다. 함량이 0.05 중량% 미만인 경우에는 차폐효과 미비로 인하여 내부식성 향상에 큰 효과가 없고 5.0중량% 초과하는 경우에는 전체 용액의 점도가 크게 상승하고 소부 후 전처리 편밀의 경도가 상승하여 도막 부풀음이 발생하며, 편밀이 불균일하고, 불완전하게 편밀된 반점이 발생하며 상층부 수지와의 밀착력을 저하시켜 탈막되기 때문에 바람직하지 않다.

[0034] 상기 나노클레이는 물에 단독으로 분산시키거나, 소량의 2-아미노-2-메틸-1-프로판올로 박리시킨 용액을 투입하여 사용하는 것이 바람직하다. 나노클레이를 전처리 용액에 바로 첨가하면 나노클레이가 액상 성분을 흡수하여 점도가 급격히 상승되고 용액 응고 현상이 발생할 수 있으므로 물 내에 미리 분산시킨 용액을 투입하는 것이 바람직하다.

[0035] 또한, 강판의 내식성 및 소지 강판과의 밀착성을 향상시키기 위해 pH 7.0 이상인 콜로이달 실리카 또는 Li, Na 등으로부터 선택된 금속 실리케이트 화합물로부터 선택된 1종 이상의 실리케이트를 전체 전처리 용액에 대해 1.0~25.0 중량%로 첨가한다. 이때 첨가량이 1.0 중량% 미만인 경우에는 밀착성 및 내식성의 향상이 없고 25.0 중량%를 초과하더라도 실리카 투입에 의한 내식성 및 밀착성 향상에 효과가 없다. 또한 이들 실리케이트 화합물은 물에 10~30 중량% 정도로 분산된 것을 사용하는 것이 분산성 측면에서 바람직하다.

[0036] 본 발명의 전처리 용액에 첨가되는 유기 티타네이트 또는 유기 지르코네이트계로부터 선택된 1종 이상의 유기-금속산화물은 콜로이달 실리카의 결합력을 향상시키는 촉매 역할을 하며 자체적으로 내식성 및 용접성 향상에 기여하며, 그 양은 전체 전처리 용액에 대해 0.1~10.0 중량%로 투입된다. 이때 유기 금속화합물이 0.1 중량% 미만인 경우에는 실리카 결합 촉매 역할을 기대할 수 없고, 10.0 중량%을 초과하여 투입되어도 촉매 역할 및 내식성 향상에 영향이 없고 용액 결합화가 일어날 수 있으며 원가가 크게 상승하는 문제가 있다. 이들 유기 금속화합물은 물 내에 40~60 중량% 정도로 분산된 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0037] 또 다른 소지 강판과 수지층과의 밀착성 향상을 위한 견지에 있어서 선택적으로 커플링제가 사용될 수 있으며, Al-Zr 계 화합물 또는 3-글리시독시프로필 트리메톡시 실란으로부터 선택된 1종 이상의 커플링제가 바람직하며, 이는 전체 전처리 용액을 기준으로 3.0 중량% 이하로 첨가될 수 있다. 3.0 중량%를 초과하면 결합촉진제와 수지와의 반응으로 인하여 밀착성이 저하되어 상부 수지층이 탈막될 수 있다.

[0038] 상기 용액의 젖음성(wetting^성)을 향상시키기 위해 폴리실록산계(바람직하게는 폴리에테르 개질된 폴리디메틸 실록산) 또는 카르복시산계(바람직하게는 수산화 카르복시산 에스테르)로부터 선택된 1종 이상의 분산제가 전체 전처리 용액에 대해 0.3중량% 이하, 바람직하게는 0.1~3.0 중량%로 선택적으로 첨가될 수 있다. 분산제가 0.1 중량% 미만이면 용액의 분산 효과가 미비하여 젖음성이 없고, 3.0 중량%를 초과하여 투입되면 용액의 젖음성이 너무 증가하여 전처리 용액의 코팅시에 부착량 조절이 어렵다.

[0039] 나아가, 내식성 향상을 위해 선택적으로 아미노카르복실레이트계 내식 향상제가 전체 전처리 용액에 대해 5.0 중량% 이하로 첨가될 수 있다. 5.0 중량% 초과하여 첨가되면 내식성 향상 효과는 없고 가격만 상승하는 문제가 있다.

[0040] 이와 같이 본 발명에 따라 제공되는 전처리 용액의 전체 고형분 함량은 중량으로 기준으로 3~20%로 유지하는

것이 바람직하다. 고형분이 3% 미만에서는 원하는 건조피막의 두께를 얻기 위해서 습도막의 두께가 크게 증가하므로 건조가 원활하게 이루어지지 않아 표면이 균일하지 않고 건조 온도를 상승시켜야 한다는 단점이 있으며, 고형분이 20% 초과한 경우 용액의 침강 속도가 증가하여 용액 안정성이 저하될 수 있다.

[0041] 한편, 프리실드 강판의 상층부를 구성하는 수지피막은 하층의 전처리층을 보호해야 하며, 동시에 내알카리성과 내용제성이 우수한 견고한 피막으로 형성되어야 한다. 만약 수지피막이 견고하지 못하면 자동차 차체 등에 적용시 탈지 및 인산염 처리 공정에서 알칼리성인 탈지용액과 산성인 인산염 용액에 수지피막이 견디지 못하여 박리 또는 손상됨으로 인해 프리실드 강판에서 의도하는 내식성과 같은 물성이 달성되지 않는다.

[0042] 또한, 수지 용액은 프리실드 강판이 적용되는 자동차 차체 중 전착도장 되지 않는 헤밍 (Hemming) 부위 등에서 내식성이 발휘되어야 할 뿐 아니라 타 부위에서는 자동차용 도금강판이나 냉연강판과 같이 자동차 전착도장이 순조롭게 이루어지도록 적합해야 한다. 이와 같이 수지 피막이 전착 도막에 유리한 구조를 가지기 위해서는 수지의 구조가 수산기(-OH) 또는 아미드기(-NH₂)를 함유하는 것이 바람직하며, 이에 따라, 본 발명에서는 용접성 수지 용액의 주제 수지로서 에폭시 수지가 사용된다.

