

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
B05D 7/24

(45) 공고일자 1993년03월22일

(11) 공고번호 93-0002048

(21) 출원번호	특1988-0005073	(65) 공개번호	특1988-0013620
(22) 출원일자	1988년05월02일	(43) 공개일자	1988년12월21일
(30) 우선권 주장	소화62-107956 1988년05월02일	일본(JP)	
	소화62-173541 1987년07월10일	일본(JP)	
	소화62-173542 1987년07월10일	일본(JP)	
	소화62-173543 1987년07월10일	일본(JP)	
	소화62-175453 1987년07월14일	일본(JP)	
	소화62-183211 1987년07월22일	일본(JP)	
	소화62-183212 1987년07월22일	일본(JP)	
(71) 출원인	간사이 페인트 가부시끼가이샤	야마다 모도조오	
	일본국 효고켄 아마가시끼시 간사끼 죠오 33-1		
(72) 발명자	나카다니 에이사쿠		
	일본국 가나가와켄 히라쓰가시 히가시야와다 4쵸메 17-1 간사이 페인트 가부시끼가이샤내 미쓰지 마사루		
	일본국 가나가와켄 히라쓰가시 히가시야와다 4쵸메 17-1 간사이 페인트 가부시끼가이샤내 후지이 야스히로		
	일본국 가나가와켄 히라쓰가시 히가시야와다 4쵸메 17-1 간사이 페인트 가부시끼가이샤내 세라 가쓰야		
	일본국 가나가와켄 히라쓰가시 히가시야와다 4쵸메 17-1 간사이 페인트 가부시끼가이샤내 미야모토 유우조오		
	일본국 가나가와켄 히라쓰가시 히가시야와다 4쵸메 17-1 간사이 페인트 가부시끼가이샤내 구메 마사후미		
	일본국 가나가와켄 히라쓰가시 히가시야와다 4쵸메 17-1 간사이 페인트 가부시끼가이샤내 다쓰노 다다요시		
	일본국 가나가와켄 히라쓰가시 히가시야와다 4쵸메 17-1 간사이 페인트 가부시끼가이샤내 나카하다 아끼마사		
	일본국 가나가와켄 히라쓰가시 히가시야와다 4쵸메 17-1 간사이 페인트 가부시끼가이샤내 문기상, 조기호		
(74) 대리인	문기상, 조기호		

**심사관 :** 조규진 (책자공보 제3179호)

#### (54) 도장 방법

##### 요약

내용 없음.

##### 명세서

[발명의 명칭]

도장 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 도장공정이 간략화되며 또 도막의 완성외관이 극히 우수하고 또한 자원절약, 공해대책상 유리한 도장 방법에 관한 것이다.

종래 미장적 외관이 중요시되고 있는 자동차, 2륜차, 전기제품등의 외판은 평활성, 선형성, 내후성 등이 우수한 도막을 형성하는 유기용제 희석형 열경화성 도료로 마무리 도장되어 있다. 그 도장공정은 통상 방식성을 부여하기 위해 카치온 전착도료를 도장한 후 내후성을 확보하기 위한 중간도장 도료로 도장하고 이들의 양 도막을 각각 가열 경화시킨 후에 다시 상층도장으로 착색안료 및/또는 메탈릭 안료를 배합시킨 유기용제형 열경화성 에나멜 도료(이하 "베이스코트"라함)을 도장하고 공기로 건조한 다음 유기용제형 열경화성투명크리어 도료를 겹쳐바라 이 양도막을 동시에 가열경화시키는 소위 2코트 1베이크 방식으로 되어있는 경우가 많다.

그런데 근년에 이르러 도장완성외관, 예를들면, 평활성 선형성, 도막두께감등의 향상의 요구가 더 강해지고 더우기 자원절약이나 공해대책 나아가서는 도장원가를 낮추는 것이 소망되고 있다.

이중 완성외관의 향상에 관해서는 주로 상층도장의 평활화를 목적으로 각종 레오로지(Rheology) 콘트롤제의 첨가나 중간도막의 연마등을 하였다. 한편 공해대책상 개발된 하이소리드형 도료를 이용할 경우도 있다.

그러나 상기 방법에 있어서는 레오로지 콘트롤제를 첨가해도 도장면의 평활성이나 선형성의 향상에 한도가 있어 근본적인 해결책은 아니다. 한편 중간도막의 연마는 공정수의 증가와 충분한 외관향상을 얻을 수 없다는 문제가 있다. 또 종래의 유기용제형 베이스코트에는 다량의 유기용제가 배합되어 있어 자원절약 공해방지등의 관점에서도 바람직하지 않다. 또 하이소리드형 도료는 유기용제의 삭감에는 스스로 그 한계가 있으며, 이것을 베이스코트에 사용하면 은색등의 옅은 색 메탈릭에서는 흰 마무리를 얻을 수 없다는 결점이있었다. 또 카티온 전착도장, 중간도장, 수성 메탈릭베이스도료 및 분체크리어 도장에 의한 도장공정도 있으나 공정을 줄이는 관점에서 보아도 총원가가 높아진다는 결점이 있었다.

그리하여 본 발명자들은 상기 여러가지 결점을 해소하고 도장공정이 간략화되고 또한 도막의 완성외관이 현저히 향상되고 또한 자원절약 공해대책상 극히 유리한 도장방법의 개발을 목적으로 예의 연구를 행하였다.

이결과 내후성이 양호한 특정조성의 카티온 전착도료 수성 또는 유기용제계의 착색도료(제1상층도장) 및 분체도료(제2상층도장)를 사용함으로써 중간층 도료를 사용하지 않고 상기 목적을 달성시킬 수 있는 것을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

본 발명에 의하면, (i) (A) 표면장력이 40-60dyne/cm이며, 또한 산으로 중화시킴으로써 음극에 전착 가능한 수성옥을 형성시킬 수 있는 에폭시계 카티온 전착성수지 및 (B) 표면장력이 25-45dyne/cm인 비이온계 피막형성 수지를 수지(A) : 수지(B)=60 : 40-98 : 2의 범위내의 중량비로 함유하고 또한 수지(A)의 표면장력이 수지(B)의 표면장력보다 큰 복층막 형성용 카티온 전착도료를 도장하고 가열 경화후 (ii) 제1상층도장을 하여 수성 또는 유기용제계 착색도료를 도장하고, (iii) 제2상층도장을 하여 착색되어 있어도 좋은 투명의 도막을 형성시킬 수 있는 분체도료를 도장한다, 는 것을 특징으로 하는 도장방법이 제공된다.

본 발명의 특징은 종래에 일반 중간층 도장 도료를 도장하지 않고 상기 (i)의 특정카티온 전착도료 도장면에 상층도료로서의 상기 (ii) 및 (iii)의 도료를 차례로 도장하는데 있다.

즉, 본 발명에서 사용하는 상기 (i)의 카티온 전착도료는 1회의 전착도장에 의해서 하층부(금속기체 표면측 이하갈음)에 주로 방식성 수지가 분포되고 또한 상층부에 주로 내후성 수지가 분포되도록 농도구배를 갖는 복층막을 형성시킬 수 있다. 더 구체적으로는 이 카티온 전착도료는 예를들면 에폭시수지계 카티온 전착성 수지중에 내후성이 우수한 아크릴계 수지 폴리에스테르계 수지등의 비이온계 피막형성수지를 분산시킨것을 결합제성분으로 하는 카티온 전착도료이며, 이 비이온계 피막형성수지 입자가 에폭시 수지에 의해서 극히 안정되게 분산되어 저장안정성이 우수하고 또 상기 에폭시계 카티온 전착성 수지와 비이온계 피막형성수지를 특정비율로 배합하고 이들의 수지성분의 표면장력을 특정범위로 한정시키고 또한 전자의 표면장력을후자의 것보다도 크게하고 있으므로 그것으로 형성되는 카티온 전착옥을 사용하여 전착도장한 도막은 소부건조시키면 표면장력의 차에 의해서 비이온계 피막형성 수지가 상층부에 떠오르고 한편 에폭시수지는 금속기체 표면측 즉 하층부로 옮겨가고 그 결과 상층부를 주로하여 비이온계 피막형성 수지가 차지하고 하층부를 주로 에폭시수지가 차지하도록 농도구배를 갖는 복층막을 형성한다. 그 결과 1회의 전착도장 및 소부에 의해서 방식성 및 내후성이 우수한 복층도막을 형성할 수 있다.

그러기 위하여 본 발명의 방법에서는 이 카티온 전착도료의 소부경화도막면에 중간층 도장공정을 생략하고 상기 (ii) 및 (iii)의 상층도장 도막을 직접 실시해도 내후성 벗겨남(상층도막이 투과된 빛에 의해서 파라이머가 광열화를 일으켜 옥외에 노출중에 파라이머와 상층도장층간에서 박리가 생기는 현상)이 발생하는 일은 전무한 것이 판명되었다. 더우기 본 발명의 방법에 의하면, 중간층 도장공정이 생략되므로 도장공정이간략화되고, 도장원가를 줄일 수 있다는 이점이 있다.

본 발명에서 사용하는 성분(i)의 카티온 전착도료 도막은 내후성이 우수하고 구체적으로는 이 도료의 경화도막 단독을  $1100K.Juole/m^2 \cdot hr$ 의 광선을 40시간 조사시킨 후의 60도 경면반사율의 보지율이 통상 50%이상이며 바람직하기로는 60%이상일 수 있다.

다음에 상기 (ii)의 착색도료로서는 물 또는 유기용제를 용매 또는 분산매로 하는 메탈릭 또는 솔리드 칼러도료가 포함되고 이 착색도료는 일반적으로 저고형분 농도로 사용되므로 도착시키고나서 경화에 이르기까지의 체적 수축율이 크고 인편상(鱗片狀)의 메탈릭 안료가 피도장면에 대해서 평행으로 배향되기 쉽게 되어 번쩍이는 메탈릭감을 용이하게 얻을 수 있고, 또한 솔리드칼러 마무리를 해도 도착시에 발생된凹凸 면도평활화되기 쉽고 평활성, 선형성등도 우수하다는 이점이 있다.

또 상기(iii)의 분체도료는 유기용제를 전혀 포함하고 있지 않으므로 상기 수성도료와 같이 자원절약, 공해방지에 특히 유효하며, 더우기 60 $\mu$  이상의 두꺼운 막으로 도장할 수 있으므로 막두께감,

평활성, 선형성등의 완성외관이 우수한 도장면으로 완성시킬 수 있다는 특징이 있다.

아래에 본 발명의 도장방법에 관해서 더욱 구체적으로 설명하겠다.

#### (i) 카티온 전착도료

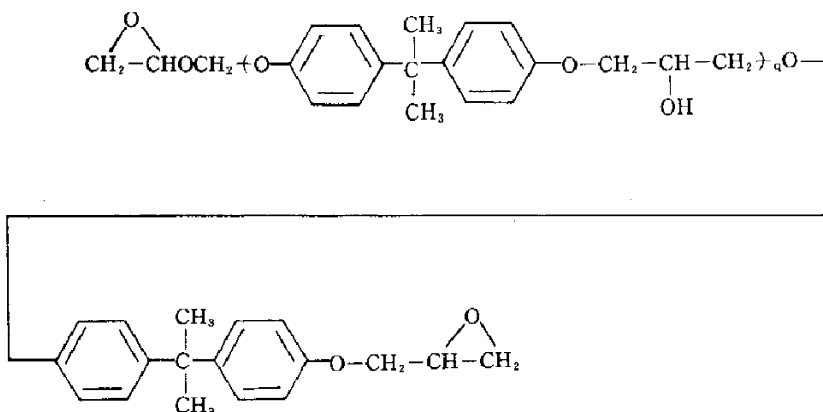
본 발명의 방법에 의해서 우선 금속기체 표면에 도장되는 카티온 전착도료는, (A) 표면장력이 40-60dyne/cm이며 또한 산으로 중화시킴으로써 음극에 전착가능한 수성욕을 형성시킬 수 있는 에폭시계 카티온전착성수지(이하 수지(A)라고 칭함) 및 (B) 표면장력이 25-45dyne/cm인 비이온계 피막형성수지(이하 수지(B)라 칭함)를 수지(A) : 수지(B)=60 : 40-98=2의 범위내의 중량비로 함유하고 또한 수지(A)의 표면장력이 수지(B)의 표면장력보다 큰 복층막 형성용 카티온 전착도료이다.