[0043] 본 발명의 용접성 수지 용액에 사용되는 에폭시 수지는 수평균 분자량이 150~500 인 에폭시 수지이며, 특히 디글리시딜 에테르 또는 에피클로로히드린 비스페놀 A타입의 에폭시 수지가 사용될 수 있다. 이때, 에폭시 수지의 수평균분자량이 150 미만이면 낮은 점도로 인하여 용액 내에 포함된 금속입자를 부유시키기 어렵고 수지의 침강이 발생하게 되며 경화제와 반응 후 도막이 너무 치밀하게 되어 탈막되기 쉽고, 수평균분자량이 500 을 초과하는 경우에는 도막 치밀성이 감소하여 내식성이 취약해질 뿐만 아니라 조성물의 점도가 상승하여 균일한 피복이 어려우며, 생산 시 작업성이 저하되며 생산설비의 청소비용이 증가하고 제조원가가 상승하는 문제가 발생한다.

[0044] 상기 에폭시 수지의 첨가량은 전체 용접성 수지용액을 기준으로 10.0~25.0 중량%로 첨가되며, 첨가량이 10.0 중량% 미만인 경우에는 금속분말과 첨가제를 효과적으로 결합시키지 못하여 내식성이 저하되고 금속분말이 용출되어 밀착성이 저하되며, 첨가량이 25.0 중량%를 초과한 경우에는 전체 조성물에서 금속분말 비율이 줄어들기 때문에 용접성이 크게 저하되고 용액이 쉽게 굳어지는 등 용액안정성이 감소된다.

[0045] 상기 에폭시 수지의 경화제로는 멜라민 수지가 사용될 수 있다. 멜라민수지는 특히 말단이 알킬기로 치환된 알킬화 멜라민-포름알데히드 수지가 사용되는 것이 바람직하며 전체 용접성 수지 용액을 기준으로 5.0~10.0 중량%로 투입된다. 경화제의 함량이 5.0 중량% 미만이면 도막의 경화반응이 충분치 않아 원하는 물성을 확보할 수 없으며, 10.0 중량%를 초과하면 추가 첨가에 의한 경화반응의 증대 효과가 없을 뿐만 아니라 다량 투입된 경화제의 자체 축합반응으로 인해 오히려 용액 안정성과 수지피막의 물성이 저하된다.

[0046] 자동차 강판의 특성상 외부 충격에 의한 도장막 탈막을 방지하기 위해서는 내치핑성이 요구된다. 이에 따라 우레탄 수지가 첨가되며 이는 에폭시 수지의 경화제로도 사용될 수 있다. 본 발명의 수지 용액에 첨가되는 바람직한 우레탄 수지는 NCO를 기준으로 당량이 350~400인 헥사메틸렌 블록디이소시아네이트 우레탄 수지이며, 이는 전체 용접성 수지 용액을 기준으로 1.0~15.0 중량%로 첨가된다. 디이소시아네이트는 상온에서 다가 알코올 및 에폭시기의 수산기와 급격히 반응하기 때문에 말단이 블록화된 디이소시아네이트를 사용해야 한다. 우레탄 수지의 함량이 1.0 중량% 미만인 경우에는 원하는 내치핑성을 달성할 수 없으며 15.0 중량% 초과하여 투입되면 경화반응에 영향을 주어 원하는 도막물성이 나타나지 않는다.

[0047] 또한, 자동차용 수지 피복 강판의 필수 요구 특성 중 하나인 용접성 향상을 위하여 금속분말이 투입된다. 금속분말의 형태는 용액 도포시 원활한 퍼짐을 위해서 구형인 것이 바람직하다. 금속분말의 입자 크기는 평균 1.5~3.5 μm인 것이 바람직하며, 금속입자의 입자크기가 1.5 μm 미만이면 가격이 고가이며 수지피막 내에서 금속분말끼리 연결되는 환상구조를 형성하기 어려워 용접시 전류의 흐름이 용이하지 않고, 입자크기가 3.5 μm를 초과하면 수지 도막 위로 입자가 돌출하여 표면 외관이 손상되고 전착도장이 불균일하며 내식성이 저하된다.

[0048] 금속분말은 Ni, Al, Zn, Fe₂P, FeP, Ti 및 Sn로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 이는 단독으로 혹은 혼합하여 첨가될 수 있다. 금속분말로는 무른 금속 보다는 단단한 금속이 용접성 측면에서 유리하나, 자동차사에서의 가공시 프레스를 손상시킬 위험성이 있으므로 무른 금속을 단독으로 또는 단단한 금속 사용하더라도 20% 이내의 소량을 무른 금속과 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0049] 상기 금속분말의 함량은 전체 용접성 수지용액에 대해 40~60 중량%이다. 금속분말의 함량이 40 중량% 미만이면 금속분말의 함량이 너무 적어 용접이 되지 않으며, 60 중량%를 초과하면, 수지 피막 내에 금속량이 너무 많아 조금만 가공을 받게 되어도 금속분말의 입자들이 파우더 형태로 박리되어 나오기 때문이다.