에폭시계 카티온 전착성수지(수지 A)로서는 종래로부터 카티온 전착도료 분야에 있어서 사용되고 있는 아민부가에폭시수지와 같은 폴리아민 수지, 예를들면 폴리에폭시드와 제1급모노 및 폴리아민, 제2급 폴리아민 또는 제1급, 제2급 혼합 폴리아민과의 부가물(예를들면 미국특허 제 3, 984, 299호 참조): 폴리에폭시드와 케티민화된 제1급 아미노기를 갖는 제2급모노 및 폴리아민과의 부가물(예를들면 미국특허 제 4, 017, 438호 참조), 폴리에폭시드와 케티민화된 1급 아미노기를 갖는 하이드록시 화합물과의 에테르화에 의해서 얻어지는 반응물(예를들면 특개소 59-43013호 공보 참조)등이 사용된다. 이들의 폴리아민 수지는 알콜류로 블록시킨 폴리이소시아네이트 화합물을 사용하여 경화시킬 수 있어서 전착도막을 형성한다.

또 블록이소시아네이트 화합물을 사용하지 않고 경화시킬 수 있는 아민부가 에폭시 수지도 사용할 수 있고, 예를들면 폴리에폭시드에  $\beta$ -하이드록시 알킬 칼바메이트기를 도입한 수지(예를들면 특개소 59-155470호 공보참조), 에스테르 교환반응에 의해서 경화시킬 수 있는 타입의 수지(예를들면 특개소 55-80436호 공보참조)등을 사용할 수도 있다.

수지(A)의 제조에 사용되는 상기 폴리에폭시드로서는 예를들면 폴리페놀을 알칼리 존재하에 에피크롤하이드린과 반응시킴으로써 제조할 수 있는 폴리페놀의 폴리그리시딜에테르가 포함되고 그와같은 폴리에폭시드의 대표예로는 비스(4-하이드록시 페닐)-2, 2-프로판, 비스(4-하이드록시페닐)-1, 1-에탄, 비스(4-하이드록시페닐)-에탄, 4, 4'-디하이드록시디페닐에테르, 4, 4'-디하이드록시 디페닐술폰, 페놀노보락, 크레졸노보락등의 폴리페놀의 그리시딜에테르 및 그 중합물을 들 수 있다.

상기 폴리에폭시드중에서 가격과 방식성이란 점에서 적합한 것은 수평균분자량이 적어도 약 380, 바람직하기로는 약 800-2, 000의 범위내 및 에폭시당량이 190-2, 000, 바람직하기로는 400-1, 000의 범위내의 폴리페놀의 폴리그리시딜에테르이고 특히 하기 일반식,



(q : 0-4)로 표시되는 폴리에폭시드이다.

단계(i)에서 사용되는 카티온 전착도료중의 에폭시계 카티온 전착성수지(수지(A))는 표면장력이 40-60dyne/cm, 바람직하기로는 45-55 dyne/cm의 범위내에 있을 필요가 있다. 표면장력이 40dyne/cm 보다 낮으면 비이온계 피막형성성수지(수지(B))와의 상용성이 너무 양호해져 소망의 농도구배를 갖는 복층막을 형성시키기 어려워지고, 더우기 이 도막이 내후성, 방식성 모두 우수치 못한 것으로 되기 쉽다. 반면에 표면장력이 60dyne/cm를 초과하면 농도구배가 극단적으로 진행되어 수지(A)와 수지(B)가 완전히 2층으로 분리되게 되어 수지(A)와 수지(B)의 층간 부착성이 떨어지는 결과로 되기 쉽다.

본 명세서에 있어서, 에폭시계 카티온수지(수지(A)) 및 후기하는 비이온계 피막형성수지(수지(B))에 대해서 말하는 "표면장력"은 다음과 같이하여 측정한다.

수지(A) 또는 수지(B)를 용제로 희석시키고, 탈지한 평활한 함석간상에 바고더에 의해서 건조도막으로 10nm가 되도록 도장한다. 도막을 실온에서 하루동안 건조시키고, 또 50℃/0.1기압에서 1시간동안 건조한 후에 실온에서 10분후에 다음 측정을 해한다.

탈이온수를 적하시키고 상기 건조수지와와의 접촉각( $\theta$ )을 측정한다. 이어서 Sell과 Neumann의 실험식,

$$\cos\theta = \frac{(0.015\gamma_s - 2)\sqrt{\gamma_s\gamma_L} + \gamma_L}{\gamma_L(0.015\sqrt{\gamma_s\gamma_L} - 1)}$$

식중,  $\gamma_L$  : 물의 표면장력(72.8dyne/cm)

$\gamma_S$  : 수지(A) 또는수지(B)의 표면장력

에 의해서 수지(A) 또는 수지(B)의 표면장력을 구한다.

단계(i)에서 사용하는 카티온 전착도료로 사용되는 비이온계 피막형성수지(수지(B))는 본 발명의 목적으로 특히 내후성이 우수한 수지이면 별경화성 수지 및 열가소성 수지의 어느 것이라도 좋으며, 이중 아크릴계 수지 폴리에스테르 수지, 폴리 에스테르 수지 및 실리콘변성 수지가 적합하게 사용된다. 이 수지(B)는 비이온계일것, 즉, 산중화에 의해서 카티온 성기가 생기도록한 관능기를 갖지 않을 것이 중요하고 또한 불가결한 것이다. 즉, 수지(B)가 이온성이면 그 표면장력이 커지므로 본 발명의 목적인 이상적인 농도구배를 갖는 복층도막을 얻기 위해서는 수지(B)의 골격부(비이온성부)를 표면장력이 작은 것으로 설계하지 않으면 안되고, 그 결과로서 형성되는 복층도막은 층간 부착성 및 내식성이 우수하지 못한 것으로 되기 쉽다.

이하 수지(B)로서 적합한 것에 관해서 더 구체적으로 설명하겠다.

비 이온계 아크릴계 수지로서는 예를들면 에틸(메타) 아크릴레이트, 에틸(메타) 아크릴레이트, 보틸(메타) 아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트등의 (메타)아크릴산의 알킬에스테르, 하이드록시 에틸(메타) 아크릴레이트 하이드록시프로필(메타)아크릴레이트등의 (메타) 아크릴산의 하이드록시알킬에스테르, 그리시딜(메타) 아크릴레이트, (메타)아크릴산등의 아크릴계 단량체 및 스티렌 및 그유도체(예를들면  $\alpha$ -메틸스티렌)과 같은 방향족 비닐화합물(메타)아크릴로니트릴, 브타디엔등 기타의 불포화 단량체를 물성에 응하여 1종 또는 2종이상 적의 선택하고 통상의 방법에 의해서(공)중합시킴으로써 얻어지는 것을 예로 들 수 있다.

이 아크릴계 수지는 수평균분자량이 약 3, 000-약100, 000, 바람직하기로는 약 4, 000-약 50, 000의 범위내의 것이 적합하다. 또 이 아크릴계 수지는 관능기로서 수산기를 함유시킨 경우에는 수지(A)의 가교제인 폴리이소시아네이트 화합물과 반응하여 가교경화시킬 수 있다.

수지(B)로서 사용되는 비이온계 폴리에스테르 수지로는 예를들면 프탈산 및 그 산무수물, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리메리트산 및 그 산무수물, 피로메리트산 및 그 산무수물, 헥사하이드로프탈산 및 그 산무수물, 호박산, 아디핀산, 피에린산, 세바신산, 브라시린산등의 다연기산 성분과 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 1, 6 - 헥산디올, 트리메롤프로판, 그리세린, 펜타에리스리톨, 트리스크로데칸디메타놀등의 폴리올성분을 통상의 방법에 의해서 축합중합시킴으로써 제조할 수 있는 것이 포함된다. 그때 말단봉쇄제로서 예를들면 안식향산, p-t-브틸안식향산등을 사용하여 분자량을 조절해도 좋다.

또 수지(B)로서는 상기한 아크릴계 수지와 폴리에스테르 수지를 브랜드한 것도 사용할 수 있으며, 또 폴리에스테르 변성(그래프트)아크릴수지, 아크릴 변성(그래프트)폴리에스테르 수지도 상기 원료를 조합시킴으로써 합성할 수 있고, 그들도 또 수지(b)로서 사용할 수 있다.(이들을 본 명세서에서는 "폴리에스테르변성수지"라 총칭한다)

또 수지(B)로 사용되는 비이온계 실리콘 변성수지에는 기체수지, 예를들면 상기한 아크릴계 수지 또는 폴리에스테르 수지, 또는 알키드 수지등을 실리콘 수지로 변성시킨 것이 포함되고 실리콘수지의 사용량은 수지전체의 50중량%이하, 바람직하기로는 3-45중량%의 범위내이다. 실리콘수지의 함유량이 50중량%를

초과하면 상층도막과의 층간부착성이 저하된다. 또 수지(A)와 수지(B)가 완전히 2층으로 분리되고, 층간의 부착성도 나빠지는 경향이 있다.

기체수지를 변성시키기 위하여 사용되는 실리콘 수지는 통상 수평균 분자량이 바람직하기로는 약 500-약2, 000의 범위내에 있다. 분자중에 수산기, 알콕시기와 같은 반응성기를 2개이상 갖는 올가노폴리실록산 수지이고, 예를들면 Z-6018(Dow Corning사 제품, 분자량 1600 Z-6188(Dow Corning사 제품, 분자량 650)을 위시하여 Sylkyd 50, DC-3037(Dow Corning사 제품), KR-216, KR-218, KSP-1(노브시실리콘(주) 제품) TSR-160, TSR-165(도오교오 시바우라덴기(주) 제품) SH5050, SH6018, SH6188(도오레 실리콘(주) 제품)등을 사용할 수 있다.

실리콘 변성수지는 상기한 실리콘 수지와 수산기 및/또는 카복실기를 갖는 기체수지, 예를들면 아크릴계수지, 폴리에스테르 수지등을 상기한 사용비율로 그 자체공지의 방법으로 공중합시킴으로써 제조할 수 있다.

수지(B)는 표면장력이 25-45dyne/cm, 바람직하기로는 28-40dyne/cm의 범위내에 있을 것이 필요하다. 표면장력이 25dyne/cm보다 작으면 형성된 도막과 상층도장 도막과의 층간 부착성이 저하되고, 또 수지(A)와 수지(B)가 완전히 2층으로 분리하고 층간부착성도 나아진다. 반면에 표면장력이 45dyne/cm을 초과하면 수지(A)와의 상용성이 너무 양호해져 소망하는 농도구배를 갖는 복층막이 형성되기 어렵게 되고, 또 도막의 내후성, 방식성이 모두 우수하지 못한 결과가 된다.

공정(i)에서 사용되는 카티온 전착도료에 있어서 상기한 수지(A) 및 수지(B)의 표면장력이 각각 상기 특정범위에 있으며, 또한 수지(A)의 표면장력이 수지(B)의 표면장력보다 크면 농도구배가 있는 복층막을 형성할 수 있으나, 바람직하기로는 수지(A)와 수지(B)의 표면장력의 차가 5dyne/cm 이상 더 바람직하기로는 10-20dyne/cm의 범위내가 되도록 양성분을 선택하여 조합시키는 것이 복층막의 형성이 용이하고 신속하며 실용적이다.

또 복층막의 형성을 더 용이하게 하려면 수지(A)와 수지(B)간의 상용성이 불상용 또는 난상용의 관계에있는 조합으로 된것을 선택하면 된다. 수지(A)와 수지(B)간의 상용성이 "불상용" 또는 "난상용"과는 다음내용을 의미한다. 수지(A) 및 수지(B)를 동중량부의 비율로 혼합시킨 후에 유기용제등에 용해시키고, 테프론판에 약 70미크론의 막두께가 되도록 균일하게 에어스프레이하고, 이어서

160-220℃의 사이의 일정한 온도로 15-60분 사이의 일정한 시간 소부한 후 빙냉하여 얻어지는 단리 피막에 대해서 광선투과율을 측정했을 때에 자외선의 광선(파장 약 300밀리미크론) 및 가시부의 광선(파장 약 500밀리미크론)에 대해서 투과율이 각각 0- 약 70%의 값을 나타내는 것을 의미한다.

공정(i)에서 사용하는 카티온 전착도료는 이상 기술한 수지(A) 및 수지(B)를 그 자체가 기지의 방법이고, 수중에 분산 및/또는 용해시킴으로써 조제할 수 있다. 예를들면 (1) 수지(A) 및 수지(B)를 수혼화성유기용제중에 용해시킨 상태에서 물 및 산(예를들면 초산, 외산, 유산, 인산, 황산등의 수용성 유기산 또는 무기산)과 혼합하여 중화시켜 수성옥을 형성하든지, (2) 수지(A)를 수성매제중에 분산시키고 산으로 중화시켜 수성옥을 형성하고 그 수성옥중에 수지(B)의 수혼화성 유기용제 용액을 호모디나이지등을 사용하여 강제분산시키는 등의 방법으로 조제할 수 있다. 상기 (1) 및 (2)중 어느 방법에 의해서 얻어지는 조성물에 있어서도 수지(B)의 입자는 수지(A)의 중화물에 의해서 씌워져 수중에 극히 안정되게 분산되고 장기간에 걸쳐서 우수한 저장안정성을 나타낸다.

공정(i)에서 사용하는 카티온 전착도료의 조제에 있어서는 수지(A) 및 수지(B)는 각각 단독 또는 2종이상 조합시켜 사용할 수 있다. 수지(A)와 수지(B)의 사용비율은, 수지(A):수지(B)=60-40-98 : 2, 바람직하기로는 70:30-95:5의 범위내로 할 수 있다.

상기한 범위외의 배합비율로는 효과적인 농도구배를 갖는 복층막을 얻을 수 없고, 내후성 또는 방식성이 우수하지 못한 결과가 된다.

상기 카티온 전착도료에는 상기한 수지(A) 및 수지(B)이외에 적의 필요에 응하여 통상도로 분야에서 사용되고 있는 착색안료, 방색안료, 체질안료, 첨가제등을 첨가시킬 수 있다.

또 수지(A)로서 경화제와의 병용에 의해서 경화시키는 타입의 에폭시계 카티온 전착성 수지를, 사용할 경우에는 이 조성물에 경화제로서 폴리이소시아네이트화합물, 예를들면 이소호론이소시아네이트, 4, 4'-디페닐메탄다이소시아네이트등의 불록화물을 소정량 배합시킬 수 있다.

공정(i)에서 사용하는 카티온 전착도료를 피도물에 전착도장하는 방법 및 장치로서는 종래부터 음극 전착도장에 있어서 그 자체 사용되고 있는 공지의 방법 및 장치를 사용할 수 있다. 그때에 피도물을 음극으로하고 양극으로는 스테인리스 또는 탄소판을 사용하는 것이 바람직하다. 사용할 수 있는 전착도장 조건은 특히 제한되는 것은 아니지만 일반적으로는 욕온 : 20-30℃, 전압:100-400V(바람직하기로는 200-300V), 전류밀도: 0.01-3A/dm<sup>2</sup>, 통전시간 : 1-5분, 곡면적비(A/C) : 2/1-1/2, 극간거리 : 10-100cm, 교반상태에서 전착하는 것이 소망된다.

음극의 피도물상에 석출된 도막은 경화도막에 따라서 10-50μ, 특히 20-40μ의 막두께가 바람직하다. 이석출된 도막을 세정후에 약 150-약 230℃에 약 10-30분간 소부시켜서 경화시킬 수 있다. 이 경화처리에 의해서 금속기체에 접하는 부분에는 에폭시계수지(수지(A))가 프라이머층의 표면부분에는 피막형성수지(수지(B))가 우선적으로 분포된 다층구조가 형성된다. 이것을 가열용융상태에서 양 수지가 주로 표면장력의 차로 층분리를 하도록 작용하기 때문이라고 생각된다.

이와같이하여 형성되는 전착도막층이 다층분포구조를 갖고 있는 사실은 도막을 금속기체방향(두께방향)으로 향하여 최상층, 중간층 및 최하층의 3층으로 분할하고, 이 분할층에 있어서의 수지(B)의 분배율(함유중량%)를 구함으로써 확인할 수 있다. 상기 카티온 전착도료로 형성되는 전착 파라미층에 있어서는 일반적으로 최상층에서는 수지(B)의 분배율이 50%이상, 바람직하기로는 70-95%이며, 최하층에 있어서는 수지(B)의 분배율은 10%이하, 바람직하기로는 5%이하가 된다.

### (iii) 착색도료

본 발명의 방법에 의해서 전술한 단계 공정(i)에 있어서, 형성되는 카티온 전착도막상에 제1상층도장으로서 도장되는 착색도료는 기체수지, 경화제, 착색제, 및 물 및/또는 유기용제를 주성분으로 하는 수성 또는 유기용제계의 열경화성 도료, 바람직하기로는 수성도료를 포함한다.

기체수지는 상기 착색도료에 의한 도막의 주성분이며, 내후성이 양호하고, 물 및/또는 유기용제에 용해 또는 분산시킬 수 있는 도료용 수지가 바람직하고 예를들면 도료의 비히클로서 통상 사용되는 타입의 아크릴수지, 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 우레탄 수지등을 예로 들 수 있다.

이들 기체수지를 수성도료에 사용하는 경우에 상기의 수지는 일반적으로 수용성화 또는 수분산화된다. 상기 기체수지의 수용성화 또는 수분산화는 이 수지에 원칙적으로는 수용성화 또는 수분산화시키는데 충분한양의 친수성기 예를들면, 카복실기(-COOH), 수신키(-OH), 에틸올기(-CH<sub>2</sub> OH), 아미노기(-NH<sub>2</sub>), 술폰기(-SO<sub>3</sub>H), 폴리옥시에틸렌결합(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)n등을 도입, 함유하는 것이지만 가장 일반적인 것은 카복실기를 함유시키는 것이며, 이것은 중화되어 알칼리염을 만듦으로써 수용성화 또는 수분산화시킬 수 있다. 수용성화 또는 수분산화에 필요한 카복실기의 양은 수지의 골격이나 기타 친수성기의 함유량, 중화제의종류, 중화당량에 따라서 변화되지만 일반적으로는 산가에 의해서 적어도 10이상, 바람직하기로는 30-200이다. 이와같은 수용성화 또는 수분산화 수지는 일반적으로 알칼리성 물질 예를들면 수산화나트륨 각종 아민등으로 중화시킴으로써 수용성화 또는 수분산화시킬 수 있다.

상기 아크릴 수지로는 예를들면, α, β-에틸렌성 불포화 카본산, 하이드록실기, 아마이드기, 에틸올기등외관능기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르 및 기타의(메타)아크릴산 에스테르, 스티렌등을 공중합시켜 얻어지는 산가 10-100 및 수산기가 약 20-200의 것을 예로 들 수 있다.

폴리에스테르 수지로는 다염기산, 다가알콜, 변성유를 통상의 방법으로 축합반응시켜서 얻어지는 것이다. 또 에폭시 수지로는 예를들면 에폭시기와 불포화기방산과의 반응에 의해서 에폭시 에스테르를 합성시키고이 불포화화기에 α, β-불포화산을 부가시키는 방법이나 에폭시 에스테르의 수산기와 프탈산이나 트리메리트산과 같은 다염기산을 에스테르화시키는 방법등에 의해서 얻어지는 에폭시에스테르 수지를 들 수 있다.

우레탄 수지로는 상기 아크릴수지, 폴리에스테르 수지, 또는 에폭시수지에 디이소시아네이트 화합물

을 반응시켜서 고분자량화시킨 것을 예로 들 수 있다. 이것은 주로 수분산성수지로서 사용된다.

또 상기 수지의 수분산화는 상기 모노머 성분을 계면활성제나 수용성 수지의 존재하에 유화중합에 의해서 중합시킴으로써 달성된다. 또 상기 수지를 예를들면 유화제등의 존재하에 수중으로 분산시킴에 의해서도 얻어진다. 이 수분산화에 있어서 기체수지중에 상기 친수성기를 전혀 포함하고 있지 않아도 좋고 또는 상기 수용성수지보다도 적게 함유할 수 있다.

이중에서 아크릴수지의 수분산액으로는 종래로부터 기지의 예를들면 폴리옥시에틸렌 노닐페닐에테르 등의 논이온계면활성제, 폴리옥시에틸렌알킬 아릴에테르 황산 에스테르염등의 아니온계 계면활성제, 산가 20-150정도, 수평균분자량 5000-30000정도의 아크릴 수지등의 수용성 수지등의 분산안정제의 존재하에 아크릴계 단량체 및 필요에 응하여 다른 공중합성 단량체를 중합시킴으로써 조제되는 평균 입자 0.05-1.0 $\mu$ m 정도의 범위에 있는 수분산체가 바람직하다.

중합에 제공되는 상기 단량체로는 예를들면(메타)아크릴산, 마레이산, 프말산, 이타콘산, 마레인산, 또는 프말산의 반에스테르화물등의  $\alpha$ ,  $\beta$ -에틸렌성 불포화 카본산, 에틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 브틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트등의 (메타)아크릴산에스테르, 하이드록시에틸(메타)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메타)아크릴레이트등의 하이드록시기함유(메타)아크릴산에스테르, N-프로폭시에틸(메타)아크릴아미드, N-브록시에틸(메타)아크릴아미드, 그리시딜(메타)아크릴레이트, 스티렌, 초산비닐등의 중합성 불포화 단량체를 들 수 있다.

또 상기 중합성 불포화 단량체에는 필요에 응해서 다관능성 단량체, 예를들면 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1, 6-헥산디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메타)아크릴레이트, 아릴(메타)아크릴레이트, 트리아크릴산, 트리에틸올프로판등도 소량 병용할 수 있다.