- [0050] 내식성 향상을 위하여 칼슘(Ca) 이온교환 비정질 실리콘 디옥사이드가 전체 용접성 수지용액을 기준으로, 5.0~15.0 중량%로 첨가된다. 그 첨가량이 5.0 중량% 미만이면 내식성 향상 효과가 미비하고 15.0 중량% 초과하면 용접성이 저하되고 용액의 점도가 상승한다. 이때 실리콘 디옥사이드의 입자 크기는 평균 2.3~3.6 μm 인 것이 바람직하며, 그 크기가 2.3 μm 미만이면 표면적의 증가로 인해 용액 점도가 크게 상승하고 칙소성(Thixotropy)이 증가하기 때문에 바람직하지 않고, 입자크기가 3.6 μm 를 초과하면 수지 내에 균일하게 혼합되기 어려워 내식성 향상을 기대할 수 없으며 도장이 불균일해지므로 내식성이 저하된다.
- [0051] 본 발명의 용접성 수지 용액에 첨가되는 용제로는 크실렌, 아세테이트, 글리콜 에테르류 및 디아세톤 알코올로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종의 용제가 사용될 수 있다.
- [0052] 선택적으로, 실리콘 디옥사이드와 수지의 결합력을 향상시키는 촉매 역할을 하며 자체적으로 내식성 및 용접성 향상에도 기여하는 유기 티타네이트 또는 유기 지르코네이트계로부터 선택된 1종 이상의 유기-금속산화물을 전체 용접성 수지용액을 기준으로 0.1~10.0 중량%로 투입할 수 있다. 유기 금속 화합물의 첨가량이 0.1 중량% 미만인 경우에는 실리카를 결합하는 촉매 역할을 기대할 수 없고, 10.0 중량%를 초과하여 투입되어도 촉매 역할 및 내식성 향상에 영향이 없고 용액의 젤화가 일어날 수 있으며 원가가 크게 상승하게 된다.
- [0053] 나아가, 상기 크롬프리 전처리 층과의 밀착성 및 전착 도장막과의 밀착력 향상을 위하여 분자량이 150~250인 수용성 골격을 갖는 에테르계 부착증진제인 솔비톨 폴리글리시딜 에테르를 전체 용접성 수지용액을 기준으로, 1.0~5.0 중량%로 투입할 수 있다. 이때 에테르계 부착증진제의 첨가량이 1.0 중량% 미만이면 밀착력 향상에 대한 효과가 없고 5.0 중량% 초과하여 투입되면 조성물 내에서 에폭시 수지 등과 반응하여 원하는 물성을 얻을 수 없다.
- [0054] 소지 강판 및 수지층 과의 밀착성 향상을 위한 또 다른 견지에서 커플링제가 수지용액에 첨가될 수 있다. 커플링제는 Al-Zr계 화합물 또는 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란으로부터 선택된 1종 이상의 커플링제가 3.0 중량% 이하로 첨가될 수 있다. 첨가량이 3.0 중량%를 초과하면 결합증진제와 수지와의 반응으로 인하여 수지 자체 엉킴이 발생하여 밀착성이 저하되며 상부 수지층이 탈막되는 문제가 있다.
- [0055] 또한, 프리실드 강판의 성형 중 수지 도막의 탈막을 방지하기 위해서 선택적으로 왁스가 첨가된다. 상기 왁스는 폴리에틸렌, 폴리테트라플루오르에틸렌, 카누바계 왁스 중에서 선택된 1종 이상의 왁스가 첨가되며, PE-PTFE(폴리에틸렌-폴리테트라플루오르에틸렌)가 혼합 또는 변성된 왁스가 사용 가능하다. 전체 용접성 수지용액에 대해 첨가되는 왁스의 양은 1.0~3.0 중량%이다.
- [0056] 왁스가 1.0 중량% 미만이면 표면 마찰력이 크게 작용하여 가공시 수지도막이 탈막되어 원하는 가공성을 얻을 수 없고 3.0 중량% 초과하여 첨가되어도 마찰력 저하에 효과가 미비할 뿐 아니라 왁스 성분이 도막 건조 중에 표면으로 용출되며 이에 따라 부식 인자의 침투로 인해 내식성이 저하된다. 본 발명에서 바람직하게 사용되는 왁스는 도막 형성 후 윤활성을 부여할 수 있으며, 용액의 제조 시에 작업 편의성 측면에서 녹는점이 100°C 이상이며 글리콜 에테르 등에 왁스가 30~40 중량%로 용해되어 있는 것이 바람직하다.
- [0057] 경화촉진제로서 p-톨루엔 술폰산, 또는 디부틸린 디라우레이트가 전체수지용액을 기준으로 0.1 내지 3.0 중량%로 첨가될 수 있다. 이때 첨가량이 0.1중량% 미만인 경우에는 경화반응을 촉진시키지 못하며, 첨가량이 3.0중량% 초과인 경우에는 경화속도가 급격히 증가하여 경화도를 조절하기 어렵고 이에 따라 표면에 용제 등의 증발로 인한 미도장부 또는 핀홀(pinhole)이 발생한다.
- [0058] 또한, 상기 용접성 수지용액의 젖음성(wetting성)을 향상시키기 위해 폴리실록산계(바람직하게는 폴리에테르 개질된 폴리디메틸 실록산) 또는 카르복시산계(바람직하게는 수산화 카르복시산 에스테르)로부터 선택된 1종 이상의 분산제가 용접성 수지용액에 대해 0.3중량% 이하, 바람직하게는 0.1~3.0 중량%로 선택적으로 첨가될 수 있다. 분산제가 0.1 중량% 미만이면 수지용액의 분산 효과가 미비하여 젖음성이 없고, 3.0 중량%을 초과하여 투입되면 수지용액의 젖음성이 너무 증가하여 전처리 용액의 코팅시에 부착량 조절이 어렵다.
- [0059] 이하, 상기 크롬프리 전처리 용액 및 용접성 수지용액을 이용한 프리실드강판의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.
- [0060] 본 발명의 일 견지에 있어서, 금속기재에 상기 크롬프리 전처리 용액을 건조피막두께가 0.05~1.0 μm 이 되도록 도포하고, 이를 60~298°C의 온도에서 소부하고 냉각시켜 크롬프리 전처리 피막층 용액을 형성하는 프리실드 강판 제조방법이 제공된다.
- [0061] 본 발명에서 사용되는 금속소재로서 도금강판이 사용될 수 있으며, 도금강판으로는 이로써 제한하는 것은 아니

나, 냉연강판, 아연도금강판 혹은 아연합금도금강판이 사용될 수 있으며, 소지 강판에 아연 혹은 아연에 철이나 니켈, 코발트 등과 같이 다른 금속이 혼합된 아연합금을 도금하는 방법으로는 전기도금, 용융도금 및 진공증착 등 다양한 방법이 사용 가능하다.

[0062] 먼저, 상기 도금강판에 본 발명의 크롬프리 전처리 용액을 건조도막의 두께가 0.05~1.0 μm 이 되도록 도포한 후 60~298°C의 강판온도로 소부시킨 후 냉각한다. 냉각은 공냉 또는 수냉하여 행할 수 있다. 이때, 소부온도가 60°C 미만이면 도막의 소부가 불완전하여 탈막되는 문제가 있고, 298°C를 초과하면 막 성분이 연소 또는 분해되어 본 발명의 목적을 달성할 수 없는 문제가 있다. 한편, 건조도막의 두께가 0.05 μm 미만일 경우에는 내식성, 수지 밀착성 등이 저하되며, 1.0 μm 을 초과하는 경우에는 생산비가 상승하며 용접성을 크게 저하시킨다.

[0063] 이와 같이 도금강판의 최소 일면에 본 발명에 의한 크롬프리 전처리 용액을 피복함으로써 금속기재 및 금속기재의 최소 일면상에 형성된 크롬프리 피막층을 갖는 프리실드 강판이 제공된다.

[0064] 나아가, 상기 크롬프리 용액이 전처리된 도금강판에 본 발명의 프리실드 강판용 용접성 수지용액을 건조도막 두께가 2.0~5.0 μm ($\text{수지양 } 6.0\text{~}15.0 \text{ g/m}^2$)이 되도록 도포하여 프리실드 수지피막층을 형성한다. 건조 도막 두께가 2.0 μm 미만일 경우에는 내식성 등의 물성이 저하되며, 5.0 μm 을 초과하는 경우에는 수지두께가 두꺼워 용접에 문제가 있기 때문이다.

[0065] 이와 같이, 용접성 수지용액을 도포한 후, 220~298°C의 강판온도로 소부한다. 소부 온도가 220°C 미만이면 수지의 경화반응이 충분치 못하여 도막의 물성이 저하되며, 298°C를 초과하면, 소지강판의 재질상의 변화와 함께 경화반응이 더 이상 진행하지 않고 열량만 소비하기 때문에 바람직하지 않다. 소부 후에는 냉각하여 프리실드 수지 피막층을 형성함으로써 프리실드 강판을 완성할 수 있다. 냉각은 수냉 또는 공냉 등 통상의 방법으로 행할 수 있다.

[0066] 상술한 바와 같이 금속기재의 적어도 일면에 크롬프리 전처리 피막층을 형성시키고, 상기 크롬프리 전처리 피막층의 적어도 일면에 프리실드 수지 피막층을 형성시킴으로써, 도1에 도시한 바와 같이 금속기재 상에 형성된 크롬프리 전처리 피막층 및 크롬프리 전처리 피막층 상에 형성된 프리실드 수지피막층을 갖는 프리실드 강판이 제공된다.

유리한 효과

[0068] 본 발명에 따른 프리실드 강판은 우수한 내식성, 용접성, 내치평성, 밀착성, 용액안정성 및 가공성을 나타내며, 자동차 차체 중 후미진 곳이나, 헵(Hem) 부위와 같이 인산염 피막 혹은 전착도막을 형성하기 어려운 부위에 사용하기 적합하다.

도면의 간단한 설명

[0069] 도 1은 본 발명의 일구현에 의한 프리실드 강판의 측면면도이다.

발명의 실시를 위한 형태

[0071] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 하며, 이러한 실시예로 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

실시예I(크롬프리 전처리용액 관련)

[0073] 실시예 I-1

[0074] 본 실시예에서는 크롬프리 전처리 용액의 수지 함량과 경화제의 함량 변화 및 나노클레이 수분산체의 함량에 따른 수지용액의 용액안정성, 수지 코팅물의 물성을 평가하였다.

[0075] 에폭시 또는 아크릴 수지로부터 선택된 1종 이상의 수지와 경화제로서 아미드 수지와 멜라민 수지 및 벤토나이트계 나노 클레이를 하기 표 I-1에 나타낸 함량으로 배합하고, pH가 9.0인 콜로이달 실리카 15.0 중량%, 아미노 카르복실레이트계 내식향상제 0.5 중량%, 폴리실록산 분산제 1.0 중량%, Al-Zr계 화합물 커플링제 0.5 중량%, 유기 Ti 화합물 0.5 중량% 및 잔부 물을 배합하여 발명에 1-4(발명에 1-2는 에폭시 수지를, 발명에 3-4는 아크릴 수지를 사용) 및 비교예 1-20(비교예 1-10은 에폭시 수지를, 비교예 11-20은 아크릴 수지를 사용)의 용액을 제조하였다.

[0076] 그 후, 상기 용액에 대한 용액안정성, 내식성, 용접성, 수지도장 후 밀착성을 평가하였다.