아크릴수지의 분산액은 다만중합법에 의해서 얻어지는 것이 바람직하다. 즉, 최초로  $\alpha$ ,  $\beta$ -에틸렌성 불포화산을 전혀 함유하지 않든지 또는 소량 함유한 단량체를 중합시키고, 이어서,  $\alpha$ ,  $\beta$ -에틸렌성 불포화산을 다량으로 함유한 단량체를 공중합시킴으로써 얻어지는 다만 중합 에말준은 중화제를 사용하여 중화시킴으로써 중점(增粘)되므로 도장작업성의 면에서 바람직한 것이다. 사용하는 중화제는 암모니아 또는 수용성 아미노화합물 예를들면 모노메타놀아민, 에틸아민, 디에틸아민, 디에틸아민, 트리메틸아민, 프로필아민, 디프로필아민, 이 소프로필아민, 디소프로필아민, 트리에틸아민, 브틸아민, 디브틸아민, 2-에틸헥실아민, 에틸렌디아민, 프로판디아민, 에틸메타놀아민, 디메틸메타놀아민, 디에틸메타놀아민, 올호린등이 사용되지만 특히 제3급 아민인 트리에틸아민, 디에틸메타놀아민등이 바람직하다. 또 고산가 아크릴수지나 중점제를 첨가시킴으로써 중점시킨 것도 본 발명의 목적에 대해서 유용하다.

이 수분산액중의 아크릴수지는 그 기계안정성, 저장안정성등의 성능면에서는 분산입자를 가교시킨 쪽이 유리하다. 또 이 수분산액에는 필요에 응하여 종래로부터 공지의 방법에 의해서 제조되는 폴리 에스테르계, 폴리우레탄계의 수분산성 수지를 병용할 수 있다.

한편 유기용제계 도료는 전술한 바와같은 기체수지(카복실기와 같은 친수기는 도입, 함유되어 있을 필요는 없다)를 도료에 통상사용되고 있는 유기용제 예를들면 트루엔, 키시렌, 헥산, 헵탄등의 탄화수소계용제, 초산에틸, 초산브틸, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노브틸에테르아세테이트등의 에스테르계 용제, 헥실에테르, 에틸렌 글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜디브틸에테르등의 에테르계 용제, 브타놀, 프로파놀, 옥타놀, 시크로헥사놀, 디에틸렌글리콜 등의 알콜계 용제, 메틸에틸 케톤, 메틸이소브틸케톤, 시크로헥사논, 이소호론등의 케톤계용제등에 용해 또는 분산시킴으로써 조제할 수 있다.

이들 유기용제계 도료의 형태로는 용액형, 하이소리드형 비수분산액형등중의 어느 타입의 것이라도 좋다. 착색도료에 함유시킬 수 있는 경화제는 상기 기체수지를 가열에 의해서 3차원적으로 가교경화시키기 위한것이며, 구체적으로는 메라민, 벤조구아나민, 요소등과 포름알데하이드와의 축합 또는 공축합 또는 저급 1가 알콜로 에테르화하는 등에 의해서 얻어지는 아미노수지가 바람직하게 사용된다.

또 폴리이소시아네이트화합물(예를들면 톨리렌 디이소시아네이트, 디페닐에탄디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소호론디이소시아네이트등) 또는 블록폴리 이소시아네이트화합물(예를들면 이들의 폴리이소시아네이트중의 이소시아네이트기를  $\epsilon$ -카프로락톤, 알콜류, 페놀류등으로 봉쇄한 기등)도 경화제로서 바람직하게 사용할 수 있다.

기체수지와 경화제와의 비율은 목적에 응해서 임의로 선택할 수 있으나 예를 들면 양 성분의 합계중량에준하여 기체수지가 60-90% 특히 70-85%, 경화제가 40-10%, 특히 30-15%가 적합하다.

한편 본 발명방법에 사용하는 착색도료중에 배합하는 착색제로는 a) 메탈릭안료, b) 착색안료, c) 염료등이 포함되는데 특히, 앞의 2가지가 바람직하다. 이하 이들에 대하여 구체적으로 설명한다.

#### (a) 메탈릭 안료

상기 수성 또는 유기용제계 도료에 배합시킬 수 있는 메탈릭안료는 예를들면 알루미늄프레이크, 동브론스프레이크, 스테인리스, 황동등의 금속프레이크 안료를 예로 들 수 있다.

또 긴쪽방향의 치수가 5-50 $\mu$ , 바람직하기로는 10-30 $\mu$ 이고, 짧은쪽 방향의 치수가 1-30 $\mu$ , 바람직하기로는 10-20 $\mu$ 의 프타로시아닌 판상결정도 메탈릭 안료로서 사용할 수 있다. 프타로시아닌으로는 예를들면 프타로시아닌동, 프타로시아닌 코발트, 프타로시아닌석, 배위금속으로서 다른 금속원자를 함유하는 프타로시아닌등을 예시할 수 있고, 또 이 프타로시아닌을 구성하는 벤젠 환상에는 1-16 개의 염소원자, 수소원자등의 할로겐원자가 치환되어 있어도 좋다. 이와같은 프타로시아닌 판상결정의 구체에로서는 프레이크 피그먼트 FA 7305(서독 BASF 사제)등을 예시할 수 있다.

상기 프타로시아닌 판상결정은 반투명이며, 그 개개의 입자에 빛을 쏘일 때 반사광은 브론즈색, 투

과광은 청색이므로 이 프타로시아닌 판상결정을 배합시켜 되는 도료를 도장한 도막은 정면이 브론즈색, 세이드가 청색을 지닌 색으로 된다.

상기 프타로시아닌 판상결정은  $1\mu$  이하의 착색안료 및 마이카로 되는 군으로부터 선택된 적어도 1종과 조합시켜서 사용하는 것이 바람직하다.

$1\mu$  이하의 착색안료로는 예를들면 무채색안료, 유채색안료등을 들 수 있다. 무채색 안료의 구체적으로는 티탄화이트, 카본블랙등을 예시할 수 있다. 또 유채색 안료는 티탄화이트와 1 : 1로 혼합시켜 얻어지는 색이 만셀색상으로 Y, YG, G, BG, PB, P 또는 RP인 안료인 한 종래공지의 것을 널리 사용할 수 있으며, 이중에서도 되도록이면 투명성이 높은 안료가 적합하다. 착색도료중에 상기  $1\mu$  이하의 안료를 배합함으로써 하기에 나타난 바와같은 효과가 발휘된다. 즉, 상기한 특정의 프타로시아닌 판상 결정을 착색성분으로서 배합시킨 도료조성물을 사용하면 정면이 브론즈색, 세이드가 푸른기를 띠는 색을 갖는다. 소위 색상방향성을 갖는 도막을 형성할 수 있으나, 이 세이드의 푸른기를 적극적으로 이용하여 사용하는  $1\mu$  이하의 안료의 색상을 선택함으로써 다시 정면/세이드의 색상차를 강조시킬 수 있다. 환언하면, 정면이 브론즈색에 대해서 세이드가 녹색이라는 보색관계도 가능해진다.

또 마이카로는 종래 공지의 것을 널리 사용할 수 있으며, 예를 들면 투명 펄 마이카(인편상, 운모), 착색마이카(인편상 운모를 산화철로 과복), 간섭마이카(인편상 운모를 2산화 티탄으로 피복)등을 들 수 있다. 마이카를 배합시킴으로써 하기에 나타난 바와같은 효과가 발휘된다.

즉, 상기 특정의 프타로시아닌 판상 결정을 착색성분으로서 배합시킨 도료에 있어서는 착색안료를 배합시키지 않은 경우라도 명도 2-3의 중채색정도의 도막밖에 얻을 수 없다. 이 도막의 명도는 동시에 명도가 높은 안료 예를들면 티탄화이트, 아조오렌지를 배합시킴으로써 향상되지만 그 한쪽에 있어서 프타로시아닌 판상결정의 반짝임이 그 주변의 고명도 때문에 감소되고 소기의 효과가 발휘되기 어려워지는 경향이 생긴다. 이것에 대해서 상기 마이카를 프타로시아닌 결정과 더불어 배합하면 소기의 효과의 발휘를 손상시킴이 없이명도반을 향상시킬 수 있다는 이점이 있다. 또 사용되는 마이카, 특히 색조가 다른 착색 마이카등을 몇가지 조합시킴으로써 색상의 변화가 특수한 도막을 형성시킬 수 있다. 또한 인편상의 그래파이트 입자를 메탈릭안료로 사용할 수도 있다.

이 인편상의 그래파이트 입자는 광휘성 안료이며, 흑색의 특수한 번쩍임을 갖고. 있고 그 형상은 긴 쪽방향척수가  $5-50\mu$  짧은쪽 방향 척수가  $1-30\mu$ 가 바람직하고 구체적으로는 시바가이키사제 상품명"GRA-PHITAN 6154"을 들 수 있다.

이 인편상 그래파이트 입자는 명도나 색상을 조정하기 위하여 필요에 응하여 대 전술한 바와같은 다른 메탈릭 안료나 후술하는 착색안료나 체질안료등으로부터 선택된 1종 이상을 병용할 수 있다.

특히 상기 그래파이트 입자와 더불어 운모분말을 산화 티탄 및/또는 산화철로 피복한 투명 펄마이카, 착색 마이카, 간섭마이카등의 펄마이카, 특히 약  $5-60\mu$ 의 긴쪽방향 척수와 약  $0.25-1\mu$ 의 두께를 갖는 것을 병용하면 외부로부터 입사하는 빛이 펄마이카 안료에 있어서는 진주와 같은 광택을 발하고 한편 인편상 그래파이트 안료에 의해서 독특한 금속과 같은 광택을 발하고 이 2자의 빛이 서로 간섭하여 펄마이카 안료의진주와 같은 광택은 더 다채로운 반짝임을 보이며, 또한 깊이감이 있는 변화가 풍부하면 미장성이 우수한 독특한 필조메탈릭으로 마무리시킬 수 있고 더우기 종래보다도 고명도의 색채의 도료를 용이하게 도장할 수있는 것이다.

#### (b) 착색안료

전술한 수성 또는 유기용제계 도료에 배합할 수 있는 착색안료로서는 예를들면 2산화티탄, 산화철, 산화크롬, 크롬산염, 크롬티탄엘로, 고발트블루, 카본블랙등과 같은 무기안료, 프타로시아닌 블루, 프타로시아닌그린, 칼바졸바이오레트, 안트라피리미진 엘로, 아조오렌지, 프라반스론 엘로, 이소인도린 엘로, 아조 엘로, 인다스론 블루, 디브롬안자스론레드, 파리렌레드, 아조레드, 안스라키논레드, 키나크리돈레드, 키나크리돈바이오레트 등과 같은 유리안료를 들 수 있다. 또 예를 들어 탈크, 바라이트 실리카, 카오린등의 체질안료도 배합시킬 수 있다. 이들은 입경이  $1\mu$  이하인 것이 바람직하다.

#### (c) 염료

본 발명에 의한 착색도료에 배합시킬 수 있는 염료로는 내광성, 물이나 유기용제와의 용해성등의 우수한 염료를 사용할 수 있다. 구체적으로는 모노아조염료, 폴리 아조염료, 금속착염 아조염료, 피라조론아조염료, 스틸벤아조염료 및 티아졸아조염료와 같은 아조염료, 안트라키논유도체 및 안트라퀴노도체와 같은 안트라키논염료, 인디고유도체, 티오인디고 유도체와 같은 인디고이드염료, 프타로시아닌 염료, 디페닐메탄 염료, 트리페닐메탄염료, 키산틴 염료 및 아크리딘 염료와 같은 카보늄 염료, 아딘 염료, 옥시던 염료, 티아딘 염료와 같은 키논이민 염료, 폴리메틴(또는 시아닌)염료, 아디메틴 염료와 같은 베틴염료, 키노린염료, 니트로염료, 니트소염료, 벤조키논 및 나프트키논염료, 나프탈이미드염료, 페리논 염료등을 들 수 있으며 이들로부터 선택된 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

이들의 염료는 전술한 메탈릭 안료, 착색안료나 체질안료등으로부터 선택된 1종이상을 병용할 수 있다. 착색도료에 있어서의 상기 각 성분의 비유는 목적에 따라 임의로 선택할 수 있으나 예를들면 기체수지와 경화제는 이 양성분의 합계중량에 대하여 전자가 60-90중량%, 특히 70-85중량%, 후자가 40-10중량%, 특히 30-15중량%의 범위내가 바람직하다.