- [0077] 용액 안정성은 실제 사용할 수 있는 충분한 시간을 고려하여 상온에서 7일이 경과한 후에 침전물의 부피 분율 및 상온에서 30일 경과한 후에 용액의 젤 형성 유무에 따라 평가하였다.
- [0078] 침전물이 발생하지 않고 젤이 형성되지 않는 경우를 ◎, 침전물이 2 vol% 초과하여 발생하거나 젤이 형성되는 경우를 △, 침전물이 5 vol % 초과하여 발생하고 젤이 형성되는 경우를 X로 나타내었다.
- [0079] 내식성 및 용접성은 시험에 사용하기 위해 40~60 g/m²의 도금 부착량으로 제조된 두께가 0.65~0.75 mm인 전기아연도금 및 아연합금화도금 강판에 상기 용액을 각각 0.2 μm의 건조피막 두께가 되도록 바코터(Bar coater)를 이용하여 도포한 후 90°C의 강판온도에서 소부한 다음 공냉하여 시편을 제조하였다.
- [0080] 내식성은 염수분무시험기 (SST : Saltwater Spray Tester)를 이용하여 35°C에서 실시한 후 경과시간에 따른 백청 및 적청 5 % 이상 발생 시간을 측정하여 부식상태를 조사하였으며, 평가기준은 다음과 같다.
- [0081] ◎ : 적청발생 : 96 시간 이상, 백청발생 48 시간 이상
 - [0082] ○ : 적청발생 : 72~96 시간, 백청발생 24~48 시간
 - [0083] □ : 적청발생 : 48~72 시간, 백청발생 12~24 시간
 - [0084] △ : 적청발생 : 24~48 시간, 백청발생 12 시간 이내
 - [0085] × : 적청발생 : 24시간 이내
- [0086] 용접성을 평가하기 위해 AC 공압식 점용접기를 사용하여 용접전류 8 kA에서 가압력 250 kgf, 통전시간 16 사이클의 조건으로 각 시편을 용접하였다.
- [0087] 용접전극으로는 Cu-Cr합금의 RWMA Class II를 사용하였다. 용접성은 연속 타점성으로 평가하였다. 평가용 시편은 길이 80 mm, 너비 20 mm로 절단된 시편 두장을 끝에서 20 mm되는 지점까지 겹친 후, 겹친 부위의 가운데에 한 점 용접을 한 후 인장시험기를 이용해 용접부가 떨어지는 타점수를 조사하였다. 이 타점수를 연속 타점수로 하여 평가하였으며, 평가기준은 다음과 같다.
- [0088] ◎ : 연속 타점 수 1,200 이상
 - [0089] ○ : 연속 타점 수 1,000~1,200
 - [0090] □ : 연속 타점 수 800~1,000
 - [0091] △ : 연속 타점 수 800 이하
 - [0092] × : 용접 불가
- [0093] 밀착성을 평가하기 위해 제조된 전처리층 상부에 프리실드 수지 용액 (독일 Henkel사 Granocoat ZE 제품)을 바코터를 이용하여 건조피막의 두께가 2.5~4.5 μm 두께가 되도록 코팅한 다음, 230~298°C에서 소부시킨 후 수냉하고 건조한 시편을 30 mm X 50 mm 크기로 채취 후 비등수에 30분간 침지 후 건조시킨 다음, 스카치 테이프를 사용하여 박리정도를 측정하였다. 테이프에 묻어나온 수지의 정도에 따라 평가하였으며, 평가 기준은 다음과 같다.
- [0094] ◎ : 테이프 면에 박리가 전혀 없음
 - [0095] □ : 테이프 면에 면적비 대비 5% 이내의 박리 발생
 - [0096] △ : 테이프 면에 면적비 대비 5% 이상의 박리 발생
 - [0097] × : 테이프 면에 전면 박리 발생

[0098]

[표 I-1]

구 분	용액				품 질 평 가			
	수지		경화제		나노 클레이 합량	용액 안정성	내식성	수지 밀착성
	분자량	함량	종류	함량				
비교예 1	5000	아비드 수지	0	3	△	×	◎	◎
비교예 2	10000				△	△	◎	◎
비교예 3	15000				△	□	◎	◎
비교예 4	30000				◎	□	◎	◎
비교예 5	30000				5			
비교예 6	40000		10	10	△	□	◎	○
비교예 7	70000				□	□	◎	○
비교예 8	80000				△	□	□	○
비교예 9	500				10	0.03	◎	△
비교예 10	1500				0.05		○	△
비교예 11	3000		10000	0.5	0.5		○	□
비교예 12					1		○	○
발명예 1					3		○	○
발명예 2					5		○	○
발명예 3					1	7.0	△	○
발명예 4			멜라민 수지	5	3		×	○
비교예 13					5		×	○
비교예 14					5		□	○
비교예 15					0	5.0	□	○
비교예 16					10		△	○
비교예 17							□	□
비교예 18	30000						□	○
비교예 19	50000						□	○
비교예 20	80000						△	□

[0099]

실시예 I-2

[0100]

분자량이 10000인 아크릴 수지 10 중량%, 멜라민 수지 5 중량%, 벤토나이트계 나노클레이 0.5 중량%와 pH 9.0인 콜로이달 실리카, 아미노 카르복실레이트 내식향상제, 카르복시산 에스테르 분산제, 실란 커플링제, 유기 Ti 산화물의 함량을 표 2에 나타낸 함량으로 각각 배합하여, 비교예 21~36 및 발명예 5~10 의 전처리 용액을 제조한 후 이를 첨가제의 함량 변화에 따른 용액 안정성을 평가하였고, 상기 비교예 21~36 및 발명예 5~10의 전처리 용액을 상기 실시예 1과 같은 방법으로 강판에 코팅한 후, 내식성, 가공후 밀착성, 수지 밀착성 및 용접성에 대하여 평가하였다. 비교예 21~36 및 발명예 5~10의 전처리 용액에서 잔부는 물이다.

[0102]

가공후 밀착성은 지름이 95 mm 인 원형의 시편을 채취하여 25 mm의 높이로 컵을 성형한 후 가공이 가장 심하게 된 측면부분을 스카치 테이프를 이용하여 박리면적으로 평가하였으며, 평가 기준은 다음과 같다.

◎ : 테이프 면에 박리가 전혀 없음

□ : 테이프 면에 면적비 대비 5% 이내의 박리 발생

△ : 테이프 면에 면적비 대비 5% 이상의 박리 발생

× : 테이프 면에 전면 박리 발생

[0107]

용액안정성, 내식성, 수지 밀착성 및 용접성은 상기 실시예 I-1과 동일한 방법으로 평가하였다.

[0108]

[표 I-2]

구분	첨가제					품질 평가				
	실리카	유기 Ti	분산제	커플링제	내식 향상제	용액 안정성	내식 성	수지 밀착성	가공후 밀착성	용접 성
비교예 21	0	0.1	0	0	2.0	◎	×	×	×	◎
비교예 22	1	0	0.1	0.2	0.2	◎	□	△	△	○
발명예 5	5	0.2	0.5	0.5	0.5	◎	◎	◎	◎	◎
발명예 6	5	0.5	3.0	2.0	2.0	◎	◎	◎	◎	◎
비교예 23	10	4.0	5.0	1.0	3.0	×	○	○	○	□
비교예 24	10	1.0	10.0	2.0	5.0	△	○	○	○	□
비교예 25	10	5.0	0.5	3.0	7.5	△	◎	□	△	□
발명예 7	10	0.5	1.0	0.5	0.5	◎	◎	◎	◎	◎
발명예 8	10	1.0	2.0	1.0	1.0	◎	◎	◎	◎	◎
발명예 9	10	3.0	3.0	2.0	2.0	◎	◎	◎	◎	◎
비교예 26	15	1.5	2.0	5.0	10.0	◎	◎	△	×	◎
비교예 27	15	5.0	5.0	0.2	0	□	○	○	○	○
비교예 28	15	2.0	8.0	0.5	0.2	◎	○	□	△	◎
비교예 29	20	7.0	10.0	0	0.5	△	◎	△	×	◎
발명예 10	20	0.5	0.5	2.0	1.0	◎	◎	◎	◎	◎
비교예 30	20	15.0	2.0	1.0	2.0	×	○	□	×	◎
비교예 31	25	3.0	5.0	2.0	3.0	△	◎	◎	◎	◎
비교예 32	25	10.0	8.0	3.0	5.0	△	○	△	×	◎
비교예 33	25	0.1	10.0	5.0	7.5	×	○	△	×	○
비교예 34	30	0	0.5	0.2	10.0	×	○	○	○	□
비교예 35	30	0.2	2.0	0.5	0	△	△	○	○	□
비교예 36	30	3.5	5.0	0	0.2	□	△	□	×	△

[0109]

실시예 I-3

[0110]

본 실시예에서는 상기 실시예 I-2의 발명예 5의 조성에 의해 제조된 용액을 두께가 0.7 mm인 40~60 g/m²의 도금 부착량으로 아연합금도금 또는 전기도금된 강판인 소지강판에 하기 표 I-3에 나타낸 소부온도 및 전조도막 두께로 코팅하여, 비교재 (1~5) 및 발명재 (1~6)의 프리실드 강판을 제조하였다. 그 후 전술한 실시예와 동일한 방법으로 내식성, 수지밀착성, 가공후 밀착성, 및 용접성을 평가하였다.

[0111]

[표 I-3]

구분	제조조건		품질평가			
	소부온도(℃)	도막두께 (μm)	내식성	밀착성	가공후 밀착성	용접성
비교재 1	50	0.2	△	×	×	◎
비교재 2	80	0.01	×	△	◎	○
발명재 1	80	0.2	◎	◎	◎	◎
발명재 2	100	0.5	◎	◎	◎	◎
비교재 3	120	0.03	×	○	○	○
비교재 4	140	1.5	◎	○	□	×
발명재 3	120	1.0	◎	○	◎	◎
발명재 4	140	0.8	◎	○	◎	◎
발명재 5	160	0.1	◎	○	◎	◎
비교재 5	180	1.2	◎	○	□	△
발명재 6	200	0.2	◎	○	◎	◎

[0112]

상기 표에서와 같이, 본 발명에 따라 제공되는 크롬프리 전처리 용액을 프리실드강판의 전처리층으로 사용하는

경우에는 수지성분의 내식성, 수지밀착성 및 건조 온도의 감소, 실리카에 의한 내식성, 밀착성 향상, 나노클레이의 차단 효과에 의한 내식성 향상 및 용액 안정성 확보, 유기 Ti 성분에 의한 내식성, 용접성 향상 및 부착량 분석의 용이함, 커플링제에 의한 소지강판과의 밀착력 확보 및 분산제에 의한 코팅 작업 용이성 및 수지 도장성이 구현됨을 알 수 있다.

[0115] 실시예 II (용접성 수지용액 관련)

[0116] 실시예 II-1

[0117] 본 실시예에서는 용접성 수지 용액의 수지의 함량, 금속분말 함량과 경화제의 함량에 따른 수지용액의 용액안정성, 수지 코팅물의 물성을 평가하였다.

[0118] 예폭시수지, 경화제로서 메틸화 멜라민 수지 또는 아미드 수지, NCO에 대한 당량이 약 375인 우레탄 수지 및 금속 분말을 하기 표 II-1에 나타낸 함량으로 배합하고, 칼슘 이온교환 비정질 실리콘 디옥사이드 10.0 중량%, 폴리실록산 분산제 1.0 중량%, 유기 Ti 화합물 1.0 중량% 및 잔부 용제로서 크릴렌을 배합하여 발명에 1-4 및 비교예 1-20의 용액을 제조하였다.

[0119] 그 후, 상기 용액에 대한 용액안정성, 내식성, 밀착성 및 용착성을 평가하였다.

[0120] 용액안정성은 실제 사용할 수 있는 충분한 시간을 고려하여 상온에서 30일 동안 경과한 후 용액에서 겔 형성 유무에 따라 평가하였다.

[0121] 침전물이 발생하지 않고 겔이 형성되지 않는 경우를 ○, 침전물이 5 vol% 미만 발생하거나 부분적으로 겔이 형성되는 경우를 △, 침전물이 5 vol % 초과하여 발생하고 겔이 형성되는 경우를 X로 나타내었다.

[0122] 내식성, 밀착성 및 용착성을 평가하기 위해 건조피막두께가 0.2 μm 가 되도록 도포된 크롬프리 전처리 도금 부착량이 $40\sim60\text{g/m}^2$ 으로 제조된 두께가 0.65~0.75 mm인 전기아연도금 및 아연 합금화 도금 강판에 본 발명의 용액이 건조피막 두께가 2.5~3.5 μm 이 되도록 코팅 한 후 240°C 의 강판온도에서 소부한 다음 수냉하고 건조하여 시편을 제조하였다.