한편 착색제는 소망하는 메탈릭감이나 색채, 광선투과율등에 따라서 적의의 양을 배합시킬 수 있고, 예를들면 전술한 금속메탈릭 안료나 착색안료의 경우에는 기체수지와 경화제를 합제시킨 수지고형분 100중량부에 대해서 일반적으로 1-250중량부, 바람직하기로는 2-150중량부의 범위로 배합시키는 것이 적당하다. 또 메탈릭안료로서의 프타로시아닌 판상결정은 수지고형분 100중량부에 대해서 일반적으로 0.1-30중량부, 바람직하기로는 5-45중량부의 범위로 배합시킬 수 있으며, 또 이것과 조합시켜 사용되는  $1\mu$  이하의 착색안료의 양은 그 종류등에 따라서 상이하지만 통상은 수지고형분 100중량부

에 대해서 50중량부이하 바람직하기로는 0.1-20중량부의 범위이지만 더 구체적으로 예를들면 티타늄이트의 경우에는 수지고형분 100중량부에 대해서 10중량부이하, 바람직하기로는 0.1-5중량부의 범위 그리고 카본블랙의 경우에는 수지고형분 100중량부에 대해서 5중량부이하, 바람직하기로는 0.1-2중량범위가 특히 적합하다. 또 유채색 안료의 경우에는 수지고형분 100중량부당 20중량부 정도이하가 바람직하고 1.0-10중량부 정도가 특히 바람직하다. 또 마이카의 양은 수지고형분 100중량부당 통상 15중량부정도이하, 바람직하기로는 0.5-10중량부 정도로 하는 것이 좋다.

또 인편상 그래파이트 입자를 메탈릭 안료로서 사용하는 경우 수지고형분 100중량부에 대해서 통상 1-40중량부, 특히 10-35중량부의 범위로 배합시키는 것이 바람직하다. 또 이것에 대해서는 상기 프타로시아닌판상류 결정에 관해서 기술한 것과 같은 양으로 착색안료나 마이카를 병용할 수 있다.

다음에 염료도 소망하는 색채등에 따라서 적의 양을 배합시킬 수 있으나 일반적으로는 수지고형분 100중량부에 대해서 0.5-20중량부, 바람직하기로는 0.5-10중량부의 범위로 할 수 있다.

본 발명에 사용하는 착색도료는 상기한 기체수지, 경화제 및 안료를 통상의 방법에 의해서 탈이온수 및/또는 유기용매 필요에 따라서는 증점제, 소포제등의 첨가제를 더 가하여 고형분 10-40중량%정도, 점도800-5000cps/6rpm(B형 점도계) 정도로 조정하여 얻어진다.

상기 착색도료는 상기 공정(i)에 있어서 형성되는 카티온 전착가별 경화도막면상에 예를 들면 10-50  $\mu$  정도의 경화막 두께가 되도록 스프레이 도장등에 의해서 도장할 수 있다.

이상 기술한 바와같이 착색도료의 도막면상에는 후술하는 입체도료를 직접도장할 수 있으나 그 전에 추가되는 착색 도료에 의한 도장으로서 메탈릭안료 또는 착색도료를 함유하는 도료를 도장한 위에 전술한 것과같은 기체수지, 경화제, 염료 및 물 및/또는 유기용제를 주성분으로 하여 필요에 따라서 각종 안료를 배합시킨 별경화성 도료를 겹쳐 도장하고 있다. 이 염료 함유도료는 예를들면 10-50  $\mu$  정도의 경화막 두께가 되도록 스프레이 도장등에 의해서 도장할 수 있다.

또 전술한 바와같이하여 착색도료가 도장된 위에 착색도료에 의한 제1상층도장의 하나로서 부가적으로 필안료도료를 겹쳐 도장할 수도 있다.

필안료함유 도료는 필안료로서  $\alpha$ -산화철 결정입자를 적어도 80% 함유하는 산화철 입자를 2산화티타늄으로 피복하여 되고 또한 긴쪽방향척수(평균입자경)가 5-30  $\mu$ , 두께가 긴쪽방향의 1/10-1/20인 필안료를 함유하여 되고, 원칙으로는 전술한 바와같은 착색제를 함유하고 있지않은 도료가 적합하다.

더 구체적으로는 이 필안료, 기체수지 및 경화제를 주요성분으로 하는 액상도료이며, 수성 또는 유기용제계중의 어느 것이라도 지장없다.

이들중에서 기체수지 및 경화제는 착색도료에 관해서 설명한 것으로부터 선택된 것을 사용하는 것이 바람직 하다.

필안료는  $\alpha$ -산화철( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 결정입자를 주성분으로하는 평판상(6각판상)의 운모상산화철을 심부로하고, 그 표면을 2산화티타늄으로 피복한 안료이다. 이 심부를 형성하는 평판운모상 산화철은  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 적어도 80중량%, 바람직하기로는 90중량%이상, 더욱 바람직하기로는 98중량%이상 함유하고  $\text{SiO}_2$ 나  $\text{FeO}$ 등은 거의 또는 전혀(어느것이나 0.5중량%이하) 함유하고 있지않고 그 자체는 반짝반짝하는 광휘감을 갖고 있다.

2산화티타늄을 피복하여 된 필안료는 평판상(6각판상)이고, 그 긴쪽 방향척수는 5-15  $\mu$ , 바람직하기로는 10-15  $\mu$  이고, 두께는 긴쪽방향의 1/10-1/20, 바람직하기로는 1/10-1/15이다. 또 이 필안료의 긴쪽방향의 척수는 레이저에 의한 입도분포측정기(PARTICLE SIZER 2200, MALVERN(영국)제)에 의해서 측정한것이다. 이 필안료의 긴쪽방향 척수에 관해서는 그 대부분(예를들면 약 90중량% 이상, 바람직하기로는 95중량% 이상)은 30  $\mu$  이하로 분포되어 있으며, 여기에서 "긴쪽방향척수(평균중심입경)이 5-15/ $\mu$ "라 함은 이범위내의 것이 전 필 안료중 40중량%이상 바람직하기로는 50중량%이상 함유하고 있는 것을 말하며, 그리고 "바람직하기로는 10-15  $\mu$ "라 함은 전 필 안료중 이 범위의 것을 25중량% 이상 특히 32중량% 함유하고 있는 것이 적합하다는 것이다. 그런데 15  $\mu$ 보다 크고 또한 30  $\mu$ 이하의 필안료의 함유율은 전 필 안료중 45중량%이하 특히 43중량%이하일 것이 중요하다.

상기 산화철 입자표면을 피복하는 2산화티타늄은 일반적으로 아나타제형이지만 루틸형을 사용하면 내후성이 향상된다.

상기에서 사용되는 필안료에 관하여 피복된 2산화티타늄의 비율이 필안료 전중량에 대하여 0.1-30중량%, 특히 0.3-30중량%가 바람직하다.

이와같은 필안료는 상기 산화철입자를 황산티타닐( $\text{TiOSO}_4 \cdot 5.2\text{H}_2\text{O}$ ), 4염화티타( $\text{TiCl}_4$ ), 황산질코늄( $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )등의 금속산화물(수산화물로도 가능)의 용액중에서 가열처리하고 수세, 건조함으로써 얻어진다. 또 이 건조물을 약 600 $^{\circ}\text{C}$ 로 배소시켜 결정화시키면 내후성, 광택이 향상된다. 이들은 황산알루미늄( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/18\text{H}_2\text{O}$ )등으로 가열처리하면 색조를 변화시킬 수 있다. 이와같이 하여 얻어지는 필안료를 상기 처리제 및 처리 방법등에 의해서 그 색조를 임의로 조절할 수 있으며, 예를 들면 청색, 녹색기가 있는 청색, 황색, 자색, 적자색, 적자색, 올리브색, 금색등으로 조색할 수 있고, 또한 그 표면은 우수한 반짝임을 나타낸다.

필안료의 배합량은 비히클성분(기체수지와 경화제와의 합계고형분) 100중량부당 0.1-30중량부, 특히 5-20중량부가 바람직하다.

필안료를 비히클 성분중에 배합(분산)시키는 방법은 특별히 제한은 받지 아니하나 피복된 2산화티타늄을 파괴시키지 않기 위하여 강분산을 피하는 것이 바람직하고 통상의 디스머 교반기에 의해서 용이하게 분산시킬 수 있다.



필안료와 비히클 성분을 주성분으로하는 필안료 함유도료로는 이 양성분에 더하여 필요에 따라 통상의 메탈릭 안료, 제질안료, 도료용 각종 첨가제등을 목적으로 하는 우수한 의장성이 손상되지 않을 정도로 배합시킬 수 있다.

이상 기술한 필안료 함유도료는 예를들면 5-40 $\mu$  정도의 경화막 두께가 되도록 스프레이 도장등에 의해서 도장할 수 있다.

또 상기 필안료 함유도료를 중복도장할 경우 그 하지가 되는 착색도료로는 경화후의 두께 30 $\mu$ 의 도막에있어서 파장 400-700nm의 광선투과율의 평균치가 5%이하의 도막을 형성시킬 수 있는 액상도료를 사용하는 것이 소망스럽다.

본 명세서에 있어서의 "광선투과율"은 도료를 유리판에 소정경화도막이 되도록 도장하고, 경화시키고 나서 60-70t의 온수에 침지시키고 이 도막을 박리시켜 건조한다. 이어서 이 도막을 시료로서 자기분광광도계(히다찌제이사구조제, EPS-3T형)을사용하여40-700nm의 파장으로 측정한다. 분광투과율이다. 측정하는파장(400-700nm)에 의해서 차가 있을 때는 최대수치를 기록했다.

또 착색도료에 의한 도막은 그 명도가 만셀배류(V)에 준하여 6이하이면 필안료 함유도료종의 필안료가 갖는 광휘성을 충분히 발휘할 수 있으므로 더욱 바람직하다.

### (iii) 분체도료

전술한 착색도료에 의한 착색도막상에 도포되는 분체도료는 열경화성의 그 자체기지의 분체도료일 수 있고, 원칙적으로 상기의 착색도료에 의한 착색도막을 투시할 수 있는 투명도막을 형성할 수 있는 분체도료이며, 경우에 따라 도막의 투명성이 실질적으로 손상되지 않은 범위에서 착색제를 함유하고 있어도 좋다. 기체수지와 경화제를 주성분으로 하는 것이다. 바람직하기로는 실질적으로 착색제를 함유하지 않는 투명도막을 형성할 수 있는 분체도료인 것이다.

기체수지는 상기 분체도료의 도막형성을 위한 주요성분이며, 예를들면 수산기, 카복실기, 그리시딜기등으로부터 선택되는 1종 또는 그 이상의 가교성 관능기를 갖는 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지, 불소수지, 우레탄수지 및 이들의 변성체(예를들면 그래프트 중합체)등을 들 수 있으나 이들은 단지 예시일 뿐이고, 이들만에 한정되는 것은 아니다. 이 기체수지는 유리전이온도가 일반적으로 50℃, 이상 특히 60-120℃, 인 것이 바람직하고 또 조성 및 분자량등은 목적에 따라서 임의로 선택할 수 있으며 특별히 한정되는 것은 아니다.