[0123] 내식성은 염수분무시험기 (SST : Saltwater Spray Tester)를 이용하여 35°C 에서 실시한 후 경과시간에 따른 백청 및 적청 발생 시간을 측정하여 부식상태를 조사하였으며, 평가기준은 다음과 같다.

[0124] ○ : 적청발생 : 1200 시간 이상, 백청발생 800 시간 이상

[0125] ○ : 적청발생 : 1000 시간 이상, 백청발생 600~800 시간

[0126] □ : 적청발생 : 800~1000 시간, 백청발생 400~600 시간

[0127] △ : 적청발생 : 600~800 시간, 백청발생 400 시간 이내

[0128] × : 적청발생 : 600 시간 이내

[0129] 밀착성은 시편을 30 mm X 50 mm 크기로 채취한 후 비등수에 30분간 침지 후 건조시켜 Scotch Tape을 사용하여 박리 정도를 측정하였다. 테이프에 묻어나온 수지의 정도에 따라 평가하였으며, 평가 기준은 다음과 같다.

[0130] ○ : 테이프 면에 박리가 전혀 없음

[0131] □ : 테이프 면에 면적비 대비 5% 이내의 박리 발생

[0132] △ : 테이프 면에 면적비 대비 5% 이상의 박리 발생

[0133] × : 테이프 면에 전면 박리 발생

[0134] 용접성을 평가하기 위해 AC 공압식 점 용접기를 사용하여 용접전류 8 kA에서 가압력 250 kgf, 통전시간 16 사이클의 조건으로 각 시편을 용접하였다. 용접전극으로는 Cu-Cr합금의 RWMA Class II를 사용하였다. 용접성은 연속 타점으로 평가하였다. 평가용 시편은 길이 80 mm, 너비 20 mm로 절단된 시편 두장을 끝에서 20 mm되는 지점까지 겹친 후, 겹친 부위의 가운데에 한 점 용접을 한 후 인장시험기를 이용해 용접부가 떨어지는 타점수를 조사하였다. 이 타점수를 연속 타점수로 하여 평가하였으며, 평가기준은 다음과 같다.

[0135] ○ : 연속 타점 수 1,200 이상

[0136] ○ : 연속 타점 수 1,000~1,200

[0137] □ : 연속 타점 수 800~1,000

[0138] △ : 연속 타점 수 800 이하

[0139] × : 용접 불가

[0140] [표 II-1]

구 분	용액								품질 평가			
	에폭시수지		멜라민		우레탄수지		금속분말		용 액 안정성	내식성	밀착성	용접성
	분자량	함량	종류	함량	종류	함량	종류	함량				
비교예 1	-	0	아미드 수지	20	블록 이소시아 네이트	0	Zn (3μm)	30	△	×	×	△
비교예 2	100	20		1		0.5		40	△	□	◎	△
비교예 3	200	10		5		2		50	△	○	○	○
비교예 4	200	20		5		5		55	△	○	○	○
비교예 5	500	15		10		5		60	△	◎	□	○
비교예 6	1000	20		15		8		80	△	○	○	○
비교예 7	100	20		1		0		40	△	○	○	○
비교예 8	200	10		5		0.5		50	×	□	□	○
비교예 9	200	20		5		2		60	×	△	□	○
비교예 10	500	15		10		5		40	×	□	△	□
비교예 11	1000	20	메틸화 멜라민 수지	10		5		50	×	□	△	○
비교예 12	1000	15		15		8		60	×	□	×	○
발명 예 1	200	10		5	블록 이소시아 네이트	1		40	○	○	○	○
발명 예 2	200	20		5		2		50	○	○	○	○
발명 예 3	500	15		10		5		50	○	○	○	○
발명 예 4	500	15		10		5		60	○	○	○	○
비교예 13	100	15		1		0.5		40	△	◎	□	○
비교예 14	200	20		5		2		50	×	○	□	○
비교예 15	500	15		10	메틸다이 소시아네 이트	5		60	×	○	□	□
비교예 16	500	20		10		5		40	×	□	□	○
비교예 17	1000	15		5		8		50	×	○	□	○
비교예 18	2000	20		1		20	Fe ₂ P (2μm)	60	△	○	○	□
발명 예 5	200	20		10		2		40	○	○	○	○
발명 예 6	500	15		5		5		60	○	○	○	○
비교예 19	1000	20		5		5		40	○	○	○	□
비교예 20	2000	20		10		5		60	○	○	○	□

[0141]

실시예 II-2

[0142]

분자량 500인 에폭시 수지 10 중량%, 메틸화 멜라민 수지 6 중량%, 블록이소시아네이트 우레탄수지 2 중량%, 평균입자 직경이 3μm인 Zn분말 40 중량%와 평균입자 직경이 약 3.0μm인 칼슘 이온 치환 비정질 실리콘 디옥사이드, 폴리실록산계 분산제, 유기 지르코네이트 산화물, 분자량이 약 200인 솔비톨 폴리글리시딜 에테르 부착증진제, 실란 화합물 및 폴리테트라플루오르에틸렌 변성 폴리에틸렌 왁스의 함량을 표 II-2에 나타낸 것처럼 각각 배합하여, 비교예 21~39 및 발명 예 5~8의 수지용액을 제조한 후, 이를 첨가제의 함량변화에 따른 용액안정성을 평가하였고, 상기 비교예 21~39 및 발명 예 5~8의 수지 용액을 상기 실시예 II-1과 같은 방법으로 강판에 코팅한 후, 내식성, 가공성, 가공 후 밀착성, 수지밀착성 및 용접성에 대하여 평가하였다. 잔부는 크실렌 용제이다.