경화제는 상기 기체수지를 가별에 의해서 3차원적으로 가교 경화시키기 위한 성분이고, 예를들면 알콕시에티를 에라민, 블록폴리아소시아네이트 화합물, 에폭시 화합물, 이소시아네이트 화합물 및 지방족 2염기산등을 사용할 수 있다.

기체수지와 경화제와의 비율은 기체수지중의 상기 관능기와 경화제중의 관능기와의 몰비가 거의 등몰이 되는 것이 가장 바람직하다.

분체도료에는 또 유동조정제, 자외선 흡수제, 광안정제등의 도료첨가물을 필요에 따라 배합시켜도 지장없다.

한편 착색된 분체도장도막을 소망하는 경우 그 도막의 투명성을 확보하기 위하여 착색제는 분체도료의 막두께 60 $\mu$ (경화도막에 준한다)에 있어서의 40-700nm의 가시광선 투과율의 평균치가 30-90%, 바람직하기로는 50-75%가 되도록 착색제를 배합시키는 것이 중요하다.

이와같은 착색된 분체도료의 사용에 의해서 은폐성이 크고 평활성, 광택감, 선명성이 우수한 투명감이 있는 채도가 높은 종래에는 얻을 수 없었던 의장성이 우수한 마무리 외관을 얻을 수 있다.

착색제로서는 상기 착색도료에 관해서 예시한 것을 사용할 수 있으며 그 색조는 제1상층도의 착색도료와 동일 또는 유사한 것이 의장적으로 보아 바람직하지만 그것에 제한되는 것은 아니고 메탈릭 안료를 병용해도 지장없다.

착색제의 배합량은 목적에 따라 임의로 채택할 수 있으나 기체수지와 경화제와의 합계 100중량부(고형분)당 일반적으로 0.3-50중량부, 바람직하기로는 1-35중량부의 범위가 적합하다.

또 분체도료로서의 착색된 분체도료를 사용하는 경우 제1상층도로서의 착색도료는 20 $\mu$ 의 막두께에 있어서 파장이 400-700nm의 가시광선 투과율의 평균치가 5%이하, 바람직하기로는 3%이하의 투명도막을 형성시킬 수 있는 것을 사용하는 것이 소망스럽다.

분체도료는 통상 상기 각 성분을 용융혼련시키고 냉각후에 분쇄함으로써 얻어지고 이들의 공정 및 입경등은 통상의 것과 같으면 좋다.

또 분체도료는 상기 착색도료를 도장하고 가열경화시킴이 없이 이 도막중에 함유되어 있는 수분이나 유기용매의 거의 또는 전체를 제거하기 위하여 상온 또는 100℃이하에서 공기로 건조한 후에 이 착색도료에 의한 미경화의 도막면으로 도장된다. 또는 상기 착색도료에 의한 도막을 예를들면 120-200℃로 가열시켜 경화시킨 후에 분체도료를 도장할 수도 있다. 도장방법은 특별히 제한되지 않으며 정전분무도장, 유동침지법등 임의의 분체도장 방법을 사용할 수 있다.

분체도료의 도장막 두께는 특별히 제한되는 것은 아니지만 일반적으로는 40-200 $\mu$ 의 범위가 적합하고 그중에서도 완성도막의 평활성, 선명성, 광택, 살두께감등을 양호하게 하기 위하여 일반적으로 40-200 $\mu$ , 바람직하기로는 60-120 $\mu$  정도의 살두께로 도장하는 것이 바람직하다.

그리고 도장후 도막의 경화온도 예를들면 120-200℃, 특히 바람직하기로는 120-170℃로 가열하여 도막을 경화시킨다.

이상 기술한 바와같이 본 발명의 방법은 도장공정이 간략화되고 더우기 도막의 마무리 외관이 극히 우수하고, 또한 자원절약, 공해대책상 유리한 도장방법이며, 자동차, 2륜차, 전기제품등의 도장에

널리 이용할수 있다.

아래에 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 또 실시예중 "부" 및 "%"는 "중량부" 및 "중량%"이다.

#### 1. 시료의 조제

공정(i)의 카티온 전착도료:

(A)에폭시계 카티온 전착성 수지의 조제

(1) 비스페놀형 에폭시수지(시바가이기가사제"아랄다이트#670")	930부	
(2) 비스페놀형 에폭시수지(시바가이기가사제"아랄다이트 GY2600")	380부	
(3) 폴리카프로락톤 디올(다이셀사제 "프라크셀 #205")	550부	
(4)디메틸벤질아민 초산염		2.6부
(5)P-노닐페놀부		79
(6)모노에타놀아민의 메틸이소브틸케톤케치민화물	71부	
(7)디에타놀 아민		105부
(8)브틸세로솔브		180부
(9)세로솔브부		525

성분 (1)-(6)을 함께 150℃에서 2시간 반응시킨 후에 성분(7)-(9)을 배합하고, 80-90℃에서 3시간 반응시키고, 구형분 75%의 수지용액을 얻는다. 이 수지의 표면장력은 53dyne/cm이다.

(B) 비이온계 피막형성 수지의 조제

(B-1)의 제조 :

(1) 브틸세로		26부
(2) 80% 폴리에스테르 모노머(다이셀사제 "FM-X")	37.5부	
(3) 스틸렌부		40
(4) 하이드록시에틸메타크릴레이트	25부	
(5) n-브틸메타크릴레이트		5부
(6) AIBN(아조비스이소브티로니트릴)	4부	
(7) 브틸세로솔브		5부
(8) 아조비스디메틸바레로니트릴	0.5부	
(9) 세로솔브부		23

성분 (1)을 130℃로 가열하고 130℃에서 성분 (2)-(6)을 5시간 걸려서 적하시킨 후에 130℃에서 2시간 유지하고 130℃에서 2시간 걸려서 성분(7), (8)을 적하시키고 다시 130℃에서 2시간 유지하고 이어서 성분(9)을 첨가시켜 냉각한다.

이와같이하여 고형분 62%로 수평균 분자량 약 5000 및 표면장력 40dyne/cm의 수지용액을 얻는다.

(B-2)의 제조:

(1) 브틸 세로솔브		26부
(2) 80% 폴리에스테르 모노머(다이셀사제 FM-3X)	87.5부	
(3) 스틸렌부		25
(4) 하이드록시에틸아크릴레이트	5부	
(5) AIBN(아조비스이소브티로니트릴)	4부	
(6) 브틸세로솔브		5부
(7) 아조비스디메틸바레로니트릴	0.5부	
(8) 세로솔브부		23

성분 (1)을 130℃로 가열시키고, 130℃에서 성분(2)-(5)를 5시간 걸려서 적하시킨 후에 130℃로 2시간 유지하고 130℃에서 2시간 걸려서 성분(6), (7)을 적하시키고 다시 130℃에서 2시간 유지하고 이어서 성분(8)을 첨가시켜 냉각한다. 이와같이하여 고형분 62%로 수평균분자량 약 5, 000 및 표면장

력 35dyne/cm의 수지용액을 얻는다.

#### 에말존의 제조

(1) 수지용액 혼합물((A) 및 (B)성분을 다음 제 1표에 나타난 비율로 된 조성수지)고형분으로서 82.6부

(2) 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트의 에틸렌글리콜모노-2-에틸헥실에테르디블록 5.0부

(3) 이소포론 디이소시아네이트의 메틸에틸케톤 케톡심블록 12.4부

(4) 폴리프로피렌글리콜 4000 0.5부

(5) 초산연 1.0부

(6) 10%초산 9.3부

(7) 탈이온수 185.75부

성분 (1)-(4)를 균일하게 혼합시키고, 성분(5)-(6)을 첨가하여 다시 균일하게 혼합시키고 이어서 성분(7)을 첨가하여 교반혼합시켜 불휘발분 32%(120℃-1Hr)의 에말존을 얻는다.

#### 안료 페이스트의 제조

60% 제 4 급 염화에폭시 수지(분산매) 5.73부

티탄 화이트 14.5부

카본 0.54부

체질안료(크레이) 7.0부

규산연 2.3부

디브틸틴옥사이드 2.0부

탈이온수 27.49부

로 된 불휘발분 50%(120℃-1Hr)의 안료 페이스트를 얻는다.

#### 카티온 전착도료의 제조

상기 (A성분) 및 (B성분)을 제1표에 나타난 혼합비(수지중량고형분비)에 준하여 얻어지는 에말존 317.2부 안료 페이스트 59.56부 및 탈이온수 279.64부를 혼합시켜 카티온 전착도료(고형분 20%)를 얻는다.

[표 1]

		(i)-1	(i)-2
(A) 성분		90	85
(B) 성분	B-1	10	
	B-2		15

#### 공정(ii)의 제1상층도장도료

##### (ii)-1 수성 메탈릭 도료

##### 아크릴수지 수분산액(W-1)의 제조

반응용기내에 탈이온수 140부, 30% Newcol 707 SF 2.5부 및 하기 단량체혼합물(1) 1부를 가하고 질 소기류중에서 교반혼합시키고 60℃에서 3% 과황산 암모늄 3부를 첨가한다. 이어서 80℃로 온도를 상승시킨후에 하기의 단량체혼합물(1) 79부, 30% Newcol 707SF 2.5부, 3% 과황산암모늄 4부 및 탈이온수 42부로되는 단량체 유화물을 4시간 걸러서 정량값프를 사용하여 반응용기에 첨가한다. 첨가종료 후 1시간 숙성을 행한다.

또 80℃에서 하기 단량체혼합물(2) 20.5부와 3% 과황산 암모늄수용액 4부를 동시에 1.5시간 걸러서 반응용기에 병렬적하시킨다. 첨가종료후 1시간 숙성시키고 30℃에서 200mesh의 나일론포로 여과시켰다. 이것에다시 탈이온수를 첨가하여 디메틸아미노에탄올로 PH 7.5로 조정하고 평균입경 0.1μ Tg (유리전이온도)46℃의 불휘발분 20%아크릴수지 수분산액 W-1을 얻었다.

단량체 혼합물(1) 55부

메타크릴산 메틸 10부

아크릴산 n-부틸 9부

아크릴산 2-하이드록시에틸	5부	
메타크릴산		1부
단량체 혼합물(2)		
메타크릴산 메틸	5부	
아크릴산 n-부틸	7부	
아크릴산 2-에틸헥실	5부	
메타크릴산 부		3

(주) 30% Newcol 707 SF는 니뽀 뉴가자이사제 계면활성제

아크릴수지 수용액(W-2)의 제조

반응용기에 부틸세로솔브 60부 및 이소부틸알콜 15부를 첨가시켜 질소기류중에서 115℃로 가온시킨다. 115℃에 도달하면 아크릴산 n-부틸 26부, 메타크릴산메틸 47부, 스티렌 10부, 메타크릴산 2-하이드록시에틸 10부, 아크릴산 6부 및 아조이소부티로니트릴 1부의 혼합물을 3시간 걸려서 첨가한다. 첨가종료후 115℃에서 30분간 숙성시키고 아조비스이소부티로니트릴 1부와 부틸세로솔브 115부의 혼합물을 1시간에 걸쳐서 첨가하고 30분간 숙성후에 50℃에서 200에슈나일론포로 여과한다.

얻어진 반응생성물의 산가는 48, 점도 Z<sub>4</sub> (가드너포점도계), 불휘발분, 55%, Tg 45℃였다. 이것을 디메틸아미노 에탄올로 당량중화시키고 다시 탈이온수를 첨가함으로써 50%아크릴수지 수용액을 얻었다.

수성메탈릭 도료

아크릴수지분산액 W-1 275부

아크릴수지분산액 W-2 40부

사이멜 350(미쓰이 도오아쓰 가가꾸사제 메타놀변성아미노수지) 25부

알미페이스트 AW-500B(아사히 가세이 메탈스사제) 20부

부틸세로솔브

20부

탈이온수

253부

를 혼합시키고, 티크솔 K-130B(교오에이사 유시가가꾸 고오교오사제 증점제)를 첨가하고 B형 점도계(로터회전수 6rpm)로 3000CPS로 조정하여 수성메탈릭 도료를 얻었다. 불휘발분 약 19%.

(ii)-2 수성백색도료

아크릴수지수용액 40부

티탄화이트

100부

부틸세로솔브

부

20

를 페블밀에 의해서 5μ 이하까지 분산시키고,

아크릴수지 수분산액 W-1 275부

사이멜 350

부

25

탈이온수

111부

를 첨가하고 전향과 같이 점도를 2500 CPS로 조절하여 수성백색도료를 얻었다. 불휘발분 약 30%.

(ii)-3-5 염료함유도료

제2표에 나타낸 성분 및 배합량에 준하여 통상의 방법에 의해서 혼합, 분산시켜 수성 및 유기용제계의 제1상층도장 도료를 얻는다. 유기용제계로서는 톨루엔과 키실렌과의 등중량 혼합용제를 사용했다. (ii)-3, 4는 유기용제제, (ii)-5는 수성이다.

[표 2]

		(ii)-3	(ii)-4	(ii)-5
기체수지	알마텍스 884-2(*1)	70	70	—
	알마텍스 WP640(*2)	—	—	80
경화제	유반 20SE(*3)	30	30	—
	사이멜 350	—	—	20
염료	발리오솔 레드	0.8	—	—
	사비닐 블루 RS(*5)	—	1.5	—
	레드 2W-LIQ(*6)	—	—	0.8
안료	후지레드 7R 3300E(*7)	8	—	6

배합량은 고형분은 기준으로 함(부)

제 2 표에서

(\*1) 미쓰이 도오아쓰가가꾸(주)제, 상품명

유기용제계 아크릴 수지

(\*2) 위와 같음

수성아크릴 수지

(\*3) 위와 같음

부타놀변성 메타민 수지

(\*4) 오리엔트 가가꾸(주)제, 상품명

(\*5) 산도즈제, 상품명

(\*6) 호도게야 가가꾸(주)제, 상품명

(\*7) 후지새끼소(주), 상품명

(ii)-6 유기용제계 메탈릭 도료

스틸렌 15%, 메틸메타아크릴레이트 15%, 브틸메타아크릴레이트 40%, 2-에틸헥실아크릴레이트 13%, 하이드록시에틸메타아크릴레이트 15% 및 아크릴산 2%를 중합개시제 아조비스 이소보티로니트릴을 사용하여 키시롤중에서 공중합시켜서 가열잔분 50% 용액 산가 80 용액점도 Y(가드너, 25℃)의 아크릴 수지용액을 얻었다. 이 아크릴수지용액을 사용하여 하기 배합으로 메탈릭베이스 코트를 만들었다.

50% AC-1

140부

55% 메라민포름 알데히드 수지(\*1)

50부

알미페이스트-A(\*3)

20부

알미페이스트-B(\*3)

10부

유기계 청색안료(\*4)

2부

(\*1) 미쓰이 도오아쓰 가가꾸(주)제 상품명 유반 28SE.

(\*2) 도오요 알미늄(주)제 상품명 알미페이스트 #4919.

(\*3) 도오요 알미늄(주)제 상품명 알미페이스트 #55-519.

(\*4) 바이엘사제 Palomer Blue B4806.

상기의 각 성분을 혼합, 분산시키고, 이어서 초산에틸 35부, 토루엔 35부, 이소프타놀 10부, 스와졸 1000(마루젠세균(주)제품) 20부로 되는 혼합용제로 점도 14초(포드컵 #4/20℃)로 조제하고 메탈릭베이스코트 1을 조제했다.

(ii) -7 및 8 : 수성착색도료

상기 (ii)-1의 (W-1) 및 (W-2)등을 사용하여 제3표에 나타난 배합에 준하여 혼합분산을 행하여 제조했다.

[표 3]

		(ii)-7	(ii)-8
안료 페이스트	(W-2)	40	40
	티탄화이트 CR82(*1)	150	80
	카본 MA(*2)	0.2	0.1
	마페코 옐로-XLO(*3)		1.5
	세로솔브	20	20
도료 화성분	(W-1)	275	275
	사이멜 350	25	25
	탈이온수	111	111
가시광선 투과율(%)(*4)		2.5	3.0

상기 안료 페이스트의 성분의 혼합물을 페블밀로  $5\mu$  이하가 되도록까지 분산시키고 이것에 도료화의 각성분을 혼합하고 틱졸 K-130B(교에이샤유시가가꾸 고오교오(주)제 상품명 증점제)를 첨가시켜 B형 점도계(로터회전수 6rpm)로 2500 센티포이즈로 조정했다.

제3표에 있어서,

(\*1) 이시하라 상교오(주)제 상품명

(\*2) 미쓰비시가세이고오교오(주) 상품명

(\*3) 도다 고오교오(주)제 상품명

(\*4) 유리판에 도료를 경화도막이  $20\mu$  이 되도록 도장하고, 가열경화시킨 후에 60-70℃의 온수에 침지시켜 도막을 박리시킨다. 이 도막을 건조후에 자기 분광 광도계(EPs-3T형, 히다찌 세이사쿠쇼제)를 사용하여 400-700nm의 파장에서의 분광투과율을 측정했다. 측정파장에 의해서 차가 생길때에는 최대치로 나타냈다.

(ii)-9 및 10: 유기용케게 착색도료

[표 4]

		(ii)-9	(ii)-10
기체수지	알마텍스 884-2(*1)	70	75
경 화 제	유반 20SE(*2)	30	25
안료	후지레드 7R 3300E(*3)	6	
	시마넨 블루-5240K(*4)		5
가시광선 투과율(%)(*5)		0.8	1.0

상기 각 성분을 통상의 방법으로 혼합분산시켰다. 또 기체수지와 경화제와의 혼합량은 고형분량이며, 도장점도의 조정은 로루엔과 키실렌과의 등중량 혼합용제로 행하였다.

제4표에 있어서,

(\*1) 미쓰이 도오아쓰 가가꾸(주)제 상품명

(\*2) 상동

(\*3) 후지새기소(주) 상품명

(\*4) 다이니찌 세이가(주) 상품명

(\*5) 제3표의 (\*4)와 같이 측정했다.

(ii)-11 및 12: Ti-MI0 함유도료(수성)

아크릴수지 수분산액(W-1) 275부

아크릴수지 수용액(W-2) 40부

사이멜 350 25부

필안료(제5표)

브틸세로솔브 20부

탈이온수

253부

을 혼합하여 틱졸 K-130B(교오에이유시 가가꾸 고오교오샤제 증첨제)를 첨가시켜서 B형 점도계(로터 회전수 6rpm)로 3000 CPS로 조정하여 Ti-M10 함유도료(수성)를 얻는다. M-1을 배합한 것을 (ii)-11, M-2는 (ii)-12로 한다.

(W-1) 및 (W-2)는 상기 (ii)-1 기재의 것과 같다.

[표 5]

	M-1	M-2
Ti-M10 조성		
산화철입자		
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 함유율(%)	99.3	99.3
FeO 함유율(%)	0.1	0.1
Mn 함유율(%)	0.6	0.6
2산화 티탄 피복층 함유율(%)	8.2-10.1	8.6-11.3
긴쪽방향 찻수		
5-15 $\mu$ 함유율(wt%)	55.2	55.2
두께( $\mu$ )	0.4-1.0	0.7-1.0
필안료 배합량(부)	13	13

(ii)-13:Ti-M10 함유도료(유기용제계)

50% 아크릴 수지액(\*1) 150부

88% 사이벨 370(\*2) 28부

안료성분(제 5표의 M-1) 10부

디브틸에시드 포스페이트 0.3부

상기의 혼합물을 토루엔 30부, 이소브틸 알콜 20부, 세로솔브 아세테이트 30부 및 브틸세로솔브 20부로되는 혼합용제로 점도 13초(포드컵 No.4/20℃)로 조정했다.

(\*1) 50% 아크릴 수지액

메틸메타크릴레이트 30부, 아필아크릴레이트 50부, 하이드록시에틸아크릴레이트 10부 및 아크릴산 1부를중합개시제  $\alpha$ - $\alpha'$ -아조비스이소부티로니트릴을 사용하여 키실렌/n-브타놀=70/30의 혼합용제중에서 중합시켜서되는 중량평균 분자량 25000, 수지고형분 50%의 아크릴 수지액.

(\*2) 88% 사이벨 370:미쓰이 사이아나미도샤제의 상품명 에톡시기 및 메티롤기의 양자로 되는 메톡시화에틸롤메타민의 1액체를 고형분에 준하여 55% 함유.

(ii)-14:프타로시아닌 판상결정 함유도료(수성)

아크릴수지 수분산액(W-1) 275부

아크릴수지 수용액(W-2) 40부

사이벨 350 25부

프레이크 피그먼트 FA7305 25부

카본 블랙 0.5부

브틸세로솔브 20부

탈이온수 253부

을 혼합시켜 틱졸 K-130B(교오에이샤 유시가가꾸 고오교오샤제 증첨제)를 첨가시켜서 B형 점도계(로터 회전수 6rpm)로 3000 CPS로 조정하여 얻었다. 불휘발분 약 19%.(W-10), (W-2)는 (ii)-10에서 사용한 것과 같은 것임.

(ii)-15:프타로시아닌 판상결정 함유도료(유기용제계)

50% 아크릴 수지액(\*1) 110부

88% 아이멜 370(\*2) 28부

프레이크 피그먼트 FA7305 23부

카본 블랙 0.1부

페릴렌 레드

11부

(파리오겐 레드 L3g20 BASF사제)

브틸애시드 포스페이트

0.3부

(\*1) 및 (\*2)는 상기 (ii)-13과 같다. 상기 혼합물을 토루엔 39부, 이소브틸알콜 20부, 세로솔보 아세테이트 30부 및 브틸세로솔보 20부로 되는 혼합용제로 정도 13초(포드컵 No.4/20℃)로 조정했다.

(ii)-16 : 인편상 그래파이트 입자 함유 유기용제계 도료

50% 아크릴 수지액(\*1)

140부

88% 사이멜 370(\*2)

34부

그래파이트탄

25부

화이트 필마이카(\*3)

5부

디브틸애시드 포스페이트

0.3부

상기 혼합물을 토루엔 30부, 이소브틸알콜 20부, 세로솔보 아세테이트 30부 및 브틸세로솔보 20부로 되는 혼합용제로 정도 13초(포드컵 No.4/20℃)로 조정했다.

(\*1) 및 (\*2)는 상기 (ii)-13과 같다.