[0143]

가공성은 무도유 상태에서 3개의 시편을 드로우 비드(Draw Bead) 방식으로 편면 마찰 계수를 측정하여 평균값을 이용해 평가하였으며, 그 기준은 다음과 같다.

◎ : 편면 마찰계수가 0.15 미만

□ : 편면 마찰계수가 0.15 이상 0.18 미만

△ : 편면 마찰계수가 0.18 이상 0.20 미만

× : 편면 마찰계수가 0.20 이상

[0144]

가공후 밀착성은 지름이 95 mm인 원형의 시편을 채취하여 25 mm의 높이로 컵을 성형한 후 가공이 가장 심하게 된 측면부분을 스카치 테이프를 이용하여 박리면적으로 평가하였으며, 평가 기준은 다음과 같다.

[0150] ◎ : 테이프 면에 박리가 전혀 없음

[0151] □ : 테이프 면에 면적비 대비 5% 이내의 박리 발생

[0152] △ : 테이프 면에 면적비 대비 5% 이상의 박리 발생

[0153] × : 테이프 면에 전면 박리 발생

[0154] 용액안정성, 내식성, 수지밀착성 및 용접성은 상기 실시예 II-1과 동일한 방법으로 평가하였다.

[0155] [표 II-2]

구분	침가계							품질 평가				
	비정질 실리카	분산제	유기 -Zr	에테르	실판	왁스	용액 안정성	내 식 성	밀 착 성	가공후 공성	가공후 밀착성	용 접 성
비교예 21	5	0	0	0	0	0	△	×	×	×	×	O
비교예 22	5	0.1	0.2	0.5	0.2	0.5	△	C	□	△	□	O
발명예 5	5	0.5	0.5	1.0	0.5	2.0	○	○	○	○	○	O
비교예 23	5	1	2.0	5.0	3.0	5.0	○	□	○	○	○	O
발명예 6	5	2	5.0	3.0	5.0	1.0	○	○	○	○	○	O
비교예 24	5	5	8.0	0.5	8.0	0.5	○	○	□	△	□	O
비교예 25	0	0.1	0.2	1.0	0.2	2.0	○	×	○	○	○	O
비교예 26	5	0.6	0.5	5.0	0.5	5.0	△	□	□	○	□	O
비교예 27	5	1	2.0	6.0	3.0	0	○	○	○	x	○	O
비교예 28	10	2	5.0	0.5	5.0	0.5	△	○	○	△	○	O
비교예 29	10	5	8.0	1.0	8.0	2.0	△	○	□	○	□	O
비교예 30	10	0.1	10.0	5.0	0.2	5.0	△	□	△	○	△	O
비교예 31	10	0.5	0	6.0	0.5	0	□	○	○	x	○	O
비교예 32	10	1	0.2	0.5	3.0	0.5	○	○	□	△	□	O
발명예 7	10	2	0.5	1.0	5.0	2.0	○	○	○	○	○	O
비교예 33	10	2	2.0	6.0	8.0	5.0	△	○	○	○	○	O
비교예 34	10	0.1	5.0	6.0	0.2	0	△	○	○	x	○	O
비교예 35	15	0.5	8.0	0.5	0.5	0.5	△	○	○	△	○	O
비교예 36	15	1	8.0	1.0	3.0	5.0	△	○	△	○	△	O
발명예 8	15	2	5.0	5.0	5.0	2.0	○	○	○	○	○	O
비교예 37	17	5	2.0	6.0	8.0	0	△	○	□	x	□	O
비교예 38	17	0	0.5	0.5	0.5	0.5	x	○	□	△	□	O
비교예 39	17	0.5	0.2	1.0	0	2.0	△	○	x	○	x	△

[0156]

[0157] 실시예 II-3

[0158] 본 실시예에서는 상기 실시예 II-2의 발명예 5의 조성에 의해 제조된 용액을 크롬프리층의 건조피막 두께가 0.2 μm 처리되고 강판두께가 0.7 mm이고 40~60 g/m²의 부착량으로 아연합금도금 또는 전기도금된 강판인 소지강판에 상기 수지용액을 하기 표 3에 나타낸 소부온도 및 건조도막 두께로 수지 코팅한 후, 비교재(1~10) 및 발명재(1~4)를 이용하여 내식성, 수지밀착성, 가공후 밀착성, 및 용접성을 평가하였다.

[0159]

[표 II-3]

구분	제조조건		품질평가			
	소부온도 (°C)	도막두께 (μm)	내식성	밀착성	가공후 밀착성	용접성
비교재 1	150	3.0	×	×	×	×
비교재 2	180	3.5	×	×	×	□
비교재 3	200	1.5	△	□	△	◎
비교재 4	230	1.5	△	◎	□	◎
발명재 1	230	3.5	◎	◎	◎	◎
발명재 2	230	4.0	◎	◎	◎	◎
비교재 5	230	6.0	◎	○	◎	×
비교재 6	250	1.0	×	◎	△	◎
발명재 3	230	4.0	◎	◎	◎	◎
발명재 4	250	4.0	◎	◎	◎	◎
비교재 7	250	5.5	◎	◎	◎	△
비교재 8	300	2.0	◎	○	□	△
비교재 9	300	3.5	◎	○	△	◎
비교재 10	300	4.5	◎	×	△	○

[0160]

[0161]

상기 표에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 제공되는 용접성 수지 용액을 프리실드 강판의 제조에 사용할 경우, 수지성분, 방청제에 의한 내식성, 우레탄 수지에 의한 내치평성, 금속분말에 의한 용접성 확보, 실란, 에테르화합물에 의한 수지밀착성 향상, 분산제에 의한 용액 안정성 확보, 유기 지르코니아 성분에 의한 내식성, 용접성 향상, 분산제에 의한 코팅 작업 용이성, 왁스에 의한 가공 용이성이 구현됨을 알 수 있다.

도면

도면1

프리실드 수지피막층

크롬프리 전처리피막층

냉연/아연도금/
합금화아연도금 강판