(\*3) 브라이트화이트 139X 마알코오포레이슨

(ii)-17 : 인편상 그래파이트 입자 함유도료(수성)

아크릴수지 수분산액(W-1)

275부

아크릴수지 수용액(W-2)

40부

사이멜 350

25부

인편상 그래파이트

20부

(시바가이기에 그래파이트탄 6154)

브틸세로솔보

20부

탈이온수

253부

을 혼합하여 틱졸 K-130B(교오에이샤유시가가꾸 교오교오사제 증점제)를 첨가시켜 B형 점도계(로터 회전수 6rpm)로 3000 CPS로 조정하여 메탈릭 수성도료 (ii)-1을 얻었다. 불휘발분은 약 19%.(W-1), (W-2)는 상기 (ii)-1에서 사용한 것과 같다. 공정(iii)의 분체도료

(iii)-1 : 투명분체도료

프레스크에 메타크릴산메틸 40부, 아크릴산-2-에틸헥실 30부, 메타크릴산그리시딜 30부, 스티렌 10부 및 t-브틸퍼옥사이드(중합개시제) 1부, 올레인산카리비누(계면활성제) 2부를 부어 현탁중합법에 의해서 가열중합을 행하여 얻은 입자상 공중합체(유리전이온도 약 60℃)를 건조했다. 얻어진 공중합체 100부, 데카메틸디카본산 25부, 도면조정제 1를 가열니더를 사용하여 120℃에서 10분간 용융혼련시켰다. 이어서 혼련물을 냉각시킨 후 분쇄기를 사용하여 분쇄하여 입경 20-150 μ 정도의 크레어 분체도료를 얻었다.

(iii)-2 및 3 : 착색투명 분체도료

제6표 기재의 성분을 헨셀믹서로 사전혼합을 행하고 BUSS-코니더로 용융혼련시켰다. 이어서 이것을 냉각한 후 분쇄하여 입경 20-150 μ의 칼라그레어 분체도료를 얻었다.

[표 6]

	(iii)-1	(iii)-2
알마텍스 PD673D(*1)	100	100
티탄화이트 CR93(*2)	5	5
마피코 옐로-XLO(*3)		0.1
도데칸 2산	25	25
TINUVIN 900(*4)	1	1
실리콘계 유전제	0.1	0.1
가시광선 투과율(%)	75	70

제 6 표에서



(<sup>\*</sup>1) 미쓰이 도오아쓰 가가꾸(주)제 상품명

그리시딜기 관능아크릴 수지

(<sup>\*</sup>2) 이시하라상 교오(주) 상품명

(<sup>\*</sup>3) 도다고오교오(주) 상품명

(<sup>\*</sup>4) 시바가이기에 자외선 흡수제

(<sup>\*</sup>5) 신에쓰 가가꾸(주)제

(<sup>\*</sup>6) 측정막 두께를 경화도막에 준하여 60 $\mu$ 으로 변경시킨것 의는 상기 표 4의 (<sup>\*</sup>5)와 같이 측정했다.

#### [11 . 비교예]

인산아연으로 처리된 철물을 카티온 전착도료조내에 공정(i)에서 침지시키고, 그것과 상대전극인 양극을통하여 3분동안 베이킹후에 20 $\mu$ 의 막두께로 되는 전압으로 흘렸다. 도포된 철물을 수세하고 20분동안170<sup>\*</sup>에서 가열하여 전착막을 경화시켰다. 이어서 공정(ii)의 제1상층도장을 전착막에 행하고, 공정(iii)의 제2상층도장으로서 정전 분체도팅법에 의해서 분체도료를 도장하여 경화시에 70-100 $\mu$ 의 두께의 도막을 얻었다.

이 공정에 사용된 도료, 막두께, 건조 또는 베이킹 조건들을 제7표에 나타냈다. 얻어진 도막들의 특성도 제7도에 나타냈다.

[표 7]

		실 시 예																		비 교 예							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	1	2	3	4	5	6	7	
도 장 공 정	(i)전착도장	도료	1	2	1	2	1					2							종 래 형 (*1)								
	막두께	20μ																		20μ							
	가열	170℃, 20min.																		170℃, 20min.							
	도료	1	2	17	3	4	5	6	7	8	9		10		14	15	16	1	3	6	7	9	14	16			
	막두께(μ)	15	35	30					25					20			15	30			25	20					
	가열	80℃, 5min.				100℃, 20min						80℃, 5min.						100℃, 20min.				80℃, 5min.					
	도료								3	5	11			12	13				3	11							
	막두께(μ)								30		15								30	15							
	가열								100℃, 20min.		80℃, 5min.								100℃, 20min.	80℃, 5min.							
	(iii)제2상층	도료	1										2														
	도 경	막두께(μ)	90							80			90														
		가열	150℃, 30min.																								
시 험 결 과	전착도막의 광택보지율(*2)	99	98	98	99	98	99	98	98	97	99	98	99	99	99	98	98	98	99	30	30	30	30	30	30	30	
	촉진폭로후의 부착성(*3)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	×	×	×	×	×	×	×	
	촉진폭로후의 외관(*4)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	×	×	×	×	×	×	×		
	색변질(*5)	(*5)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	완성외관(*6)	(*6)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	광택성	(*7)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	

표 7 에서,

(<sup>\*</sup>1) 종래형 전착도료 : 상기 성분(i)의 카티온 전착도료에 있어서 (A) 성분만으로 (B) 성분을 배합하지 않고 제조한 카티온 전착도료이며, 상기 (i)-1과 같이 도장하고 가열경화시켰다.

(<sup>\*</sup>2) 전착도막의 광택보지율은 이 전착도료를 상기와 같이 도장하고 가열경화하고 가열경화시킨 도판을 선샤인 웨저 오미터(광량은 1100KJoule/m<sup>2</sup>·hr)로 40시간 촉진폭로시키고, 폭로전과의 광택(60 $^{\circ}$  경면반사율) 변화율(%)을 조사했다. 초기 및 40시간 조사후의 광택측정에는 디지털 광택계GM-260형(발매원 : 무가라미세끼사이기주쓰 갱큐쇼)를 사용했다. 광택보지율은 다음 계산식으로산출되었다.

$$\text{광택보지율} = \frac{40\text{시간 조사후 } 60^{\circ} \text{ 그로스}}{\text{초기 } 60^{\circ} \text{ 그로스}} \times 100(\%)$$

(<sup>\*</sup>3) 상층도장까지 행한 도판을 (<sup>\*</sup>5)와 같이 하여 4000시간 촉진폭로시킨 후에 40 $^{\circ}$ C 온수로 20시간 침지 시켜서 소지에 도달하도록 도막을 크로스컷을 하고, 테이프 박리를 행한다. 전착도면상에서의

박리가 없는 것은 0, 있었든 것은 ×로 나타냄.

(<sup>\*</sup>4) 상기(<sup>\*</sup>3)과 같이 촉진폭로 후의 외관을 목시평가했다.

0 : 이상없음, × : 부풀림이나 벗겨짐을 볼 수 있다.

(<sup>\*</sup>5) 선영성 측정기 JCR1-PGD-166형 cd계(발매원 : 닛뽀새끼사이 겐큐쇼)를 사용했다.

(<sup>\*</sup>6) 광택, 색조(의장성), 두께감, 평활성등에 관해서 눈으로 관찰했다.

0 : 모든 면에서 우수하다.

△ : 종래에 얻어지고 있는 완성이다.

(<sup>\*</sup>7) 목시평가

0 : 양호

△ : 우수치 못함

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

(i) (A) 표면장력이 40-60dyne/cm이고 또한 산으로 중화시킴으로써 음극에 전착가능한 수성욕을 형성시킬 수 있는 에폭시계 카티온 전착성수지 및 (B) 표면장력이 25-45dyne/cm인 비이온계 피막형성수지를, 수지(A) : 수지(B) : 60:40-98 : 2의 범위내의 중량비로 함유하고 또한 수지(A)의 표면장력이 수지(B)의 표면장력보다 큰 복층막 형성용 카티온 전착도료를 도장하고 가열경화 후에 (ii) 제1상층도장으로서 수성 또는 유기용제계의 착색도료를 도장하고, (iii) 제2상층도장으로서 착색되어 있어도 좋은 투명의 도막을 형성시킬 수 있는 분체도료를 도장하는 것을 특징으로 하는 도장방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 에폭시계 카티온 전착성수지(A)가 수평균 분자량이 적어도 380, 에폭시당량이 190-2000의 폴리페놀의 폴리그리시딜에테르인 도장방법.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 에폭시계 카티온 전착성수지(A)가 수평균 분자량이 800-2000, 에폭시당량이400-1000의 폴리페놀의 폴리그리시딜에테르인 도장방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 에폭시계 전착성수지(A)가 45-55dyne/cm의 표면장력을 갖는 도장방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 비이온계 피막형성성 수지(B)가 아크릴계 수지, 폴리에스테르수지, 폴리에스테르변성수지 및 실리콘 변성수지로부터 선택된 도장방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 비이온계 피막형성수지(B)가 28-40dyne/cm의 표면장력을 갖는 도장방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 에폭시계 카티온 전착성수지(A)와 비이온계 피막형성 수지(B)가 서로 불상용성 또는 난상용의 관계에 있는 도장방법.

### 청구항 8

제1항의 방법에 있어서, 복층막 형성용 카티온 전착도료에 있어서의 수지(A)대 수지(B)의 비율이70 : 30-95 : 5의 범위내에 있는 도장방법.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 착색도료가 메탈릭안료 또는 착색안료를 함유하는 수성도료인 도장방법.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 착색도료가 염료를 함유하는 수성 또는 유기용제계 도료인 도장방법.

### 청구항 11

제1항에 있어서, 제1상층도장으로서 메탈릭안료 및/또는 착색안료를 함유하는 착색도료를 도장한 후에 염료를 함유하는 도료를 도장하는 도장방법.

### 청구항 12

제1항에 있어서, 제1상층도장으로서 경화후의 두께 30 $\mu$ 의 도막에 있어서, 파장 400-700nm의 광선투과율의 평균치가 5% 이하의 도막을 형성시킬 수 있는 수성 또는 유기용제계 착색도료를 도장한 후에

필안료(Ti-MIO) 함유 도료를 도장하는 도장방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 필안료 함유도료가 필안료로서  $\alpha$ -산화철 결정을 적어도 80중량% 함유하는 산화철 입자를 2산화 티탄으로 피복하여 되고, 그 긴폭방향 치수(평균중심입경)이 5-30  $\mu$ , 두께가 긴폭방향의 1/10-1/20이며, 또한 이 필안료가 비이클성분 100중량부(고형분)당 0.1-30중량부 함유되어 되는 수성 또는 수성 용기용제계 도료인 도장방법.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 착색도료가 긴폭방향 치수가 5-50  $\mu$ , 짧은쪽 방향치수가 1-30  $\mu$ 의 프타로시아닌판상 결정과 1  $\mu$  이하의 착색안료 및 마이카로 되는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 착색제로서 함유하는 수성 또는 유기용제계 도료인 도장방법.

#### 청구항 15

제1항에 있어서, 착색도료가 인편상의 그래파이트 입자를 함유하는 수성 또는 유기용제계 도료인 도장방법.

#### 청구항 16

제1항에 있어서, 분체도료가 실질적으로 착색제를 함유하지 않는 투명도막을 형성시킬 수 있는 분체도료인 도장방법.

#### 청구항 17

제1항에 있어서, 전착도면에 제1상층도장으로 20  $\mu$ 의 막두께에 파장이 400-700nm의 가시광선 투과율의 평균치가 5% 이하인 도막을 형성시킬 수 있는 착색도료를 도장하고 이어서 제2상층도장으로 60  $\mu$ 의 막두께에서 파장이 400-700nm의 가시광선 투과율의 평균치가 30-90%인 투명도막을 형성시킬 수 있는 착색제를 함유하는 분체도료를 도장하는 도장방법.

#### 청구항 18

제1항에 방법에 의해서 도장된 도장물.